Avances en Arqueometría 2005

Actas del VI Congreso Ibérico de Arqueometría

Universitat de Girona
del 16 al 19 de noviembre de 2005

VI Congreso Ibérico de Arqueometría

El VI Congreso Ibérico de Arqueometría, auspiciado por la Sociedad Española de Arqueometría se celebró en la Facultat de Lletres de la Universitat de Girona durante los dias 16-19 de noviembre de 2005.

COMITÉ CIENTÍFICO:

Ernestina Badal (Universitat de Valencia)
Josefina Pérez-Arantegui (Universidad de Zaragoza)
Trinitat Pradell (Universitat Politècnica de Catalunya)
Clodoaldo Roldán (Universitat de Valencia)
Salvador Rovira (Museo Arqueológico Nacional)
Nati Salvadó (Universitat Politècnica de Catalunya)
Màrius Vendrell Saz (Universitat de Barcelona)

COMITÉ ORGANIZADOR:

Presidenta: Judit Molera Marimon (GRMT-Dep. Física, UdG)

Grup de recerca de Materials i Termodinàmica. Universitat de Girona
Jordi Farjas Silva
Pere Roura Grabulosa
Joan Josep Suñol Martínez

Institut del Patrimoni Cultural. Universitat de Girona
Josep Bruch Rius
Josep M. Nolla Brufau
Lluís Palahí Grimal
Jordi Sagrera Apadilla
Marc Sureda Jubany
David Vivó Codina

Grup Patrimoni-UB. Universitat de Barcelona
Sarah Boularand
Anna Lluveras Tenorio
Josep Roqué Rossell
Màrius Vendrell Saz

EDITORES: Judit Molera i Marimon
Jordi Farjas i Silva
Pere Roura i Grabulosa
Trinitat Pradell i Cara

COMITÉ CIENTÍFICO: Ernestina Badal (Universitat de Valencia)
Josefina Pérez-Arantegui (Universidad de Zaragoza)
Trinitat Pradell (Universitat Politècnica de Catalunya)
Clodoaldo Roldán (Universitat de Valencia)
Salvador Rovira (Museo Arqueológico Nacional)
Nati Salvadó (Universitat Politècnica de Catalunya)
Màrius Vendrell Saz (Universitat de Barcelona)

© Some Rights Reserved
Esta obra está bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Sin obras derivadas 2.5 España de Creative Commons.

COLABORA: Fundació Privada: Girona, Universitat i Futur

fundació
privada:
Girona,
Universitat
i futur

LAMINA DE LA PORTADA: Gemma Molera i Marimon

DISEÑO Y MAQUETACIÓN: Emma La Salle i Botey

ISBN:

AVANCES EN ARQUEOMETTRÍA 2005



ÍNDICE GENERAL

CONFERENCIAS

1. **PATERNA CENTRO PRODUCTOR DE CERÁMICA DORADA EN LA EDAD MEDIA** a cargo de la Dra. Mercedes Mesquida García (Museu Municipal de Paterna). 7
2. **LA PRODUCCIÓN DE BRONCES EN LA PREHISTORIA** a cargo del Dr. Salvador Rovira (Museo Arqueológico Nacional / Universidad Autónoma de Madrid). 21
3. **NUEVAS APLICACIONES DE LA ANTRACOLOGÍA O DE LA IDENTIFICACIÓN BOTÁNICA DEL CARBÓN Y LA MADERA** a cargo de la Dra. Ernestina Badal (Depto. Prehistoria y Arqueología Universitat de València). 37

CERÁMICA

4. LA CERÁMICA DE BARNIZ NEGRO HELENÍSTICO DEL YACIMIENTO DE LA VISPESA (HUESCA, ESPAÑA). ANÁLISIS DE LAS PASTAS. A. Domínguez, E. Maestro, P. Paracuellos, J. Pérez-Arantegui. 47
5. ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DEL TALLER DE TERRA SIGILLATA DE MONTROIG DEL CAMP (BAIX CAMP, TARRAGONA). M. Madrid i Fernández, J. Buxeda i Garrigós. 59
6. TECNOLOGÍA Y PRODUCCIÓN DE DECORACIONES CERÁMICAS CAMPANIFORMES CON RELLENO DE HUESO EN LA CUENCA MEDIA DEL GUADIANA. C. Odriozola, V. Hurtado. 71
7. DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE COZEDURA DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS: LUMINESCÊNCIA - POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES. G. Cardoso, M.I. Prudencio, A. Zink, M.I. Dias, J.C. Waerenborgh. 81
8. LA TECNOLOGÍA DE LA CERÁMICA MUDÉJAR ENTRE LOS SIGLOS XIV Y XVI: LAS PRODUCCIONES ESMALTADAS DE LAS ZONAS DE TERUEL Y ZARAGOZA. J. Pérez-Arantegui, J.M. Ortega, C. Escriche. 89
9. CARACTERITZACIÓN ARQUEOMÉTRICA DE LOS PRINCIPALES CENTROS PRODUCTORES CATALANES DE CERÁMICA MAYÓLICA DE LOS SIGLOS XVI I XVII. J. Garcia Iñañez, A. Schwedt, M. Madrid i Fernandez, J. Buxeda i Garrigós, J.M. Gurt i Esparraguera. 97
10. ESTUDIO DE LA CERÁMICA DORADA DEL MAS LLORENS DE SALT. J. Molera, T. Pradell, J. Farjas, M. Sureda, X. Alberch, J. Burch. 109

METALES

11. ESTUDIO DE LOS ANÁLISIS DE DETERIORO Y PROPUESTA DE CONSERVACIÓN/RESTAURACIÓN DE OBJETOS DE HIERRO RECUPERADOS DEL FONDO DEL MAR. J. Barrio, A.I. Pardo, M. Arroyo, J. Chamón. 123
12. ANÁLISIS MEDIANTE EDXRF Y ESEM DE LAS ALEACIONES DE ORO DEL TESORO DE CHESTE (S. IV-III A.C.). C. Roldán, J. Ferrero, D. Juanes, Mª.L. de la Bandera. 131
13. EXPERIMENTOS DE FUNDICIÓN DE MINERALES DE HIERRO EN LA CIUDAD-ESTADO CELTIBÉRICA DE SEGEDA (MARA, ZARAGOZA). S. Rovira, F. Burillo. 137
14. ESTUDIO DE COMPOSICIÓN MEDIANTE ED-XRF DE MATERIALES METÁLICOS DEL ASENTAMIENTO PROTOHISTÓRICO DE SANT JAUME MAS D'EN SERRÀ (ALCANAR, MONTSIÀ, TARRAGONA). D. Garcia i Rubert, F. Gracia Alonso, I. Montero Ruiz, I. Moreno Martínez, M.C. Rovira Hortalà. 145
15. ANÁLISIS DE ESCORIAS DE PLOMO DEL POBLADO DE LA EDAD DEL HIERRO DE EL CALVARI EN EL MOLAR (PRIORAT, TARRAGONA). M. Gener, S. Rovira, I. Montero, M. Renzi, N. Rafel, X-L. Armada. ... 153
16. ESCORIAS METALÚRGICAS DEL YACIMIENTO FENICIO DE LA FONTETA (ALICANTE). ESTUDIO PRELIMINAR. M. Renzi, S. Rovira. 163

PIGMENTOS

17. MICROSCOPÍA RAMAN EN DOS CONTEXTOS ARQUEOLÓGICOS DE ÉPOCA ORIENTALIZANTE E IBÉRICA. A. Sánchez Vizcaíno, D. Parras Gujarro, M. Montejo Gámez, N. Ramos Martos. 175
18. ALTERACIÓN DE PINTURAS DORADAS: EL CASO DE SANT BENET DE BAGES. S. Boularand, P. Giráldez, A. Lluveras , M. Vendrell-Saz. 183
19. EL COLOR DE LOS EDIFICIOS CLÁSICOS DE JEREZ DE LA FRONTERA, CÁDIZ. Mª.J. Feliu, A. Villena, F. Salvador, P. Ortega. 189

20. LOS REVESTIMIENTOS Y PINTURAS DEL ESTANQUE DEL PATIO DE LAS DONCELLAS DEL REAL ALCÁZAR DE SEVILLA. Mª.D. Robador, A. Durán, P. Gimana, J.L. Pérez-Rodríguez, Mª.C. Jiménez de Haro, A. Justo. 197
21. ANÁLISIS "IN SITU" DE PINTURAS RUPESTRES LEVANTINAS MEDIANTE EDXRF. C. Roldán, S. Murcia-Mascarós, J. Ferrero, V. Villaverde, R. Martínez, P.M. Guillem. E. López. 203

BIOMATERIALES

22. ESCLEROCIOS DE *CENOCOCCUM GEOPHILUM* Fr. EN YACIMIENTOS PROTOHISTÓRICOS DEL NORDESTE PENINSULAR. N. Alonso, D. López. 213
23. QUANTIFICATION IN CHARCOAL ANALYSIS? YES, BUT NOT ALWAYS. EXAMPLES FROM PROBLEMATIC PORTUGUESE SITES. I. Figueiral. 223
24. EVIDENCIAS DE MATERIAS ORGÁNICAS EN INSTRUMENTOS METÁLICOS DEL CALCOLÍTICO Y EDAD DEL BRONCE ANDALUCES. E. Badal, C. Gutierrez, A. Cabrera, M. Cortés, M.D. Simón, A.I. Pardo, A. Sánchez., M.J. Gómez. 229
25. ANÁLISIS ANTRACOLÓGICO DE LOS NIVELES CALCOLÍTICOS DE LA PARCELA C DE MARROQUÍES BAJOS (JAÉN). Mª.O. Rodríguez-Ariza. 241
26. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA COLORANTE Y AGENTES DE DETERIORO EN LAS PLAQUETAS GRABADAS PALEOLÍTICAS DEL MOLÍ DEL SALT (VIMBODÍ, CONCA DE BARBERÀ). G. Gómez Merino, M.I. Sarró, M. García Díez, M. Vaquero, J. Valverdú i Poch. 251
27. UNA VALORACIÓN DE LA PALEOVEGETACIÓN DEL SURESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA DURANTE LA PREHISTORIA RECIENTE A PARTIR DE APLICACIONES ESTADÍSTICAS EN ANTRACOLOGÍA. Mª.O. Rodríguez-Ariza, J.A. Esquivel. 263
28. DENDROLOGÍA Y ARQUEOLOGÍA: LAS HUELLAS DEL CLIMA Y DE LA EXPLOTACIÓN HUMANA DE LA MADERA. Y. Carrión Marco. 273
29. ANÁLISIS MICROSCÓPICO DE COPROLITOS DE HERBÍVOROS HALLADOS EN EL CONTEXTO ARQUEOLÓGICO. E. Badal. V. Atienza. 283
30. EXPERIMENTACIÓN SOBRE RECOGIDA DE LEÑA EN EL PARQUE FAUNÍSTICO DE LOS PIRINEOS "LACUNIACHA" (HUESCA). UNA APROXIMACIÓN A LA TAFONOMÍA DEL REGISTRO ANTRACOLÓGICO. E. Allué, I. Euba, I. Cáceres, M. Esteban, Mª.J. Pérez. 295
31. ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN QUÍMICA DEL Fe EN MADERA ARQUEOLÓGICA SUBACUATICA TRATADA PREVIAMENTE CON PEG 4000. M.L. Escoda, J.J. Suñol. 305

ÍNDICE DE AUTORES

CONFERENCIAS



PATERNA CENTRO PRODUCTOR DE CERÁMICA DORADA EN LA EDAD MEDIA

PATERNA, LUSTRE POTTERY CENTER IN MIDDLE AGES

Mercedes Mesquida García
Directora del Museu Municipal de Cerámica de Paterna

La técnica del dorado nació en Oriente Medio, seguramente en Irak, a lo largo del siglo IX. Las cerámicas doradas más antiguas, conocidas hasta la fecha, son las encontradas en las excavaciones de Samarra (Iraq), las cuales, junto con los azulejos del mihrab de la mezquita de Sidi Uqba en Kairouan (Túnez), han sido datados como pertenecientes a este siglo. Los alfareros de Samarra o de Bagdad comenzaron a aplicar nuevas técnicas, tales como un nuevo recubrimiento vidriado, el empleo del óxido de cobalto en la decoración y la aplicación del reflejo metálico en dorado.

El primero de estos descubrimientos consiste en aplicar a la cerámica ya cocida un esmalte estannífero que recubre las piezas con una capa blanca que no deja ver el color de los barros, preparándola así para recibir la decoración que resaltará sobre este fondo blanco.

El segundo hallazgo fue la aplicación del óxido de cobalto para obtener azules, lo que tuvo gran éxito en la decoración de las cerámicas al resaltar sobre el blanco que las recubría. Esta técnica se expandirá desde China hasta Europa y perdurará a través de los tiempos dando cerámicas tan bellas como las del período Ming, o las de Málaga, Paterna, Izmir y Delft.

La tercera conquista fue la aplicación del reflejo metálico dorado a la cerámica, imitando las vajillas de oro. Anteriormente, éste ya se empleaba para decorar vidrios.

Algunos autores piensan que las primeras cerámicas iraquíes no debieron ser fabricadas en la misma Samarra, capital efímera del califato abbasí entre los años 836 y 892, pues en las excavaciones realizadas no se encontraron hornos, sino que su fabricación se haría en Bagdad o en Basora; de allí provendrían también los azulejos de la mezquita de Kairouan, en Túnez.

Pero otros autores piensan que la cerámica dorada nació en Fustat (Egipto) donde ya se aplicaba la técnica del dorado a la decoración del vidrio desde el siglo VIII. En las excavaciones de Qasr al-Ashiq se han encontrado cerámicas doradas, pero son también de la segunda mitad del siglo IX, como las de Samarra y Kairouan. En fin, otros autores prefieren pensar que la técnica del dorado pudo iniciarse en Irán, pues se han encontrado cerámicas doradas en las excavaciones de Nisapur, Raqqa, Samarcanda y Rayy.

Desde Oriente Medio, las cerámicas decoradas en dorado fueron importadas a España (al-Ándalus) como objetos de lujo desde muy temprano: por ahora, los fragmentos más antiguos que conocemos están fechados en la segunda mitad del siglo X; fueron encontrados en las excavaciones del palacio de Madinat al-Zahra en Córdoba. En algunos de estos fragmentos, los espacios dejados por la figura principal van rellenos de puntos delimitados por una línea fina que perfila el conjunto, técnica que encontramos aplicada en varias de las cerámicas fabricadas en Paterna.

Documentalmente, la fecha de la primera referencia que tenemos sobre la presencia de esta cerámica dorada en la España musulmana es algo posterior a la obtenida en las excavaciones. En un manuscrito de Toledo, escrito en árabe encontramos un formulario de actas notariales con instrucciones para redactar escrituras de "*Depósito de cerámica (para su venta)*". Abu Yafar Ahmad ben Muhammad ben Mugit, su autor, dice que a mediados del siglo XI se vendía cerámica dorada en la ciudad de Toledo, pero sin especificar de donde procedía ésta. En otro manuscrito datado en 1154, el geógrafo Abu Muhammad al-Idrisi afirma que en Calatayud se fabricaba cerámica dorada que se exportaba a lejanos países. La tercera noticia documental que tenemos de la fabricación de cerámica dorada en al-Andalus es de Ibn Said al-Magribi (1213-1286) que dice *"…se fabrica en Murcia, Málaga y Almería un vidrio de calidad y una cerámica vidriada dorada".*

Las excavaciones realizadas en varias ciudades españolas confirman estas noticias. Se han hallado cerámicas doradas datadas del siglo XII en Málaga, Murcia, Almería, Valencia y Mallorca. También se han hallado en Italia, donde varios de los *bacini* que decoran las iglesias de San Apollinare Nuovo de Rávena, Sant'Andrea y San Silvestro de Pisa son de procedencia española, fechados en el siglo XII. Lo mismo ocurre con los *bacini* de las iglesias de Areia (Argólida) y Eremos (Mani), en Grecia y la de Poggio di Tallano, en Córcega.

La técnica de la fabricación de la cerámica dorada pudo ser introducida en la España musulmana por alfareros iraquíes: el judío cordobés Abulnalid ben Xauna que vivió a mediados del siglo XI, dejó escrito que había visto emplear en al-Ándalus el torno oriental por alfareros orientales, el cual era diferente al empleado en nuestras tierras.

Pero algunos autores como Jenkis sugieren que la técnica del dorado se expandió por al-Ándalus desde el Magreb; según esta autora, el alfarero iraquí que fue a Kairouan para fabricar los azulejos de su mezquita estableció un taller que extendió la técnica del reflejo dorado por el norte de África y por España. En efecto, se ha encontrado cerámica dorada en Bugía, desde donde pasaría a Málaga donde reinaba la misma dinastía: los ziríes.

En cambio, Bahgat y Massoul sugieren que la cerámica dorada llegó a España de la mano de alfareros egipcios que emigrarían tras la caída del Califato Fatimí, en 1171. En efecto, tanto las cerámicas murcianas como las mallorquinas y malagueñas y también las paterneras emplean motivos semejantes, muy parecidos a los de la cerámica fatimí: fondos punteados, en reserva, epigráficos, esgrafiados, etc. Confirmaría esta teoría el hecho de que en Egipto, con la nueva dinastía de los Ayubies, decayó la fabricación de cerámica dorada, lo que podría explicarse si los alfareros se habían marchado a otros lugares del Mediterrá-neo Occidental.

En Paterna, la fabricación del reflejo dorado parece comenzar a finales del siglo XII o a comienzos del siglo XIII, coincidiendo con su fabricación en Murcia, Almería y Málaga. No olvidemos que al-Mamun de Toledo conquistó Valencia y Córdoba y las retuvo entre 1043 y 1075, lo que facilitaría el contacto de los alfareros de Paterna, Málaga y Toledo.

Los alfareros de Paterna asimilan rápidamente las nuevas tecnologías y se ponen a fabricar en cantidades industriales, cerámicas esmaltadas recubiertas de barniz con estaño, el cual forma una capa opaca que enmascara totalmente el color del barro; las superficies resultantes, de un blanco nacarado en Paterna, serán pintadas con azules y dorados (óxidos de cobalto, plata y cobre) o solamente con dorados, dando nuevo vigor a las técnicas procedentes de Oriente Medio y Egipto.

A partir de este momento y hasta el siglo XVII, se fabricará en Paterna cerámica dorada de muy alta calidad que rivalizará en los mercados internacionales con los productos de otros lugares, como por ejemplo, Manises o Quart. Las formas y decoraciones de esta cerámica evolucionarán a través de los siglos según lo vayan haciendo las sociedades a las que va dirigida, desde formas y decoraciones totalmente musulmanas al comienzo de esta producción, a otras donde se mezclan elementos musulmanes con cristianos del románico, pasando luego a formas góticas y renacentistas más afines a una sociedad cada vez más cristianizada pero que sigue siendo gran admiradora de la cultura musulmana y de sus productos.

En Paterna, los talleres alfareros se agrupaban en dos barrios; el primero de ellos, ***les Oleries Xiques o Menors*** estaba situado al Sur del pueblo, fuera del recinto amurallado pero muy cerca de las murallas; ocupaba una de las terrazas aluviales del río Turia lo que le proporcionaba agua y abundante arcilla**.** El segundo barrio, ***les Oleries Majors,*** estaba situado al Oeste del pueblo, algo alejado de él y como el primero, disponiendo de abundante agua y arcilla.

A lo largo de los veintitrés años de excavaciones que llevo realizando en Paterna, al frente del Servicio de Arqueología del Ayuntamiento, hemos descubierto alfarerías y hornos, balsas de decantación del barro y canteras de arcilla, instrumentos de trabajo y técnicas empleadas por los alfareros, y sobre todo, una ingente cantidad de cerámica (depositada en el Museo Municipal de Cerámica de Paterna) que nos permite conocer y estudiar la cerámica fabricada en Paterna, la evolución de sus formas y decoraciones a lo largo del tiempo, así como las innovaciones tecnológicas introducidas por los alfareros de Paterna[1].



Fig. 1. Alfarería del s.XIV.

1. Hasta la fecha, llevamos excavadas 34 alfarerías,24 grandes hornos y 28 pequeños hornos de cerámica dorada.

Los edificios de las alfarerías eran de planta rectangular. Estaban construidos con paredes encofradas sobre cimientos de piedra o bien, si se construía la alfarería ocupando el lugar de otra anterior, se empleaban los restos como cimientos de la nueva edificación. El suelo se aplanaba con una capa de pequeños guijarros y cerámica picada, por encima de la cual se echaba una capa de yeso y cal. Grandes puertas daban paso desde el patio o desde el exterior.

En el interior de las alfarerías, el espacio se distribuía en diferentes zonas de trabajo, entre las que podemos destacar la ocupada por los tornos, la de manipulación y conservación de la arcilla o las zonas donde se colocaban las cerámicas en el último estadio de secado para evitar que se agrietaran, se guardaban los útiles de trabajo o se almacenaban las cerámicas ya cocidas, listas para su transporte.

Los tornos se colocaban junto a los lados mayores de las naves, apoyados en la pared. En algunas alfarerías hemos hallado hasta cinco tornos, lo que nos indica una enorme producción. En el siglo XIII estaban semienterrados, dentro de hoyos excavados en el suelo de la alfarería. En el centro llevaban un orificio troncocónico, en el fondo del cual se colocaba una piedra o un fragmento de ladrillo con un orificio central donde se apoyaba el eje del torno.



Fig. 2. Base de torno.

Hacia mediados del siglo XIV cambia la forma de colocar los tornos. Ahora están enteramente enterrados en el suelo, en hoyos en forma de cilindro, con un orificio central donde se colocaba un mortero con una piedra horadada en su interior que sostenía el eje del torno. Los hoyos de torno tenían una profundidad de 0,80 m. lo que permitía al alfarero estar metido en ellos hasta la cintura, sentado al borde de la fosa, pudiendo así colocar las cerámicas que iba haciendo delante de él, en el suelo de la alfarería. A menudo se excavaba una gran fosa y luego se dividía ésta con muretes de ladrillos trabados con arcilla para separar los espacios correspondientes a cada torno.

A lo largo del siglo XV cambia de nuevo la forma de colocar los tornos. Ahora son completamente aéreos, enterrando solamente la base del torno, formada por un mortero con una piedra horadada en su interior.

Junto a los tornos se colocaba una balseta rectangular, también excavada en el suelo, donde se guardaba la arcilla ya preparada, lista para ser empleada por los alfareros en el torno. Algunas de estas balsetas contaban con un sistema muy práctico para hacer perder a la arcilla los restos de agua que pudiera tener en demasía: consistía en tener el fondo inclinado, colocando en el centro una losa vertical, lo que permitía a la arcilla colocada en la parte menos profunda de la balseta escupir el agua sobrante que se acumulaba en la parte más profunda.

En el exterior, las alfarerías disponían de un patio abierto donde se realizaban las labores que requerían un gran espacio: picado, decantado y remojo de las arcillas o la cocción de las cerámicas. El patio se utilizaba, además, para un primer secado de las cerámicas recién hechas. En los documentos medievales se halla citado este espacio vital para las alfarerías como *"un pati de obradors…."* [2].

La trituración de la arcilla se hacía con rodillos y mazos en una parte del patio reservada para ello**.** El mismo lugar se empleaba también para pisar la arcilla, una vez estuviera suficientemente remojada, pisándola regularmente hasta darle la plasticidad deseada.

El remojo y decantado de las arcillas se hacía en grandes balsas situadas en uno de los laterales del patio. Estas balsas se excavaban en el suelo virgen y eran de diferentes dimensiones según la función a la que estaban destinadas: las que servían para el lavado y decantación de las arcillas eran de gran capacidad; también lo eran las que se empleaban para su remojo. Otras más pequeñas se usaban para amasar y mezclar los barros.

La arcilla empleada por los alfareros era extraída excavando hoyos alrededor de las alfarerías, siguiendo las vetas arcillosas del terreno. Una vez extraída la arcilla, el hueco resultante se rellenaba

2. OSMA, G., 1908.

con cerámicas defectuosas y se tapaba con tierra. De ahí la enorme cantidad de cerámicas que hemos conseguido en nuestras excavaciones.

La zona de los hornos se hallaba situada en el patio en el lado opuesto al de la balsa de barro. Las alfarerías disponían de un *gran horno* que se empleaba para la primera cocción de las cerámicas (los bizcochos), así como para la segunda cocción de éstas, una vez recubiertas de una capa de esmalte a base de estaño y plomo y pintadas las decoraciones en azul de cobalto. Cerca de este gran horno, se disponían uno o más *hornitos* donde se cocían las cerámicas por tercera vez con las decoraciones doradas o de reflejo metálico.

Los grandes hornos estaban excavados en el suelo. Se construían con adobes crudos trabados con arcilla semilíquida. En el interior, las paredes se revocaban con una gruesa capa de arcilla aplicada con las manos, dejando huellas de los dedos. En el fondo tenían dos zonas a diferente nivel, separadas por un escalón: la superior o mesa era donde se colocaban las cerámicas a cocer; la segunda, a mayor profundidad, era la caldera donde estaba el fuego. Tanto el suelo de la mesa como el de la caldera, así como el escalón que las separaba, estaban hechos con una gruesa capa de arcilla directamente colocada sobre el suelo virgen donde estaban excavados. Por encima de la mesa se construía la parrilla y una segunda zona de cocción, el laboratorio.

La entrada a la parte inferior del horno se hacía por una puerta situada en la pared de la caldera; debajo de ella se practicaban una serie de huecos en la pared para facilitar el descenso. A la cámara superior se tenía acceso por una gran puerta en el lateral. Estos grandes hornos variaban de tamaño: entre cuatro y doce metros de longitud por dos y hasta cinco metros de ancho. La cámara inferior podía tener hasta tres metros de altura.

Los hornos utilizados para cocer el dorado eran muy pequeños. Los documentos medievales hablan de: *"fornet de coure dourat"* [3]. A diferencia de los grandes hornos, se construían encima del suelo, sobre una plataforma de arcilla colocada entre tres paredes que estaban construidas con grandes piedras sin desbastar, trabadas con argamasa. Eran de forma elíptica, con una larga entrada o túnel de acceso. Sus dimensiones oscilaban entre 1,70 y 2,20 m. de longitud por 0,35 m. hasta 0,62 m. de anchura. No encontramos ninguno completo: solamente quedaba de ellos una altura máxima de 0,50 m. pues, al estar construidos sobre una plataforma de arcilla, eran destruidos al nivelar el terreno para una nueva edificación. Podemos deducir su forma al haber encontrado algunas cerámicas que formarías parte de los mismos, tal y como los hemos visto en Japón. Estas construcciones debían ser muy frágiles y estarían preservadas de la lluvia y del sol por techados soportados con vigas rectangulares de madera (encontramos el hueco de una de ellas).

Las alfarerías disponían de hasta tres hornos para cocer el dorado, lo que nos indica una producción abundante, pues si bien la capacidad de estos hornos era pequeña, (aproximadamente 1/2 m. cúbico) debemos recordar que las cerámicas con decoración dorada son también piezas pequeñas, salvo raras excepciones. Durante la cocción debieron haber numerosos accidentes pues hemos encontrado una gran colección en las que apenas empezaba a cocerse el dorado, lo cual significa que el horno se derrumbó durante el proceso de cocción.



Fig. 3. Hornito de cocer el dorado. Parte inferior.

3. GIMENO, M.J., 1995



Fig. 4. Hornito de cocer el dorado. Parte superior.



Fig. 5. Hornito de cocer el dorado en Japón.



Fig. 6. Gran horno de cerámica.

La mayor parte de las cerámicas que se decoraban en dorado eran, sobre todo, piezas dedicadas al servicio de mesa, pero también se producían otras para el aseo personal o para la iluminación, aunque en menor cantidad.

Las vajillas para el servicio de mesa estaban formadas por:

- escudillas que servían para contener alimentos líquidos tales como sopas, guisados, gachas, etc.: "*per a servir brous o cuynes"* dicen los documentos medievales. Su diámetro oscila entre 120 y 150 mm. Hasta el siglo XV llevan un pie torneado (salvo raras excepciones); a partir de esa fecha, alternan este pie con bases cóncavas y desaparecen definitivamente en el siglo XVI. Las escudillas llevaban pequeñas agarraderas a manera de asas ("*orelles*") a partir del siglo XV.
- los cuencos eran más grandes que las escudillas; podían llegar a medir entre 220 y 225 mm de diámetro, y al igual que éstas, llevan un pie torneado hasta el siglo XV, pasando luego a tener una base cóncava. Su forma es semiesférica. Servían para servir a la mesa los guisos, ensaladas, frutas, etc. o bien para comer colectivamente. En el siglo XIII podían estar decorados con pequeñas asas que abrazaban el borde del recipiente. En la segunda mitad del siglo XVI/siglo XVII llevan el borde vuelto formando un ala redondeada.
- las servidoras eran una variante de los recipientes anteriores, pero en vez de ser casquetes esféricos, llevaban una carena que rompe en ángulo la continuidad de la línea. Pueden llegar a tener hasta 350 mm. A partir del siglo XV pierden el pie y la base se hace cóncava.
- los platos eran recipientes más o menos planos, con ancha ala. En el siglo XIII solían llevar un pequeño reborde vertical que desaparece posteriormente. Su diámetro podía variar entre los 80 y 280 mm. Su uso era la presentación de alimentos sin caldo: crudos, asados, cocidos. Hasta el siglo XV llevan el pie torneado; a partir de esa fecha, las bases se hacen cóncavas, pasando a ser planas a partir del siglo XVI.
- las teteras se utilizaban para servir infusiones y disponían de un asa vertical, pitorro y tapadera para mantenerlas calientes. Desaparecen en el siglo XV.

- los jarros son recipientes que se empleaban para contener líquidos, tales como agua, vino, cerveza, y poderlos verter. Para ello llevaban un asa y un pico vertedor para escanciar el líquido con facilidad. Hasta el siglo XV, este pico estaba hecho ejerciendo una presión suave con el dedo desde el reborde de la boca hacia abajo, antes de cocerlo. Pero hacia finales del siglo XV y durante todo el XVI aparece una nueva forma que imita los recipientes metálicos: el pico es una pieza aparte, que se corta y se redondea en forma de media caña, pegándolo al cuerpo del jarro al que se le ha practicado probablemente un orificio (en general más pequeño) en la pared lateral.
- las jarritas servían para contener líquidos como los jarros, pero se bebía directamente en ellas. Para ello tenían ancha boca y dos asas. De tradición musulmana, se irán fabricando cada vez en menor cantidad hasta desaparecer totalmente en el siglo XV.
- las redomas o botellas eran de cuerpo ovoide o globular, cuello muy estrecho y pico vertedor. En los documentos medievales se citan *"setries de terra abtes per tenir oli".* Se fabricaban en diferentes tamaños.
- las copas, recipientes con pie; son citados en los documentos con el nombre de «greals»: *"Dos greals de terra".*
- los vasos tenían forma de cubilete, con pie anular, base estrecha y boca ancha. Sólo aparecen a partir del siglo XV.
- otros pequeños recipientes eran empleados como salseras, especieros y bomboneras para servir alguna salsa, especia o pequeñas grageas y peladillas.

Las cerámicas que se fabricaban para ser empleadas en el aseo personal eran:

- zafas, grandes recipientes hondos con el fondo ligeramente apuntado y ala en el borde. Pueden llegar a medir hasta 45 cm. de diámetro y se emplearían para el aseo personal.
- aguamaniles, de forma troncocónica y paredes altas con un ala, decorados por fuera y por dentro, así como en el fondo. Servirían, entre otros menesteres, para el ritual del lavado de manos. Los documentos medievales los llaman también *"bací": "bací d'argent per a aygua mans, lo fons e la ores daurats ab esmalts". "E com tots foren asseguts portaren la aygua mans al rey".*
- cajitas con tapas, para guardar cosméticos o tabaco. Sólo las conocemos a partir del siglo XVI.

En la casa se utilizaban además:

- perfumeros para quemar esencias: copal, incienso, mirra, etc. De base plana, podían llevar pequeñas patas. En la parte inferior disponían de una puerta para introducir las brasas y echar encima las esencias; en el cuerpo llevaban una serie de calados cortados a cuchillo para dejar salir el humo perfumado. En la parte superior, acabada en cúpula, llevaban un asa horizontal.
- botes para ungüentos o para poner flores.
- lámparas y candiles, piezas muy decoradas que se empleaban para la iluminación. Pueden llegar a medir 500/600 mm de altura. En la parte superior disponían de un platito donde se colocaba un candil o un cirio.
- albahaqueros («alfabeguers») o maceteros, grandes recipientes profusamente decorados donde se colocaban macetas con plantas aromáticas.

La cerámica con decoración dorada se cocía tres veces. La primera vez se cocía solamente la pieza sin ninguna cubierta, dando lo que se denomina *el bizcocho*; la segunda vez, se cocía la misma pieza recubierta con una capa de esmalte de estaño y plomo, sobre la que se había pintado la decoración en azul. Estas dos cocciones se realizaban en los grandes hornos. Por último, se pintaba la decoración dorada (plata y cobre) sobre el esmalte cocido y se volvían a meter en el horno, pero esta vez en los pequeños hornos, donde se cocían por tercera vez. En estos pequeños hornos se hacía subir la temperatura solamente hasta 500/600 grados, lo justo para fijar el pigmento dorado sin llegar a licuar el esmalte.

En el siglo XIII, la cerámica dorada estaba recubierta con un esmalte de color blanco lechoso, de estructura nacarada, en capa suficientemente gruesa para no poder percibir el color de la arcilla. El azul es de color claro, azul cielo, dado en pinceladas que tienen siempre la misma intensidad. El dorado (cuando está bien cocido) presenta tres coloraciones distintas que se pueden encontrar formando parte de la decoración de la misma cerámica: dorado aceitunado pálido; dorado más fuerte, más parecido al oro; y dorado rojo carmesí, que se empleó en algunos recipientes para perfilar los dos anteriores.

El repertorio de motivos no era muy amplio pero estaba empleado con gran arte, mezclando los motivos y combinándolos entre sí con tal maestría que parece hubiera infinidad de temas decorativos. Las decoraciones ocupan tanto el interior como el exterior del recipiente.

En las formas abiertas el interior va totalmente decorado, combinando los colores azul, dorado y blanco. En las formas cerradas es el exterior el que se decora. Los elementos decorativos más empleados provienen, sobre todo, del mundo vegetal: son representaciones del *Om o Árbol de la Vida* en forma de *hojas con nervaduras, hojas de palma,* o en forma de *piñas* rellenas de dameros, arabescos y hojas imbricadas; otros elementos vegetales empleados son *tallos* con tres, cinco o siete hojas,

flores como margaritas y tulipanes u otras de pétalos imbricados, como las rosas. Los elementos zoomorfos son más escasos: *gacelas*, *peces* y *pavos reales*. Los antropomorfos son a base de personajes enfrentados, con un Árbol de Vida entre ambos, o bien un personaje solo aparentemente sentado, muy a la moda persa. En cuanto a los elementos profilácticos empleados están la *mano de Fátima* y las *llaves del Paraíso*. También se empleaba la epigrafía árabe.









Figs. 7-10. Cerámicas del siglo XIII.

Muy características son las composiciones que ocupan todo el recipiente, las cuales se desarrollan a partir de un círculo o de una estrella central de cuatro, seis u ocho puntas. En otras, el movimiento rotatorio en vívido. Debemos destacar las cerámicas en que el fondo se pinta en azul, dejando la decoración floral en blanco; luego se rellenarán en dorado las flores y se pintarán espirales doradas sobre el azul del fondo.

En el exterior de las formas abiertas la decoración va siempre en dorado, aunque algunos recipientes la combinan con una banda en azul cerca de la boca. La decoración está organizada en bandas concéntricas: unas, más anchas y totalmente rellenas, alternan con otras más finas, delimitando una cenefa central. Los temas más frecuentes de esta cenefa central son las ondas que imitan olas del mar, las espigas, los tallos con hojas y los cordones, aunque algunos recipientes pueden llevar una decoración mucho más sofisticada. En el pie se pinta una margarita de ocho pétalos o unas aspas que giran en sentido contrario a las agujas de un reloj; otras veces, se deja sin decoración alguna.

En las formas cerradas se pinta en el interior una cenefa dorada alrededor de la boca. Pero algunas veces el interior del recipiente está totalmente pintado en dorado con la decoración en reserva, tal y como hemos encontrado en alguna jarrita. En candiles, lámparas y pebeteros la decoración es también externa, con jaculatorias escritas en árabe y elementos mágicos tales como *manos de Fátima y ojos*.

Si contemplamos esta cerámica de Paterna vemos que pertenece al mundo musulmán. En ella descubrimos influencias persas como el relleno por punteado, los animales, los personajes, el emplear el dorado sobre la pintura azul, etc. Pero también la influencia fatimí es grande en ella; basta con echar una mirada sobre las piezas que presentamos para convencerse de ello.

Los comienzos del siglo XIV es una época de recesión económica producida por los conflictos políticos, las malas cosechas y la peste. En Paterna disminuye la producción de la cerámica dorada, se deja de producir las bellas decoraciones que necesitaban muchas horas de trabajo y hacían subir el precio y sólo se fabrican las decoraciones más sencillas, pintándolas de manera rápida, repetitiva, descuidada. Desaparecen los dorados oliváceos y carmines.


12


11


13

Figs. 11-13. Cerámicas de la segunda mitad del siglo XIV – comienzos del XV.

Pero a mediados del siglo vuelve la bonanza económica al Reino de Valencia y las alfarerías de Paterna vuelven a dar trabajo a los mejores alfareros y pintores: las piezas de reflejo metálico son solicitadas en todas partes y se paga por ellas lo suficiente para que el alfarero vuelva a recrearse en su trabajo y mime cada pieza que hace: los trazos se afinan y aparecen nuevos motivos decorativos que siguen siendo de inspiración musulmana. Ahora el esmalte es blanco y los azules oscuros.

A comienzos del siglo XV se incorporan nuevos motivos decorativos : religiosos cristianos, con motivos tan conocidos como ángeles, Ave María, Gracia Plena, JHS; damas vestidas con bellos trajes, escudos heráldicos, rosas góticas, etc. Más adelante se incorporan hojas de perejil y de hiedra, medias naranjas, sicomoros, hojas de cardo, etc.


14


15

Figs. 14-15. Cerámicas del siglo XV.

Hacia finales del siglo, los alfareros están cansados de los mismos temas y se lanzan sobre el preciosismo del Plateresco, con decoraciones que imitan solfas, encajes, hojas de hiedra mal hechas, pestañas, etc., o bien reinterpretan los antiguos, como vemos que ocurre con el tema del ángel que pierde el gesto de mal humor, tan típico del gótico, y se les viste con faldas que siguen las nuevas modas femeninas: en vez de caer pegada al cuerpo y luego abrirse, como es típico en las escudillas del XV, se abre desde la cintura y cae redondeada, indicando el uso del miriñaque.

A medida que va entrando el siglo XVI todos los motivos anteriores desaparecen pues la nueva ideología del Renacimiento llegará rápidamente a los alfareros de Paterna gracias al contacto que la sociedad valenciana mantiene con Italia. Un nuevo aire fresco renovará las decoraciones de la cerámica dorada, desapareciendo por completo las últimas reminiscencias musulmanas e introduciendo formas nuevas que imitan las vajillas de plata que comienzan a aparecer en las mesas de los Grandes de España (por ejemplo, los grandes platos *«a gallones»,* o los jarros). Los nuevos motivos animales y vegetales recuerdan la flora y fauna del Nuevo Continente descubierto.

Las cerámicas doradas del siglo XVI tienen barnices muy espesos de color marfileño, con azules claros y dorados también claros, de color amarillo oro. El azul, complemento de la decoración dorada, se pinta solamente alrededor del borde, fondo o pie de escudillas, platos y jarros; o bien en radios que separan la decoración dorada. Ésta, presenta una exuberante decoración vegetal de hojas, palmetas, tallos retorcidos, grandes flores y frutos, etc. que recuerda la flora de los grandes territorios americanos que fascina a los artistas de la Península, quienes la incorporan a su arte a lo largo del siglo XVI. La audacia de los alfareros de Paterna en la aplicación de todos estos motivos llega hasta no respetar el reparto simétrico de ellos en la superficie del recipiente a decorar.

Conforme avanza el siglo XVI las decoraciones más espectaculares y refinadas desaparecen; hay nuevamente como un cansancio, una desgana. Hacia mediados del siglo se ha perdido el aire renovador del Renacimiento y la producción cerámica vuelve a caer en formas bastas y motivos groseros: los compradores, burgueses adinerados, piden recipientes dorados imitadores de las vajillas en oro de la nobleza y los alfareros de Paterna embadurnan las cerámicas con el reflejo metálico dorado sin importar su decoración. Pero

a pesar de ello, algunos recipientes presentan dibujos de gran finura, pues los alfareros no se resignan a renunciar a su arte.

Se incorporan nuevos motivos, como el pájaro con las alas extendidas, volando; las ondas concéntricas en forma de escamas, los racimos de uvas y de óvalos con tallos; los motivos de alas, o de cruces. El dorado es de color rojizo. La decoración de los reversos también ha ido degenerando y todo el afiligranado de la época anterior ha

Figs. 16-20. Cerámicas del último tercio del siglo XV – primero del XVI.


16


17


18


19


20

quedado reducido a unas espirales más o menos grandes y gruesas, aunque siguen conservándose las decoraciones en bandas horizontales. Otras veces, simplemente se pintan dos semicírculos confrontados.

Piezas excepcionales de este final de siglo y primera mitad del XVII son algunos cuencos y escudillas decorados totalmente en dorado y dibujados con trazos sueltos y elegantes que recuerdan los mejores momentos de la cerámica de Paterna. Conforme avanza el siglo XVII aparece una nueva

Figs. 21-25. Cerámicas del siglo XVI.











vajilla decorada con claveles pequeños que se distribuyen por toda la superficie. Estos platos llevan por el reborde una cenefa de pequeñas espirales.

Los comerciantes instalados en Valencia eran los compradores de esta cerámica a los alfareros en Paterna; algunos de ellos exigían que éstos la libraran en el puerto de Valencia, corriendo el embalaje y el transporte hasta el puerto por cuenta y riesgo de los alfareros, quienes la embalaban colocándola dentro de tinajas (*"guerres d'estibar escudelles").* El precio de estas tinajas/contenedores estaba incluido en el precio de las cerámicas a transportar dentro de ellas.

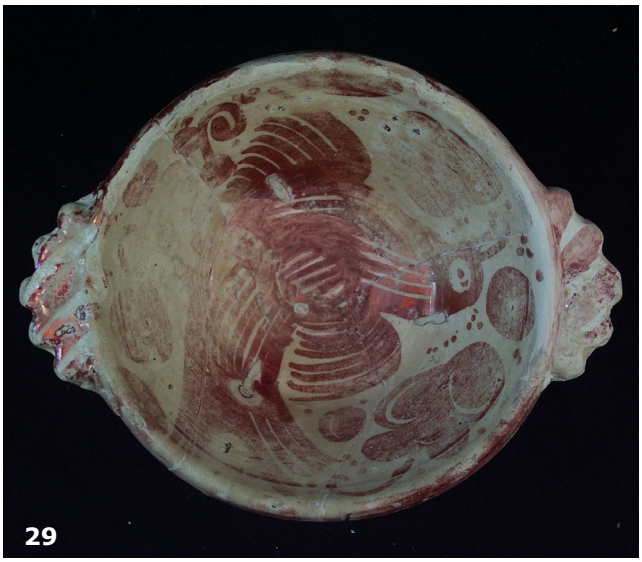
Desde los alfares de Paterna, las cerámicas se trasladaban al puerto de Valencia con barcas de sirga que circulaban por el río Turia[4]. Luego se cargaban en los grandes veleros para ser distribuidas por todos los puertos del Mediterráneo y del Atlántico Norte. En las costas de Valencia y de la Sicilia Occidental se han encontrado algunos de estos pecios con las vajillas de Paterna aún dentro.



Figs. 26-29. Cerámicas de la segunda mitad del siglo XVI-XVII.







4. FERNÁNDEZ IZQUIERDO, A., p. 105. ALMELA, 1957.

BIBLIOGRAFIA

ACIEN ALMANSA, M. 1979. *Los epígrafes en la cerámica dorada nazarí. Ensayo de cronología.* En: Mainake.

AMIGUES, F., MESQUIDA GARCIA, M. 1993. *Les Ateliers et la céramique de Paterna (XIII-XV siècles). C*atalogue d'exposition. Beziers.

BALLARDINI, G. 1992. Obra de Malica e ceramiche di Granada. Granada.

BERTI, G., TONGIORGI, L. 1974. *Il bacini ceramici delle chiese della provincia di Pisa con nuove proposte per la datazione della ceramica spagnola tipo Pula*. En: *Faenza, LX.*

Blake, H. 1981. *The ceramic board from Pula (prov. Cagliari) and the Pula type of Spanish lustreware.* En: II Coloquio Internacional de Cerámica Medieval en el Mediterráneo Occidental. Toledo.

BLAKE, H., HUGHES, M., MANNONI, T., PORCELLA, M.F. 1992. *The earliest valencian lustreware?. The provenance of the pottery from Pula in Sardinia.* En: AA.DD.: Everyday and Exotic Pottery from Europe. Studies in honour of John C. Hurst. Oxford.

CAIGER SMITH, A. 1985. Lustre pottery. Technique, tradition and innovation in Islam and the Western World. Faber and Faber, London.

CARRU, D. 1995. *De l'Orient à la table du Pape. L'importation des céramiques dans la région d'Avignon aux XIV^{e}-XV^{e}siècles*. En: Documents d'Archéologie Vauclussiene, 5.

DAOULATI, A. 1978. *Céramiques andalouses á reflets métalliques découvertes á la Kasbah de Tunis.* En: La céramique médievale en Mediterranée Occidentale. Valbonne.

DAVILLIER, J.CH. 1861. Histoire des faïences hispanomoresques à reflets métalliques. Librairie Arquéologique de Víctor Didron.

DEMIANS D'ARCHIMBAUD, G., THIRIOT, J., VALLAURI, L., FOY, D. 1980. *Céramiques d'Avignon. Les fouilles de L'Hôtel de Brion et leur matériel.* En: Mémoire de l'Académie de Vaucluse, 7ª série, T.I.

ETTINGHAUSEN, R. 1954. *Notes on the lustre ware of Spain. En:* Ars Orientalis, I.

FERNANDEZ IZQUIERDO, A. 1984. Las ánforas romanas de Valentia y su entorno marítimo.

FLORES ESCOBOSA, I. 1987. *Algunos tipos de loza azul y dorada encontrada en la Alhambra.* En: Actas del II Congreso de Arqueología Medieval Española. Madrid.

FLORES ESCOBOSA, I. 1988. Estudio preliminar sobre loza azul y dorada Nazarí de la Alhambra. Cuadernos de Arte y Arqueología. Instituto Hispano-Árabe de Cultura. Madrid.

FROTHINGHAM, A.W. 1951. Lustreware of Spain. The Hispanic Society of America, Nova York.

GENERALITAT VALENCIANA. 1997. *València-Flandes. Ceràmica medieval.* Catàleg de la exposició.

GENERALITAT VALENCIANA. 1997. *València-Nàpols. Les rutes mediterrànies de la ceràmica.* Catàleg de la exposició.

GIMENO ROSELLÓ, M.J. 1995. Las Germanías en Paterna. El tejido artesanal alfarero 1520-1521. Ajuntament de Paterna.

GONZALEZ MARTÍ, M. 1952. Cerámica del Levante Español. 3 Vols. Valencia.

GRUBE, E. 1976. Islamic Pottery of the Eight to the Fiftlenth century in the Kur Collection. Londres.

HURST, J.G. 1977. *Spanisch pottery imported into medieval England.* En: Medieval Arqueology XXI.

HURST, J.G. 1986. *Spanish Pottery imported to medieval Britain.* En: Medieval Arqueology, V.

JENKINS, M. 1978. *Medieval maghribi lusterpainted pottery.* En: Coloquio Internacional de Cerámica celebrado en Valbonne.

KÚHNEL, E. 1934. *Die abbasidischen Luster Fayencen.* En: Ars Islamica I.

KÚHNEL, E. 1931. *Dated Persian Lustred Pottery.* En: Easlern RT, III.

KÚHNEL, E. 1942. *Loza hispanoárabe excavada en Oriente.* En: Al-Andalus.

LÓPEZ, I., MARTÍ, C., MARTÍNEZ, R., MATAMOROS, C. 1994. Hallazgos arqueológicos en el Palau de les Corts. Valencia.

LLUBIÁ, LL.M. 1967 y 1973. Cerámica Medieval Española. Barcelona.

MARÇAIS, G. 1928. Les Faiences á reflets métalliques de la Grande Mosquée de Kairouan. París.

MARTÍNEZ CAVIRÓ, B. 1983. La loza dorada. Madrid.

MARTÍNEZ CAVIRÓ, B. 1991. Cerámica hispanomusulmana. Madrid.

MESQUIDA GARCIA, M. 1989. La cerámica de Paterna al segle XIII. Ajuntament de Paterna.

MESQUIDA GARCIA, M. 1990(a).Candelers i cresols medievals. Ajuntament de Paterna.

MESQUIDA GARCIA, M. 1990(b). *Unas alfarerías mudéjares de los siglos XIII y XIV.* En: Internationale Kolloquium Topferei und Keramik Forschung in Mittelmeergebiet. Hamburgo.

MESQUIDA GARCIA, M. 1991(a). *Paterna: cuatro siglos de cerámica azul y dorada.* En: V Colloque sur la Céramique Médiévale en Méditerranée Occidentale, Rabat 1991. Actas. Rabat 1995, pp. 429-432 y 439-440.

MESQUIDA GARCIA, M. 1991 (b). *Las Alfarerías medievales de Paterna: técnicas de fabricación.* En: V Colloque sur la Céramique Médiévale en Méditerranée Occidentale, Rabat 1991. Actas. Rabat 1995, pp. 325-337.

MESQUIDA GARCIA, M. 1992(a). *La cerámica azul y dorada de Paterna: formas y decoraciones.* En: 1ª jornadas de cerâmica medieval e pós-medieval. Métodos e resultados para o seu estudo. Tondela (Portugal). Actas, pp. 97-107.

MESQUIDA GARCIA, M. 1992 (b)- Candeleros y candiles medievales. Catálogo. Ayuntamiento de Paterna.

MESQUIDA GARCIA, M. 1992 (c). *Un pueblo alfarero medieval: Paterna (Valencia). Estudio etnoarqueológico y documental.* En: Actas 1ª jornadas de cerâmica medieval e pós-medieval. Métodos e resultados para o seu estudo. Tondela (Portugal). Actas, pp. 229-245.

MESQUIDA GARCIA, M. 2001. Las Ollerías de Paterna. Tecnología y producción. Siglos XII y XIII. Volumen I. Ajuntament de Paterna.

MESQUIDA GARCIA, M. 2001. La cerámica dorada. Quinientos años de su producción en Paterna. Ajuntament de Paterna.

MESQUIDA GARCIA, M. 2002. *La céramique à reflets métalliques à Paterna.* En: Le calife, le prince et le potier. Catalogue d'exposition. Lyon.

MESQUIDA GARCIA, M. 2002. *Las alfarerías de Paterna en la Edad Media y Renacimiento.* En: La cerámica de Paterna. Reflejos del Mediterráneo. Catálogo de exposición. Generalitat Valenciana. Valencia.

MOLERA, J., VENDRELL, M. 1991. *Caracterización tecnológica de las cerámicas producidas en el Testar del Molí (Paterna).* En: V Congreso Internacional de Cerámica Medieval del Mediterráneo Occidental. Rabat.

NAVARRO PALAZÓN, J. 1986. *Murcia como centro productor de loza dorada.* En: Actas III CICMMO.

OLIVAR DAYDI, M. 1952. *La ceràmica trescentista a Aragó, Catalunya i València.* En: Monumenta Cataloniae. Vol. VIII.

OSMA, G. 1908. *Los maestros alfareros de Manises, Paterna y Valencia.* En: Textos y documentos valencianos nº II. Madrid.

OSMA, G. 1911. Adicciones a los textos y documentos valencianos nº II. Madrid.

PESEZ, J.M., POISSON, J.M. 1991. *Céramique locale et céramique d'importation sur les sites siciliens, XI-XVI siècles.* En: Actas do IV Congresso International A Cerâmica Medieval no Mediterráneo Occidental. Mértola.

PORCELLA, M.F. 1989. *Il fondo Pula egli affiliati.* En: AA.DD.: La Corona d'Aragona: un patrimonio comune per Italia e Spagna (secc. XIV-XV). Catálogo de la Mostra.

PORCELLA, M.F. 1993. *Il fondo Pula della Pinacoteca Nazionale di Cagliari.* En: AA.DD.: Moriscos. Echi della presenza e della cultura islamica in Sardegna. Catálogo de la Mostra.

LA PRODUCCIÓN DE BRONCES EN LA PREHISTORIA

BRONZE PRODUCTION IN PREHISTORY

Salvador Rovira
Museo Arqueológico Nacional / Universidad Autónoma de Madrid

RESUMEN

La obtención de bronce cobre-estaño en la pre y protohistoria sigue siendo un gran enigma tecnológico en la actualidad. En la literatura se barajan tres hipótesis: la aleación de los metales, la cementación de cobre con casiterita y la co-reducción de minerales de cobre y estaño. Sin embargo, los estudios de laboratorio conducentes a comprobar dichas hipótesis, así como los análisis de escorias de estaño antiguas son excepcionalmente escasos. El presente artículo aporta nuevos datos tras el análisis en el laboratorio de una serie de muestras de escorias y escorificaciones en crisoles y vasijas en las que se han identificados compuestos de cobre y estaño, supuestamente implicadas en la obtención de la aleación cobre-estaño, con una cronología que abarca desde el Bronce Antiguo hasta la Edad del Hierro. La instrumentación empleada ha sido la microscopía electrónica de barrido para el análisis de fases minerales y metálicas mediante microsonda EDX, complementada con la microscopía óptica. A partir de los resultados se propone un modelo sobre la evolución de la tecnología metalúrgica de obtención de bronce en el que se contemplan las tres hipótesis mencionadas al principio.

PALABRAS CLAVE: Tecnología del bronce, escorias, análisis, Prehistoria, Protohistoria.

ABSTRACT

How copper-tin alloy was obtained in pre and protohistory is being nowadays a technological enigma. Three hypothesis have been proposed in the literature:alloying copper and tin metals, cementation of copper with cassiterite and co-smelting copper and tin ores. However, analytical work devoted to check such hypothesis and scientific study of ancient tin slags are exceptionally scarce. After analysis in the laboratory of a set of samples of slags and slaggy material from crucibles in which copper and tin compounds have been identified, supposedly involved in bronze metallurgy, dated of Early Bronze to Iron Age, new data are presented to discussion in this paper. Scanning electron microscope, microanalysis (XRF-ED) and optical micros-copy have been used to determine the composition of mineral and metallic phases in the slags. Taking into account the results, some hypothesis on the evolution of bronze obtaining since Early Bronze to Iron Age are suggested.

KEYWORDS: Bronze technology, slags, analysis, Prehistory, Protohistory.

INTRODUCCIÓN

En una visión excesivamente simplista de la metalurgia se tiende a pensar que hay capítulos como el de la obtención del bronce que ya no plantea grandes problemas a la investigación, que todo resulta más o menos familiar o al menos fácilmente reconocible para el investigador. Nada más lejos, sin embargo, de la realidad.

Quizás alguien se sorprenda cuando afirmo que, por ejemplo, no sabemos con certeza cómo se preparaba esa "aleación reina", tan común, que llamamos bronce al estaño o bronce binario.

La aleación de cobre y estaño, el bronce, que supuso un notable avance tecnológico porque este nuevo metal ofrecía mejores prestaciones mecánicas que el cobre sin alear o que la mayoría de los cobres arsenicales prehistóricos, se puede obtener, supuestamente (el adverbio es importante en términos de historia de la tecnología), de las siguientes formas:

1. Fundiendo en un crisol los metales cobre y estaño en las proporciones convenientes. Esta es la manera actual de fabricar bronce, pero que podría remontarse a los orígenes de la metalurgia cobre-estaño, según discutiremos más adelante.
2. Cementando en un crisol granalla de cobre (cobre metálicos dividido en porciones muy pequeñas) con casiterita (óxido de estaño tal como se presenta en la Naturaleza). Cuando la operación tiene lugar en un ambiente quí-

mico reductor (en presencia de monóxido de carbono suficiente) la casiterita se descompone y entrega el estaño en forma metálica, y este estaño puede ser adsorbido por el cobre si la reacción tiene lugar a una temperatura inferior a la de fundición del sistema cobre-estaño, o se mezclan ambos metales en estado líquido si la temperatura es suficiente, como en el caso 1.

3. Por co-reducción en un horno metalúrgico de una mezcla de minerales de cobre y estaño. Los metales que se van obteniendo a lo largo del proceso se van mezclando según los mecanismos descritos en los casos 1 y 2.

La Arqueometalurgia experimental ha demostrado que estas tres fórmulas para producir bronce son posibles y algunas evidencias arqueológicas estudiadas científicamente indican que alguna de ellas se utilizó en un cierto momento. Así, a comienzos del siglo XX, W. Gowland obtuvo bronce por co-reducción de malaquita y casiterita en una sencilla estructura de fuego abierta, con un rendimiento aceptable (Gowland, 1912), demostrando que la fórmula 3 pudo tener aplicación sin requerir gran despliegue de medios infraestructurales. Más recientemente, los experimentos efectuados por Rostoker y Dvorak (1991) y Herdits *et al.* (1995), entre otros, alcanzaron resultados similares. Unos años antes, Rostoker *et al.* (1983) habían encontrado, tras el estudio de materiales del santuario de Poseidón en Isthmia (Grecia), evidencias suficientes para sugerir que en los talleres metalúrgicos de dicho santuario se preparaba bronce por la técnica de co-reducción de minerales de cobre y estaño, entre los siglos VII y mediados del V AC.

Sin embargo, los estudios científicos de materiales relacionados con la tecnología de obtención del estaño y del bronce son realmente escasísimos y hay muchas preguntas que todavía aguardan la respuesta adecuada.

EL PROBLEMA DEL ESTAÑO

En la literatura podemos encontrar decenas de artículos que tratan cuestiones relativas al estaño, el metal fundamental que aleado con el cobre producirá el bronce. La mayoría de ellos, sin embargo, enfocan el tema desde una perspectiva estrictamente arqueológica y, más específicamente, sobre la cuestión de su procedencia, asunto que siempre interesa muy directamente al arqueólogo por sus implicaciones económicas y sociales. Es de sobra sabido que las mineralizaciones de estaño constituyen un recurso limitado, localizado en ciertas regiones de la geografía del Viejo Mundo y que, curiosamente, las regiones donde emergieron las altas civilizaciones de Oriente próximo y del Mediterráneo oriental no parecen contar con recursos minerales de este precioso metal o las mineralizaciones de estaño que recientemente se están encontrando no parece que fueran explotadas en aquellos tiempos. Aunque nos apartemos por un tiempo de la Península Ibérica, que es la región que nos interesa, puede resultar instructivo para reflexiones posteriores revisar sucintamente el estado de la cuestión de las fuentes de estaño.

En un libro que, a pesar de los años transcurridos, conserva su frescura, R.D. Penhallurick hizo una excelente revisión de los recursos disponibles de estaño en Europa, Asia y África, relacionándolos con las evidencias arqueológicas disponibles en su tiempo (Penhallurick, 1986). Sin pretender entrar en detalles, pero para centrar el tema, existe una inscripción en Lagash del tiempo de Gudea (c. 2143-2124 AC) que menciona un floreciente comercio de productos valiosos de distintas regiones, entre ellos cobre, estaño y lapislázuli de *Meluhha* (Penhallurick, 1986, 21), lugar desconocido que se ha situado sin ninguna seguridad hacia Oriente, quizás en el valle del Indo, donde ya Lamberg-Karlovsky (1967) hablaba de la existencia de lingotes de estaño en Harappa con una cronología de 2500-2000 AC. Afganistán fue otro posible lugar de procedencia del estaño que llegaba a gran parte del Creciente Fértil y del Mediterráneo oriental (Muhly, 1973), una idea que persiste en gran medida hasta la actualidad y que no acaba de poder ser probada por las dificultades para la investigación que derivan de la inestabilidad política y militar de la zona desde hace mucho tiempo. Sin embargo, los recientes trabajos realizados en Asia Central, en Uzbekistán y Tayikistán, están aportando sólidos indicios de una explotación intensiva de minas de casiterita en el entorno de Samarcanda. Las evidencias arqueológicas estudiadas hasta el momento no van más allá de comienzos del II milenio AC, y nos las han dejado mineros de la cultura de Andronovo, que se extendió por amplios territorios de las estepas de la actual Rusia (Cierny y Weisgerber, 2003). Pero estos investigadores esperan encontrar evidencias más antiguas conforme vayan avanzando los trabajos de prospección y excavación de estas zonas mineras. Un dato interesante es que al sur de Samarcanda, rebasada ya la frontera actual de Afganistán, se encuentran importantes minas de lapislázuli, por lo que este país bien podría ser un eslabón de una ruta cuya cabecera fuera el estaño ruso, dando sentido al texto de la inscripción de Lagash antes referido en el que se habla de estaño y lapislázuli.

En el trabajo de Cierny y Weisgerber (2003) no se menciona en ningún momento la existencia de escoriales, ni antiguos ni modernos. Parece evidente que nunca se practicó la metalurgia extrac-

tiva a pie de mina, cosa por otro lado que no sorprende ya que las minas se encuentran a gran altura en las montañas (unos 3.000 m), sin ningún recurso arbóreo proveedor de combustible para las fundiciones (**Fig. 1**). La cuestión que se plantea, pues, es si se comerciaba sólo con la casiterita o si había algún punto intermedio todavía desconocido donde se encontraban las instalaciones metalúrgicas de transformación. ¿Cómo llegaba el estaño a su destino, como mineral o en forma de lingotes de metal? Los textos antiguos no aclaran este extremo por lo que habrá que revisar las evidencias arqueológicas.



Fig. 1. Panorámica del estado actual de las minas de estaño abandonadas de Mushistone (Tajikistán, Rusia), según Cierny y Weisberger (2003, fig. 9).

Los lingotes de estaño más antiguos que se conocen formaban parte del cargamento de barcos que naufragaron durante sus singladuras comerciales por el Mediterráneo oriental. El pecio que mayor interés tiene para nuestro tema es el de Uluburum o Kas, hundido en la costa sur de Anatolia, entre cuya rica carga había numerosos lingotes de estaño de diversas formas. El hallazgo se fechó tentativamente hacia el siglo XIV AC, aunque la discusión en torno a su cronología sigue abierta pues las marcas de los lingotes podrían ser tanto del alfabeto minoico chipriota como del Lineal A o del Lineal B. En cualquier caso, muchos autores no dudan en fecharlos dentro del Bronce Final chipriota (1600-1050 AC), cuando las singladuras comerciales hacia y desde Chipre recorrían todo el Mediterráneo (Kassianidou, 2003, 115). Los análisis de isótopos de plomo publicados recientemente por Dayton (2003: 169) sugieren que el estaño de Uluburum procede de África, de las minas de Kilembe en Uganda, según este autor el mítico "País de Punt" del que hablan los textos egipcios, del que se traían también a Egipto oro, marfil y pigmeos. No sería, por tanto, estaño venido de Oriente sino del corazón de África.

Mi impresión personal es que en torno al problema de la procedencia del estaño que se usó en Oriente próximo y en el Mediterráneo oriental hay mucho ruido y pocas nueces a pesar de los aproximadamente 120 años que dura la discusión. El artículo de Weeks (1999) podría citarse como ejemplo de esa indefinición, a pesar de estar arropado con un buen conjunto de nuevos análisis. Pero lo que me interesa destacar aquí por su interés tecnológico, es que los pocos objetos antiguos de estaño conocidos procedentes de esta gran área geográfica (la mayoría egipcios) no son anteriores al 1600 AC (Penhallurick, 1986, 9), lo que podría interpretarse como que el estaño metálico no se conocía en el Mediterráneo oriental antes de esa fecha y que los suministros necesarios para la fabricación de bronce (aleación que se remonta al IV milenio AC en Anatolia, según Yener, 2000) circularon hasta entonces como mineral (casiterita), y quizás posteriormente, en gran medida, también. Conviene traer a colación la carga de "paquetes" de casiterita de otro naufragio ocurrido frente al Cabo Gelidonya en la Turquía meridional, fechado radiocarbónicamente en 1200±50 AC, y que sirvió a Charles (1978) para lanzar su hipótesis de que el bronce se obtenía por cementación del cobre con casiterita, la fórmula 2 descrita en el apartado anterior.

Sin embargo en un lugar central de Anatolia, región que bien podría haber alumbrado los bronces más antiguos, se descubrió en la década de los ochenta del siglo pasado una importante mina de estaño a la que los orientalistas quizás no han prestado la atención debida. Más aún: cerca de dicha mina situada en Kestel se ha excavado un poblado metalúrgico, Göltepe, con evidencias de producción de estaño fechadas radiocarbónicamente en el IV milenio AC, Bronce Antiguo de la región (Yener *et al.*, 3000, 183). Según estos autores, el estaño se obtenía reduciendo casiterita en pequeñas vasijas o crisoles de fondo plano, con el interior en forma de cuenco, de unos 12 cm de diámetro de boca y unos 5 cm de profundidad. La escoria se machacaba para separar el metal.

Los orientalistas han prestado siempre poca atención al estaño europeo, donde se localizan cuatro grandes criaderos: Erzgebirge, Bretaña, Cornualles y el noroeste de la Península Ibérica, amén de otros varios de menor calado. No hay evidencias directas de la explotación de estos recursos en los inicios de la Edad del Bronce porque las labores intensivas modernas han fagocitado con su avance las posibles minas antiguas; todas son indirectas, y se relacionan con la introducción de la tecnología del bronce utilizando, lógicamente, los recursos propios. Para los primeros bronces de las Islas Británicas se considera la fecha de 2300-2200 cal AC (Needham, 1996, **Fig. 2**) y ahí podría estar el arranque de la explotación del estaño inglés. Los criaderos bretones y del Macizo Central francés comenzarían a explotar-

se más o menos en la misma época que los ingleses. Asimismo, los bronces de la cultura de Únetièe en Europa Central llevarían a fechas similares las tempranas explotaciones del estaño de Bohemia. La Península Ibérica entraría en ese mismo panorama nebuloso con unos primeros bronces fechados en las últimas centurias del III milenio AC.

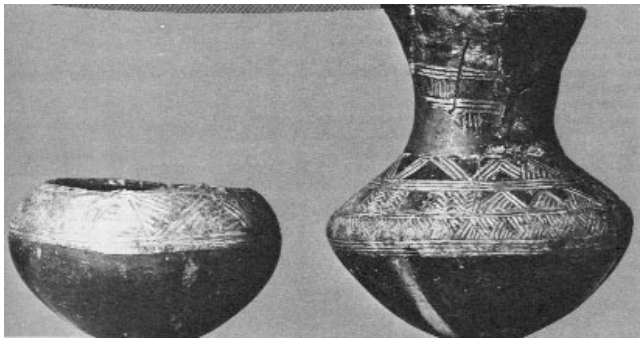


Fig. 2. Vasijas de cerámica del Bronce Final decoradas con láminas de estaño de Hauterive, cantón de Fribourg (Suiza), según Penhallurick (1986, 69).

Solemos suponer que los recursos estanníferos europeos alimentaron la poderosa maquinaria metalúrgica de su Edad del Bronce, pero por ahora las evidencias conservadas de una minería importante del estaño no suelen remontar la época romana, aunque en la última década se están encontrando algunas trincheras en Bretaña que parecen anteriores. También existe una certeza razonable de que, con la expansión del comercio fenicio hasta más allá de las Columnas de Hércules, el estaño del Occidente comenzó a fluir hacia el Mediterráneo oriental. Pero, de nuevo, las evidencias arqueológicas brillan por su ausencia (Merideth, 1998).

Desde el laboratorio se está tratando de dar respuesta al problema de la procedencia del estaño aunque, hay que decirlo, con resultados poco alentadores por ahora. Una línea de la investigación se dirige hacia la caracterización radioisotópica del estaño, pero no parece conducir a lugar alguno debido a que la estabilidad de sus 16 isótopos no produce "huellas dactilares" diferenciables como en el caso del plomo (Begemann *et al.*, 1999; Yi *et al.*, 1999). Otra línea intenta individualizar los distintos depósitos de casiterita por su composición en elementos químicos traza, lo cual parece posible. Pero dicha composición se ve severamente alterada por el proceso metalúrgico de obtención del estaño, por lo cual el metal obtenido ya no conserva la misma proporción de elementos traza que el mineral del que procede y no hay manera de ponerlos en relación (Rapp Jr. *et al.*, 1999).

Vemos, pues, que todo lo que rodea al estaño sigue planteando un mar de problemas sin las adecuadas respuestas.

CUESTIONES DE TECNOLOGÍA

Penhallurick (1986) recogió las escasas evidencias entonces existentes del empleo de estaño metálico en la Prehistoria europea, limitadas todas ellas a las decoraciones de unos pocos vasos cerámicos adornados con diseños geométricos trazados con láminas de estaño, con cronologías de Bronce Final (**Fig. 2**). Más recientemente, Primas (2003, 89) pone al día la nómina de hallazgos con las cuentas de collar y otros ornamentos del sur de Inglaterra y Baviera que trasladarían el uso del estaño a las primeras centurias del II milenio AC, dentro del Bronce Antiguo. Aunque tímidamente, Margarita Primas se muestra partidaria de la hipótesis de que fue el estaño aleado con el cobre la base de la metalurgia de la Edad del Bronce (Primas, 2003, 89).

La obtención de estaño implica un proceso metalúrgico de reducción de la casiterita en hornos de fundición. ¿Dónde están y cómo eran esos hornos? ¿Qué sabemos de subproductos tales como las escorias de obtención de estaño? La respuesta es sencilla y contundente: nada sabemos en relación con los hornos y muy poco sobre las escorias.

Como resultado de una prospección superficial en la región estannífera del suroeste de Inglaterra, Tylecote *et al.* (1989) analizaron una serie de muestras de escorias de estaño, algunas de ellas atribuidas a la Edad del Bronce. Pero, en realidad, no hay ninguna seguridad de que fueran tan antiguas. Más confianza merecen los pequeños fragmentos de escoria de estaño recogidos en el yacimiento de la Bretaña francesa de St. Renan-Kervéatous (Finistère), con una fecha radiocarbónica que sitúa la explotación a finales del Bronce Medio y comienzos de Final (Giot y Lulzac, 1998). Estas escorias, analizadas por Mahé-Le Carlier *et al.* (2001), indican sin ningún género de dudas que provienen de la reducción de casiterita para obtener estaño. El estado de fragmentación fino en el que se encuentran hace pensar a estos autores que eran machacadas para poder extraer las pequeñas bolitas de estaño que contenían, proceder similar al que hemos mencionado en Göltepe. También las escorias de Caerloggas (Cornualles), datadas hacia el 1600 AC, estudiadas por Salter (1997), responden a este tipo de metalurgia.

Una característica común a este grupo de escorias antiguas es la importante pérdida de casiterita, que llega a rondar el 50% en algunos casos, al pasar a formar vidrios silicatados.

Hemos de avanzar hasta la Edad del Hierro para encontrar otro estudio de escorias de estaño, en este caso del castro de Carvalhelhos (concejo de Boticas, Portugal). De allí se analizaron

escorias de estaño que indican que en la Segunda Edad del Hierro se obtenía el metal de la casiterita local (Maia, 1965-68). Es la primera y única evidencia por ahora de la producción de estaño metálico en la Península Ibérica. Pero el estaño había sido utilizado con anterioridad por los artesanos celtibéricos de la Primera Edad del Hierro en los recubrimientos de una fíbula hallada en Almaluez y de varios colgantes de una diadema procedente de Clares, en la provincia de Guadalajara (Rovira *et al.*, 1996).

Finalmente, se deben mencionar los amasijos de pequeñas láminas de estaño recuperados en las excavaciones del pecio griego de Cala Sant Vicent, en Mallorca, fechado en el siglo IV AC, cuya composición ha sido determinada recientemente dentro del programa de análisis del Proyecto de Arqueometalurgia de la P. Ibérica.

NUEVOS DATOS DE LABORATORIO

Ante las grandes lagunas que presenta nuestro conocimiento de la tecnología del bronce, el Proyecto de Arqueometalurgia ha dedicado en los pasados años, por medio del subproyecto BHP2001-0248, "Caracterización tecnológica de la metalurgia del Bronce Final en la Península Ibérica", financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y bajo la dirección de Ignacio Montero, especial atención al estudio analítico de materiales relacionados con la producción de bronce en suelo hispano, añadiendo nuevos datos de gran relevancia a los conseguidos con anterioridad. La **tabla I** resume los materiales estudiados.

Los resultados de los análisis por espectrometría de la fluorescencia de rayos X de una área grande de la superficie de la muestra (XRF-ED) sólo permiten una primera aproximación al problema, suministrando información global cualitativa de los elementos metálicos presentes en las escorias y escorificaciones analizadas, en los que la identificación de estaño junto con cobre es definitoria y ya conduce a una primera clasificación de los materiales. Así se ha comprobado que, desde un primer momento en el Calcolítico campaniforme, la preparación de bronce en la Bauma del Serrat del Pont usaba de vasijas de reducción, pero nada más se puede añadir a ese dato. Esa tecnología sencilla se seguía empleando a finales de la Edad del Hierro, como puede observarse en los materiales de la **tabla I**.

Tabla I. Materiales arqueológicos relacionados con la producción de bronce analizados por el Proyecto de Arqueometalurgia de la P. Ibérica.

MATERIAL	YACIMIENTO	CRONOLOGÍA	TIPO ANÁLISIS
Escorificaciones en vasijas de reducción	Bauma del Serrat del Pont (Tortellà, Girona)	Calcolítico y Bronce Antiguo	XRF-ED
Escorificación en crisol	Minferri (Juneda, Llèida)	Bronce Antiguo	XRF-ED
Escorificación en vasija de reducción	Santa María de M. (Villalba de los A., Valladolid)	Bronce Antiguo	SEM-EDX
Escoria de bronce	Abrigo de la Dehesa (Miño de Medinaceli, Soria)	Bronce Medio	XRF-ED SEM-EDX
Escorificación en vasija de reducción	Monte Aguilar I (Bárden as Reales, Navarra)	Bronce Medio - Tardío	XRF-ED
Escorificaciones en crisoles	Castro de Sacaojos (Santiago de la V., León)	Bronce Final	XRF-ED
Escorificación en crisol	Genó (Aitona, Llèida)	Bronce Final	XRF-ED
Escorificaciones en vasijas de reducción	Peña Negra (Crevillente, Alicante)	Bronce Final	XRF-ED
Escorificación en vasija de reducción y escoria	Ronda (Ronda, Málaga)	Bronce Final	XRF-ED
Escorificaciones en crisoles	Castro de Torroso (Mos, Pontevedra)	Bronce Final - Hierro I	XRF-ED
Escoria de bronce	El Castro (Gusendo de los O., León)	Bronce Final - Hierro I	SEM-EDX
Escorificación en crisol	Las Camas (Villaverde, Madrid)	Bronce Final - Hierro I	XRF-ED SEM-EDX
Escorias de bronce	Carmona (Sevilla)	Hierro I	SEM-EDX
Escorificación en vasija de reducción	Castro de Barahones (Valdegama, Palencia)	Hierro I	XRF-ED
Escorificación en vasija de reducción	Castro de Hinojo (Caserío de Hinojo, León)	Hierro I	XRF-ED
Escorificación en crisol	Ecce Homo (Alcalá de H., Madrid)	Hierro I	XRF-ED
Escorias y escorificaciones en crisoles y vasijas	El Carambolo (Camas, Sevilla)	Hierro I	XRF-ED

(continuación de la Tabla I)

MATERIAL	YACIMIENTO	CRONOLOGÍA	TIPO ANÁLISIS
Escorificación en crisol	El Castillo (Fariza de S., Zamora)	Hierro I	SEM-EDX
Escoria de bronce	La Fonteta (Alicante)	Hierro I	SEM-EDX
Escorificaciones en crisoles	La Mata (Campanario, Badajoz)	Hierro I	SEM-EDX
Escorificaciones en vasijas de reducción	Medellín (Medellín, Badajoz)	Hierro I	XRF-ED
Escoria de bronce	Sant Jaume-Más d'en Serra (Alcanar, Tarragona)	Hierro I	XRF-ED SEM-EDX
Escorias y escorificaciones en vasijas	Illa d'en Reixac (Ullastret, Girona)	Hierro I	XRF-ED
Escorias y escorificaciones en vasijas	Puig de Sant Andreu (Ullastret, Girona)	Hierro I	XRF-ED SEM-EDX
Escorias y escorificaciones en crisoles y vasijas	Campa Torres (Gijón, Asturias)	Hierro II	XRF-ED SEM-EDX
Escorias de bronce	Castrejón de Capote (Higuera la Real, Badajoz)	Hierro II	XRF-ED
Escorificaciones en vasijas y crisoles	Castro de Pedredo (Las Médulas, León)	Hierro II	XRF-ED
Escorificaciones en vasijas de reducción	Corona de Corporales (Truchas, León)	Hierro II	XRF-ED
Escoria de bronce	El Castillo (Camoca, Villaviciosa, Asturias)	Hierro II	XRF-ED
Escorificaciones en crisoles y vasijas	El Castrelín (San Juan de P., León)	Hierro II	XRF-ED
Escorificaciones en crisoles	Soto de Medinilla (Quintanilla de O., Valladolid)	Hierro II	XRF-ED
Escorificación en crisol	Turó del Vent (Castellar del Vallés, Barcelona)	Hierro II	XRF-ED
Escoria de bronce	Piedra de Angeles (Titaguas, Valencia)	Hierro	XRF-ED
Escoria de bronce	Sant Viçens (Andorra)	Romana	XRF-ED

La fluorescencia de rayos X combinada con la microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) permite alcanzar resultados mucho más completos al simultanear la observación de las distintas fases minerales que constituyen la estructura de la escoria con el análisis mediante microsonda de la composición química de dichas fases. Si, además, sumamos la capacidad de análisis de imagen con el microscopio óptico, los resultados son todavía más completos en algunos casos.

La muestra más antigua que se ha podido estudiar por SEM-EDX es la escorificación en un fragmento de crisol procedente de Santa María de Matallana (Villalba de los Alcores, Valladolid), hallada en un contexto arqueológico del Bronce Antiguo (Germán Delibes, com. personal). La parte escorificada de la cerámica en la muestra extraída es muy pequeña, apenas un milímetro cuadrado (**Fig. 3**). En la escoria, no obstante, se aprecia la presencia de pequeñas masas de cobre rodeadas de numerosos cristales aciculares y globulillos de casiterita (de color blanco en la foto de detalle de la **Fig. 4**). No se detecta estaño metálico. La matriz de la escoria (análisis PA10388/1 y /4) es un compuesto alumino-silicatado, con calcio, potasio y algo de hierro, cobre y arsénico, formado por reacción de los minerales con los componentes de la pasta cerámica y las cenizas del carbón empleado para calentar el sistema (**Tabla II**). Obsérvese que la pasta cerámica (análisis PA10388/5) es pobre en calcio, por lo que la presencia de cantidades importantes de este elemento en la escoria sólo puede justificarse por reacción con la ceniza, habitualmente rica en calcio, o por aportes de ganga en el mineral. Otro silicato cuya presencia conviene hacer notar es el formado con estaño y calcio (PA10388/3), cuya composición corresponde al mineral malayaíta ($CaSnSiO_5$), un nesosilicato del grupo de la titanita. La formación de silicatos con cobre y arsénico hace suponer que este elemento ingresó en el sistema como mineral, no como cobre metálico. Por otro lado, las bolitas de cobre presentes en la escoria no contienen cantidades apreciables de arsénico ni de estaño (el límite de detección de la técnica analítica empleada puede establecerse aproximadamente en 0,5%), lo que indica que el cobre no ha aportado estos elementos a la escoria y puede suponerse sin gran margen de error que

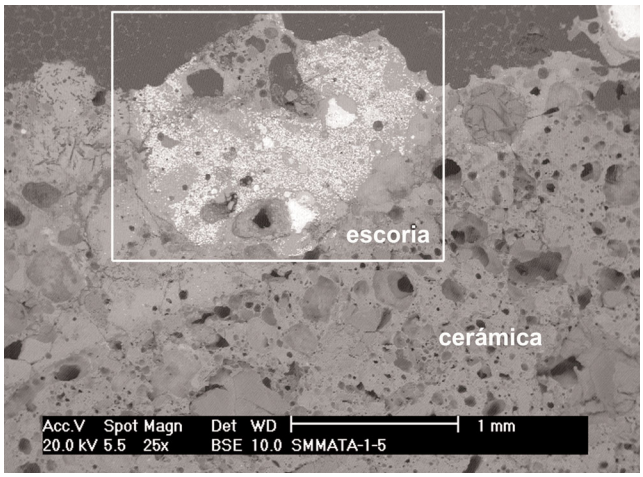


Fig. 3. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la vasija de reducción de Santa María de Matallana (Villalba de los Alcores, Valladolid). El recuadro blanco encierra la escoria propiamente dicha.

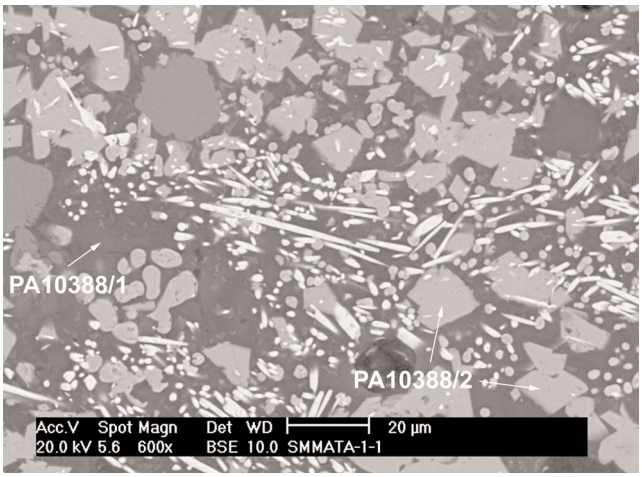


Fig. 4. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la capa escorificada de la vasija de reducción de Santa María de Matallana (Villalba de los Alcores, Valladolid). Detalle en el que muestra la presencia de casiterita globular y acicular (de color blanco). Explicación en el texto.

Tabla II. Análisis SEM-EDX de material escoriáceo y cerámico en el crisol de Santa María de Matallana (% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	FeO	CuO	As_2O	SnO_2
PA10388/1	Matriz escoria	0	11,7	52,1	4,23	12,2	3,09	7,92	6,24	2,43
PA10388/2	Silicato (malayaíta?)	0	0	24,6	0	21,2	0	1,49	0	52,7
PA10388/3	Bolitas grises	0	6,96	34,6	3,33	4,23	1,2	46,1	3,07	0
PA10388/4	Matriz entre bolitas	0	9,24	51	3,27	15,5	3,4	10,7	5,9	0
PA10388/5	Análisis global	3,11	25,1	58,1	2,31	1,29	6,55	0	0	0

se trata de cobre naciente. Finalmente, la proporción de casiterita en la escoria no parece que pueda justificarse pensando en un mineral formado por una asociación natural cobre-arsénico-estaño. Por otro lado, la morfología de los cristales aciculares de casiterita es similar a las denominadas "texturas elongadas" naturales descritas por Taylor (1979, 543), diferente de las características agujas romboédricas producidas por la oxidación en los bronces quemados. Este conjunto de observaciones sugieren que nos hallamos ante un proceso de obtención de bronce por co-reducción de minerales de cobre arsenical y estaño, la fórmula 3 enunciada más arriba, aunque la muestra que hemos podido analizar no resuelve del todo algunas incógnitas. Sabemos por estudios anteriores que el proceso de captación de estaño y arsénico por el cobre en las vasijas de reducción es irregular en las distintas partes de la escoria e incluso llega no producirse (Rovira, 2003 y Rovira y Montero, 2003).

En el Abrigo de la Dehesa (Miño de Medinaceli, Soria) se encontró un pequeño nódulo de escoria de bronce apenas del tamaño de una avellana, atribuido al Bronce Medio (Manuel Rojo, com. personal). La matriz fundida de la escoria es un compuesto alumino-silicatado, con magnesio, calcio, potasio y cantidades variables de hierro, cobre y estaño. No se aprecia estaño metálico ni en forma de óxido. La escoria atrapa numerosas bolitas y granos de cobre y bronce (**Fig. 5**), algunos de los cuales han dado las composiciones semicuantitativas anotadas en la **tabla III**.

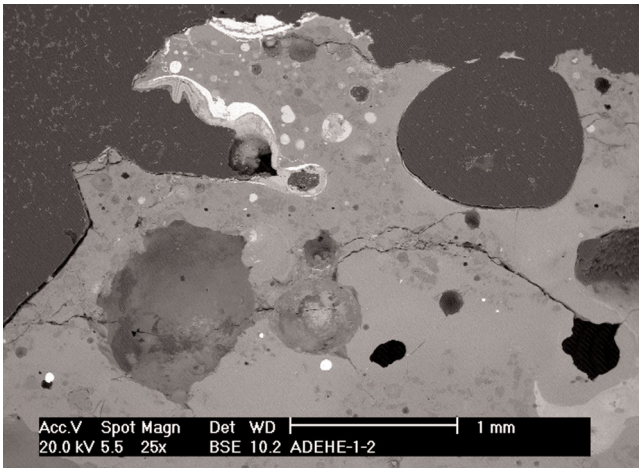


Fig. 5. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la escoria del Abrigo de la Dehesa (Miño de Medinaceli, Soria). Explicación en el texto.

Tabla III. Análisis SEM-EDX de fases metálicas en la escoria del Abrigo de la Dehesa (% en peso, como elementos)

ANÁLISIS	FASE	Fe	Cu	As	Sn	Sb
PA10390/03	Bolita 1	0	87,9	0	8,54	3,51
PA10390/04	Bolita 2	0	82,9	0	12,5	4,59
PA10390/07	Bolita 2	0	83,2	0	12,4	4,33
PA10390/08	Bolita 3	0	97,9	0	0,92	1,19

Tabla IV. Análisis SEM-EDX de tres áreas de la escoria del Abrigo de la Dehesa (% en peso, como óxidos)

MgO	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	TiO_2	CaO	FeO	CuO	SnO_2
2,22	25,9	57,8	1,49	8,16	0,93	0	3,41	0	0
3,46	18,0	59,0	1,34	6,53	1,34	3,0	4,41	0	3,01
2,5	21,4	61,6	1,21	8,19	0,77	1,19	3,16	0	0

La presencia sistemática de estaño y antimonio en todas las inclusiones metálicas invitan a pensar que se trata de una escoria de crisol en el que se estuvo fundiendo bronce al estaño-antimonio obtenido previamente en otra estructura metalúrgica. La fundición debió efectuarse en condiciones ambientales reductoras pues no se aprecia la formación residual de óxidos de estaño que, en todo caso, reaccionaron con la sílice para dar los componentes de la escoria de la **tabla IV**. La formación de cuprita es habitual en los crisoles en los que refunde cobre o bronce.

De la fase de transición Bronce Final-Hierro se ha estudiado una muestra de la escorificación formada en el interior de un crisol con mango perforado procedente del yacimiento de Las Camas (Villaverde, Madrid), excavado recientemente. Una de las características más llamativas de la muestra es la extraordinaria abundancia de casiterita, bien como pequeños nódulos, bien formando agujas (**Fig. 6**). Como en los ejemplos antes comentados, la matriz escoriácea es un aluminosilicato cuyas composiciones pueden verse en la **tabla V** (análisis CAMAS-1/05 y /11).

En la capa escorificada hay atrapadas numerosas de bolitas metálicas, algunas de las cuales son de cobre prácticamente puro pero la mayoría son de bronce con proporciones de estaño sorprendentemente elevadas (**Tabla VI** y **Fig. 7**).

Dichas composiciones no serían atribuibles en modo alguno a metales formados previamente (en el supuesto de que se pensara que en el cri-

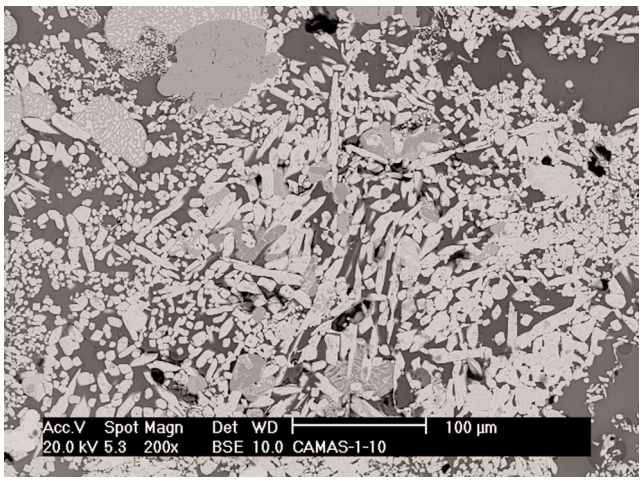


Fig.6. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la escorificación del crisol de Las Camas (Villaverde, Madrid). Nótese la abundancia de casiterita nodular y acicular (de color blanco).

Tabla V. Análisis SEM-EDX de fases silicatadas en la escorificación del crisol de Las Camas (% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	TiO_2	CaO	Feo	CuO	SnO_2
CAMAS-1/03	Material entre fase delta	0	3,38	16,3	0	0	0	0	2,61	18,7	57,4
CAMAS-1/05	Alumino-silicato	1,5	10,9	46,9	0	1,75	0	1,84	4,68	31,9	0,54
CAMAS-1/06	Cerámica fundida	2,42	23,1	58,7	1,87	5,04	0,85	2,02	3,97	1,99	0
CAMAS-1/11	Alumino-silicato	2,28	14,0	43,8	1,62	3,79	0	3,36	2,53	1,64	26,8

Tabla VI. Análisis SEM-EDX de fases metálicas en la escorificación del crisol de Las Camas (% en peso, como elementos)

ANÁLISIS	FASE	Cu	Sn
CAMAS-1/01	Núcleo en	94,9	5,1
CAMAS-1/04	Fase épsilon	55,2	44,8
CAMAS-1/07	Bola 1	25,8	74,2
CAMAS-1/08	Bola 2	35,7	64,3
CAMAS-1/09	Bola 3	59,8	40,2
CAMAS-1/10	Bola 4	65,9	34,1
CAMAS-1/12	Bola 5	12,0	88,0
CAMAS-1/13	Bola 6	64,0	36,0
CAMAS-1/14	Bola 7	100	0

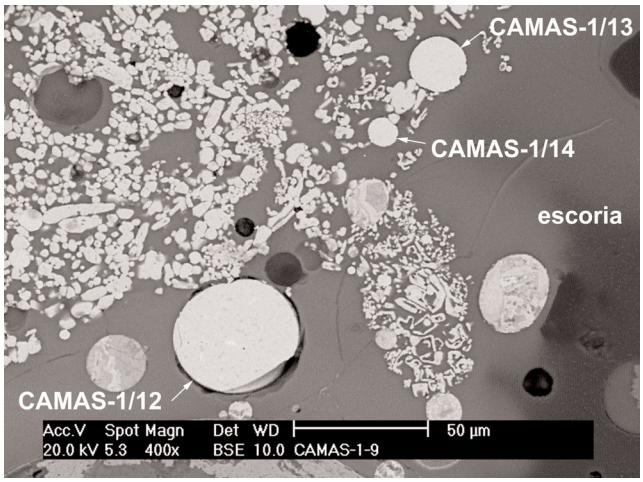


Fig. 7. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la escorificación del crisol de Las Camas (Villaverde, Madrid). Área con abundantes bolitas metálicas. Explicación en el texto.

sol se estuvieron reciclando metales amortizados), ya que no se registran tales formulaciones ni en la metalistería del Bronce Final ni en la de la Edad del Hierro. Hay que llegar a la conclusión, pues, de que se trata de formaciones de metal nuevo ocurridas durante el proceso de obtención de bronce. Ciertas microestructuras de la escoria pueden darnos la clave para entender algunas fases del proceso de formación de bronce. Así, en la **figura 8** podemos observar una estructura que, aparentemente, podría ser identificada como el armazón residual de una masa de bronce corroído cuyos segregados ricos en estaño (de color blanco) son más resistentes a la oxidación que el bronce alfa. Dichos segregados dan una composición de 44,8% de estaño (análisis CAMAS-1/04 en **Tabla VI**). Sin embargo el material que ocupa el espacio entre dichos segregados no responde a la composición esperable de los productos de oxidación del bronce (óxidos de cobre y estaño) sino que se trata de un silicato con cobre y estaño (análisis CAMAS-1/03 en la **Tabla V**). Todo hace suponer que nos hallamos ante una región de la

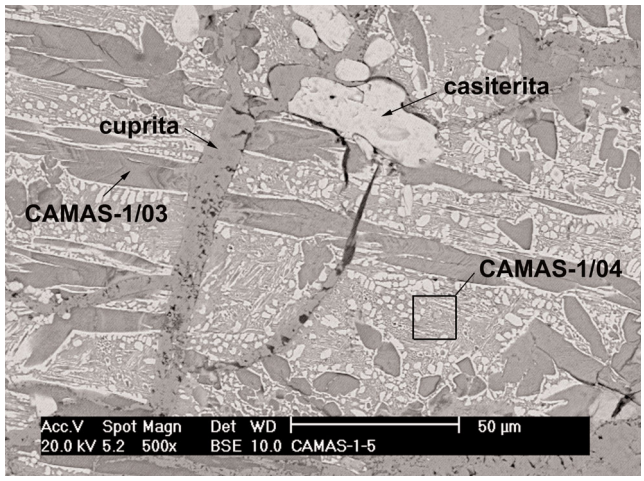


Fig. 8. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la escorificación del crisol de Las Camas (Villaverde, Madrid). Área de formación de bronce. Explicación en el texto.

escoria en la que se estaba formando una masa de bronce que no se completó porque, al mismo tiempo que se estaba produciendo la reducción de la cuprita y la casiterita presentes en el medio para dar el bronce, parte de esos materiales reaccionaban con la ganga y con la cerámica para formar alumino-silicato hasta llegar a una situación de equilibrio en la que la reacción se detuvo. La microscopía óptica ha sido de gran ayuda en la interpretación de este fenómeno al permitir diferenciar por sus colores característicos los distintos materiales registrados previamente en el microscopio electrónico de barrido. La abundancia de cuprita y casiterita en el medio y la ausencia de estaño metálico argumentan a favor de un procedimiento de co-reducción de minerales para obtener el bronce.

Química y estructuralmente esta escorificación es muy parecida a la estudiada por Bartelheim *et al*. (1998, 226-227), procedente de un castro de Eisenberg, cerca de Plauen en Sajonia, fechada también en el Bronce Final-Hierro. Según estos autores, la escoria de Eisenberg se formó en un proceso de co-reducción de minerales para obtener bronce.

Más interesantes, si cabe, son las escorias del yacimiento de El Castro en Gusendo de los Oteros (León), también de la transición Bronce Final-Hierro. Son dos fragmentos tabulares de un espesor mayor que un centímetro, con superficies vidriadas de tonalidades pardo-rojizas (**Fig. 9**). La fractura fresca es negruzca, granular, y se aprecia a simple vista gran cantidad de bolitas metálicas, las mayores de cerca de 3 mm de diámetro.

En el material fundido de la escoria se distinguen dos fases principales, una piroxénica (diópsi-

do?) y otra feldespatoide (leucita?), amén de una tercera, de textura eutéctica vista al microscopio, producto de la reacción entre las dos anteriores (**Fig. 10**). También son numerosas las formaciones cristalinas platiformes de un silicato con estaño y calcio, habitualmente situadas en las concentraciones de casiterita (análisis PA12000/3). Este compuesto, malayaíta, ha sido identificado también en la escorificación de Santa María de Matallana descrita más arriba (análisis PA10388/3 en **Tabla II**). La **tabla VII** recoge las composiciones de estos materiales.

Abunda la casiterita en la escoria, bien como nódulos o, más frecuentemente, como agujas, algunas con la característica forma rómbica. En estas últimas suele apreciarse un núcleo cobrizo (**Fig. 10**). La **tabla VIII** muestra las composiciones de algunas de las fases metálicas.

Los cristales de casiterita de hábito romboédrico siempre son debidos a condiciones oxidantes en el sistema capaces de oxidar el metal. Cuando dichos cristales tienen un núcleo metálico, como en el caso que se muestra en la **figura 10**, la oxida-

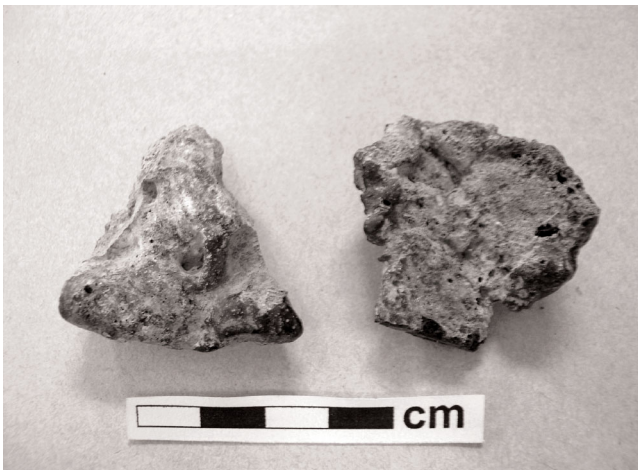


Fig. 9. Fragmentos de escoria de bronce de El Castro (Gusendo de los Oteros, León).

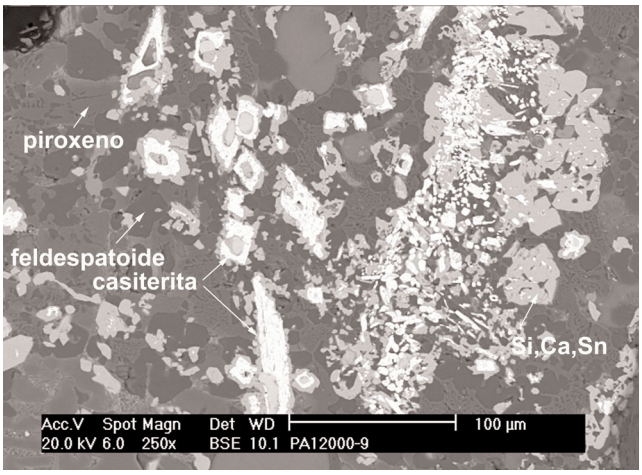


Fig. 10. Imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de una escoria de El Castro (Gusendo de los Oteros, León). Explicación en el texto.

Tabla VII. Análisis SEM-EDX de las fases silicatadas de la escoria de El Castro (% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	TiO_2	CaO	FeO	SnO_2
PA12000/01	Silicato (malayaíta?)	0	0	25,3	0	1,21	21,3	0	52,2
PA12000/02	Casiterita	0	0	2,33	0	0	3,13	0	94,5
PA12000/03	Piroxeno (diópsido?)	12,9	6,1	47,9	0	0	22,1	6,09	4,98
PA12000/04	Feldespatoide	0	24,1	56,6	18,5	0	0	0,85	0

Tabla VIII. Análisis SEM-EDX de fases metálicas de la escoria de El Castro (% en peso, como elementos)

ANÁLISIS	FASE	S	Fe	Cu	Sn	Pb
PA12000/05	Bola metal 1	0	0	98	1,51	0,5
PA12000/06	Bola metal 2	0	0,88	96,1	2,3	0,7
PA12000/07	Halo bola metal 1	21,4	0	78,6	0	0
PA12000/08	Bola metal 3	0	0	96,1	3,06	0,8
PA12000/09	Grano metal 4	0	0	95,8	3,7	0,5
PA12000/10	Grano metal 5	0	0	95,9	3,6	0,5
PA12000/11	Bolita 6	0	0	98,7	0	1,3
PA12000/12	Bolita 7	0	0	99,1	0	0,9
PA12000/13	Núcleo en cristal	0	0	80,5	19,5	0
PA12000/14	Núcleo en cristal	0	0	95,3	4,7	0

ción ha tenido lugar durante el proceso de formación del bronce al actuar el estaño como desoxidante del cobre (Dungworth, 2000). Su presencia es síntoma, por un lado, de que ambos elementos (estaño y cobre) se encontraban en estado metálico, y por otro, que estaban en fase líquida. El cobre se encuentra acompañado de impurezas de plomo (véase la **Tabla VIII**) y sin embargo no se han detectado compuestos de plomo en las fases minerales de la escoria (véase la **Tabla VII**). Lo más lógico es pensar que el cobre plomado ingresó como metal en el sistema (**Fig. 11**). En cambio la abundancia de casiterita junto con la ausencia de estaño metálico argumentan a favor del empleo del óxido, no del metal. Lo más probable es que esta escoria sea producto de un proceso de cementación de cobre con casiterita, en un crisol o vasija de reducción.

OBTENCIÓN DE BRONCE EN LA EDAD DEL HIERRO

Del yacimiento ibérico antiguo de Sant Jaume–Mas d'en Serra (Alcana, Tarragona) hemos estudiado un pequeño fragmento de escoria en la que, junto a numerosas bolitas y masas de cobre y bronce, hay abundante casiterita globular, acicular y cristales rómbicos con núcleo metálico (**Fig. 12**). La matriz fundida predominante es piroxeno (**Tabla IX**) y es notable la presencia de magnetita, un claro indicador de condiciones ambientales oxidantes en el sistema que se suma a los cristales nucleados de casiterita antes mencionados cuya formación se debe también a la oxidación del estaño metálico.

El metal incluido en la escoria pone de manifiesto la existencia de cobre con impurezas de plomo y bronce con proporciones variables de estaño, según recoge la **tabla X**. Se aprecian algunas masas metálicas muy ricas en estaño (**Fig. 13** y análisis PA11258/17 a /19 en **Tabla X**) formadas a expensas de acumulaciones de estaño que han disuelto cobre. La presencia en ellas de elementos de la escoria tales como aluminio, silicio y calcio sugieren que dichos agregados de metal se formaron en el seno de la escoria por reducción de la casiterita.

La ausencia de relictos de mineral cobre-plomo indica que el cobre plomado entró en el sistema como tal. Así, pues, lo más probable es que esta escoria sea producto de la cementación de granalla de cobre plomado con casiterita, en un crisol o vasija de reducción.

Un modelo distinto de producción de bronce parece desprenderse de la escoria procedente de

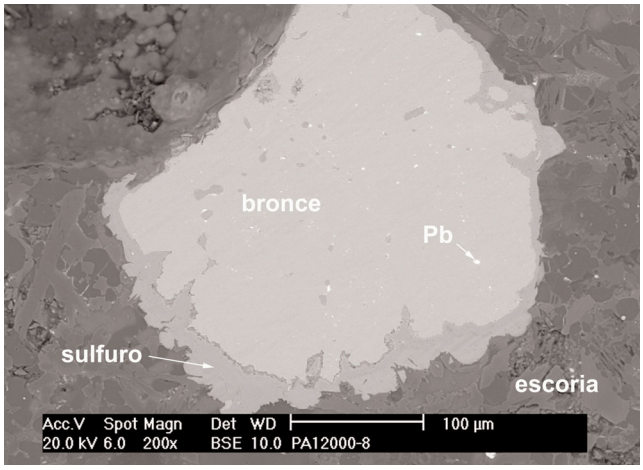


Fig. 11. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de una masa de bronce en la escoria de El Castro (Gusendo de los Oteros, León). Los puntos blancos son segregados de plomo.

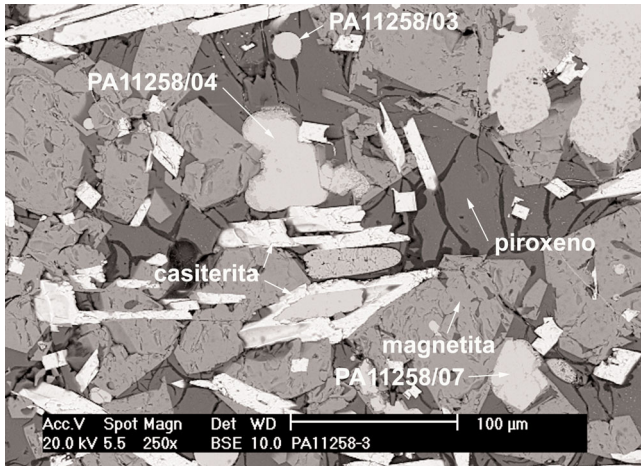


Fig. 12. Imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la escoria de Sant Jaume – Mas d'en Serra (Alcanar, Tarragona). Explicación en el texto.

Tabla IX. Análisis SEM-EDX del material fundido de la escoria de Sant Jaume – Mas d'en Serra (% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	FeO	CuO	SnO_2
PA11258/01	Matriz	0,77	6,32	41,4	1,44	2,67	24,34	15,27	2,71	5,04
PA11258/06	Matriz	0,86	6,12	38,7	1,74	2,62	24,3	17,7	2,54	5,0
PA11258/08	Matriz	0,74	6,7	40,86	1,81	2,99	27,1	13,9	1,76	4,1
PA11258/09	Vidrio de	0	8,66	65,2	2,9	0	8,49	7,28	1,32	6,12

los niveles orientalizantes de Carmona (Sevilla). Es un material con abundante sílice sin reaccionar embebida en una matriz piroxénica (**Fig. 15** y **Tabla XI**). Muy localmente, en alguna región de la escoria particularmente rica en óxido de hierro, se han formado cristales de fayalita (**Fig. 16**). No se aprecia casiterita.

Las innumerables bolitas de metal atrapadas en la escoria suelen estar alteradas en mayor o menor grado a cuprita, malaquita y cloruro, por efecto de la corrosión acaecida con posterioridad a su formación. Las composiciones de estas bolitas son variables: las hay de cobre prácticamente puro y de bronce (**Tabla XII**).

En principio podría pensarse en un material escoriáceo formado en un crisol en el que se estuvieron refundiendo objetos de bronce amortizados junto con alguna pieza de cobre, pero

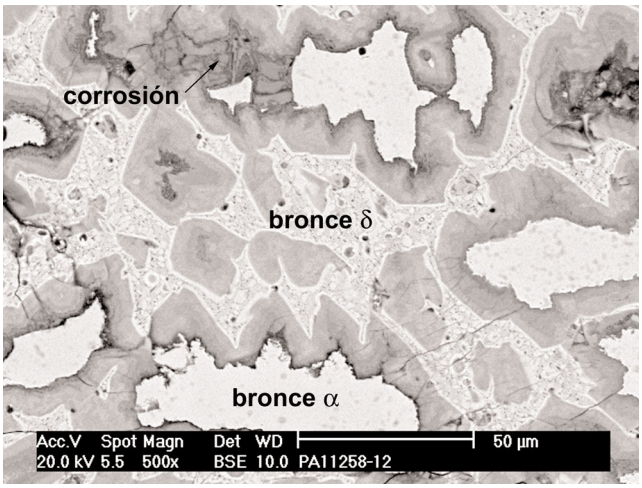


Fig. 13. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la escoria de Sant Jaume – Mas d'en Serra (Alcanar, Tarragona). Detalle de una masa de bronce. Explicación en el texto.

Tabla X. Análisis SEM-EDX de fases metálicas en la escoria de Sant Jaume – Mas d'en Serra (% en peso, como elementos)

ANÁLISIS	FASE	Al	Si	Ca	Fe	Cu	Sn	Pb
PA11258/04	Masa Cu	0	0	0	0,99	98,2	0	0,8
PA11258/07	Bolita	0	0	0	0,95	98,5	0	0,6
PA11258/10	Masa Cu-Sn	0	0	0	0	95,7	3,8	0,5
PA11258/11	Masa Cu-Sn	0	0	0	0	97,0	2,39	0,6
PA11258/12	Masa Cu-Sn	0	0	0	0,55	95,5	2,51	1,4
PA11258/13	Masa Cu-Sn	0	0	0	0	91,2	8,06	0,7
PA11258/17	Análisis global fase delta	1,53	6,37	2,98	8,73	4,31	71,3	4,44
PA11258/18	Matriz entre fase delta	1,14	17,4	3,74	8,73	2,95	59,7	2,93
PA11258/19	Global en masa fase	3,54	14,2	2,49	7,7	18,7	50,7	2,67

Tabla XI. Análisis SEM-EDX de las fases silicatadas de la escoria de Carmona (% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	MnO	Feo
CARMO-257-	Matriz	1,69	5,54	49,11	0	2,19	7,62	1,27	32,6
CARMO-257-	Fayalita	2,44	2,14	36,9	0,65	0,62	2,03	1,24	54
CARMO-257-	Matriz	2,14	5,97	48,3	0	1,89	6,44	1,47	33,8

Tabla XII. Análisis SEM-EDX de algunas fases metálicas en la escoria de Carmona (% en peso)

ANÁLISIS	FASE	Cl	Fe	Cu	Sn
CARMO-257-319/02	Bola 1 (metal)	0	0	100	0
CARMO-257-319/03	Bola 1 (corrosión)	21,8	1,17	77,0	0
CARMO-257-319/05	Bola 2	0	3,35	82,4	14,3
CARMO-257-319/06	Bola 3	0	2,51	81,0	16,5
CARMO-257-319/07	Bola 4	0	2,94	78,6	18,5
CARMO-257-319/08	Bola 5 (fase épsilon)	0	1,52	65,8	32,6
CARMO-257-319/09	Bola 6	0	1,13	98,9	0
CARMO-257-319/10	Bola 7	0	3,04	85,8	11,1

hay algunas bolitas anormalmente ricas en estaño (análisis CARMO-257-319/8 en **Tabla XII**) cuya aleación es totalmente extraña dentro del panorama de la broncística no ya orientalizante sino de cualquier otro periodo. Vista al microscopio tiene el aspecto y la composición de un bronce épsilon. Cabe deducir a partir de estas evidencias que lo más probable es que en el crisol se mezclaran los dos metales, cobre y estaño, para producir bronce. De ese modo se explicaría la presencia de bolitas de cobre y de bronce con las composiciones dispares que hemos visto y la ausencia de cristales de casiterita. El proceso se realizó en las condiciones reductoras apropiadas para que no hubiera oxidaciones.

Otras escorias y fragmentos de crisol de El Carambolo son parecidas a los ejemplos ya comentados de yacimientos catalanes.

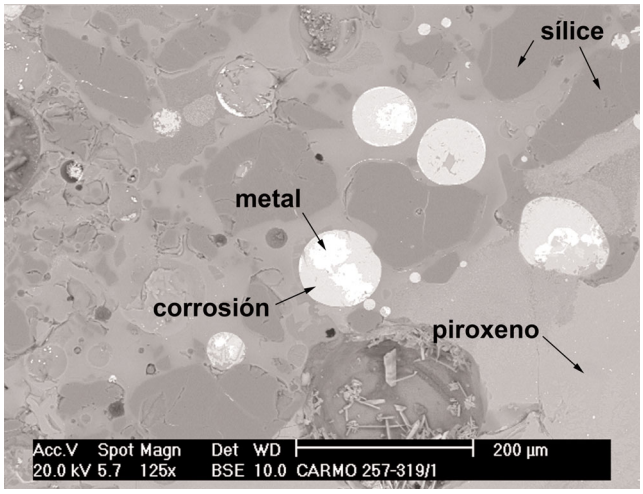


Fig. 14. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la escoria de Carmona (Sevilla). Aspecto general.

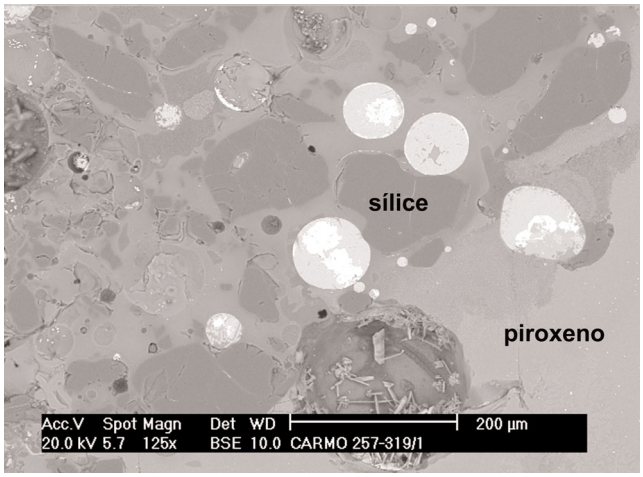


Fig. 15. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la escoria de Carmona (Sevilla). Explicación en el texto.

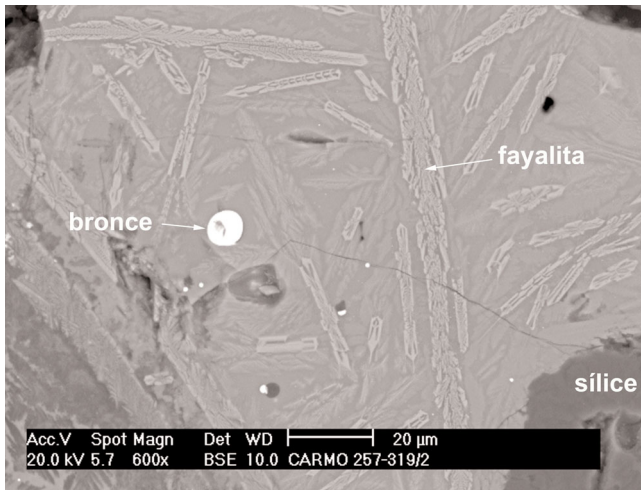


Fig. 16. Imagen obtenida en el microscopio electrónico de barrido (electrones retrodispersados) de la escoria de Carmona (Sevilla). Detalle de una formación de cristales de fayalita.

CONCLUSIONES PROVISIONALES

Aunque los eslabones de la cadena son todavía endebles en exceso, parece atisbarse un proceso evolutivo en la fabricación de bronce cobre-estaño que comenzaría con la co-reducción de minerales oxidados en el Bronce Antiguo, como sugiere la escorificación en la vasija de reducción de Santa María de Matallana en tierras de Valladolid o las de la Bauma del Serrat del Pont en Cataluña. Hasta donde sabemos, este procedimiento se utilizaba todavía en la transición Bronce Final-Hierro en el yacimiento madrileño de Las Camas.

De esa fase transicional son las escorias de Gusendo de los Oteros obtenidas en un proceso de cementación de cobre con casiterita, procedimiento que vemos también empleado en el yacimiento de la Primera Edad del Hierro de Sant Jaume – Mas d'en Serra en Tarragona.

La primera evidencia de la aleación de los dos metales la proporciona por ahora una escoria de Carmona, de los siglos VIII-VII AC. Resulta tentador atribuir a la llegada de ideas y tecnología del Mediterráneo oriental el uso de este nuevo método, pero el número de muestras estudiado es todavía demasiado pequeño para dar por cierta una conjetura de tanta trascendencia, máxime cuando se ha visto que en El Carambolo, en materiales de cronología similar a los de Carmona, se empleaba la cementación. Pero nada tendría de extraño que esa nueva tecnología, con independencia de su origen, conviviera con las locales sólidamente establecidas e igualmente eficientes.

Sin embargo hay un problema de fondo que el lector habrá percibido a lo largo del desarrollo de los apartados de análisis anteriores. Con excesiva

frecuencia empleo el adverbio "probablemente" y formas perifrásticas afines al referirme a las conclusiones extraídas de la analítica. La razón es sencilla: nos faltan parámetros experimentales de referencia para los datos analíticos del material arqueológico, lo que hace que un mismo cuadro pueda ser interpretado de modo radicalmente diferente. La experimentación en condiciones de laboratorio que se ha hecho hasta ahora ha sido de gran utilidad para establecer los posibles procedimientos de obtención de bronce. Pero en el futuro los experimentos deberán efectuarse en las supuestas condiciones de trabajo del fundidor prehistórico, con materias primas como las que suponemos que fueron utilizadas en cada caso. La posterior investigación de los productos obtenidos experimentalmente proveerá las referencias necesarias para decidir la interpretación menos subjetiva del material arqueológico.

BIBLIOGRAFÍA

BARTELHEIM, M., NIEDERSCHLAG, E. Y REHREN, T. 1998. "Research into prehistoric metallurgy in the Bohemian/Saxon Erzgebirge", pp. 225-229 en Mensch und Umwelt in der Bronzezeit Europas/Man and Environment in European Bronze Age. Oetkeer-Voges, Kiel.

BEGEMANN, F., KALLAS, K., SCHMITT-STRECKER, S. Y PERNICKA, E. 1999. "Tracing ancient tin via isotope analyses", pp. 277-284, en A. Hauptmann, E. Pernicka, Th. Rehren y Ü. Yalçin (eds.), The Beginnings of Metallurgy. Deutsches Bergbau-Museum, Bochum.

CHARLES, J.A. 1978. "The development of the usage of tin and tin-bronze: some problems", pp. 25-32 en A.D. Franklin, J.S. Olin y T.A. Wertime (eds.), The Search for Ancient Tin. Dumbarton Oaks, Washington.

CIERNY, J. Y WEISGERBER, G. 2003. "Bronze Age tin mines in Central Asia", pp. 23-31, en A. Giumlia-Mair y F. Lo Schivo (eds.), Le problème de l'étain à l'origine de la métallurgie / The Problem of Early Tin. BAR IS 1199, Oxford.

GIOT, P.R. Y LULZAC, Y. 1998. "Datation à l'Age du Bronze d'une exploitation de cassitérite dans le Finistère". Bulletin de la Société Prehistorique Française, 95 [4] 589-601.

GOWLAND, W. 1912. "Copper and its alloys in early times". Journal of the Institute of Metals, 4 4-41.

HERDITS, H., KEEN, J. Y STEINBERGER, M. 1995. "Wie komt das Zinn in die Bronze? Ein Beitrag zur Experimentellen". Archäologie Österreichs, 6 [1] 78-85.

KASSIANIDOU, V. 2003. "The trade of tin and the island of copper", pp. 109-119 en A. Giumlia-Mair y F. Lo Schivo (eds.), Le problème de l'étain à l'origine de la métallurgie/The Problem of Early Tin. BAR IS 1199. Oxford.

LAMBERG-KARLOVSKY, C.C. 1967. "Archaeology and metallurgy in prehistoric Afghanistan, India and Pakistan". American Anthropologist, 69 145-162.

MAHÉ-LE CARLIER, C., LULZAC, Y. Y GIOT, P.R. 2001. "Étude des déchets de réduction provenant de deux sites d'exploitation d'étain armoricain de l'Age du Bronze et du Moyen Age". Revue Archéologique de l'Ouest, 18 45-56.

MAIA, H. 1965-68. "Nota sobre as escórias encontradas no Castro de Carvalhelhos". Trabalhos de Antropologia e Etnologia, XX 173-180.

MERIDETH, C. 1998. An Archaeometallurgical Survey for Ancient Tin Mines and Smelting Sites in Spain and Portugal. BAR IS 714, Oxford.

MUHLY, J.D. 1973. "Tin trade routes of the Bonze Age". Scientific American, 61 404-413.

NEEDGAM, S. 1996. "Chronology and periodisation in the British Bronze Age", pp. 121-140 en C. Randsborg (ed.), Absolute Chronology. Archaeological Europe 2500-500 BC. Munksgaard, Copenhagen.

PENHALLURICK, R.D. 1986. Tin in Antiquity. The Institute of Metals, London.

PRIMAS, M. 2003. "The use of tin and lead in Bronze Age metallurgy", pp. 87-91 en A. Giumlia-Mair y F. Lo Schiavo (eds.), Le problème de l'étain à l'origine de la métallurgie / The Problem of Early Tin. BAR IS 1199, Oxford.

RAPP, G. JR., ROTHE, R. Y JING, Z. 1999. "Using neutron activation analysis to source ancient tin (cassiterite)", pp. 153-162 en S.M.M. Young, A.M. Pollard, P. Budd y R.A. Ixer (eds.), Metals in Antiquity. BAR IS 792, Oxford.

ROSTOKER, W. Y DVORAK, J.R. 1991. "Some experiment with co-smelting to copper alloys". Archaeomaterials, 5 5-20.

ROSTOKER, W., MCNALLAN, M. Y GEBHARD, E.R. 1983. "Melting/smelting of bronze at Isthmia". Journal of the Historical Metallurgy Society, 17 [1] 23-27.

ROVIRA, S., GÓMEZ, P. Y MONTERO, I. 1996. "Los bronces estañados de la Edad del Hierro: estudio tecnológico". Boletín del Museo Arqueológico Nacional, XIV 31-37.

ROVIRA, S. Y MONTERO, I. 2003. "Natural tin-bronze alloy in Iberian Peninsula metallurgy: potentiality and reality", pp. 15-22 en A. Giumlia-Mair y F. Lo Schiavo (eds.), Le problème de l'etain à l'origine de la métallurgie/The Problem of Early Tin. BAR IS 1199, Oxford.

SALTER, C.J. 1997. "A note on the tin slags from Caerloggas Down, Cornwall and the Upper Merrival blowing-house, Devon", pp. 45-50 en P. Budd y D. Gale (eds.), Prehistoric Extractive Metallurgy in Cornwall. Cornwall Archaeological Unit, Truro.

TAYLOR, R.G. 1979. Geology of Tin Deposits. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.

TYLECOTE, R.F., PHOTOS, E. Y EARL, B. 1989. "The composition of tin slags from the South-West of England". World Archaeology, 20 [3], 434-445.

WEEKS, LL. 1999. "Lead isotope analyses from Tell Abraq, United Arab Emirates: new data regarding the 'tin problem' in Western Asia". Antiquity, 73 [279] 49-64.

YENER, K.A. 2000. The Domestication of Metals: the Rise of Complex Metal Industries in Anatolia (c. 4500-2000 BC). Brill, Amsterdam.

YENER, K.A., ADRIENS, A., EARL, B. & ÖZBAL, H. 2003. "Analyses of metalliferous residues, crucible fragments, experimental smelts and ores from Kestel tin mine and the tin processing site of Göltepe, Turkey", pp. 181-197 en P. Craddock y J. Lang (eds.), Mining and Metal Production Through the Ages. British Museum Press, London.

YI, W., BUDD, P., MCGILL, R.A.R., YOUNG, S.M.M., HALLIDAY, A.N., HAGGERTY, R., SCAIFE, B. & POLLARD, A.M. 1999. "Tin isotope studies of experimental and prehistoric bronzes", pp. 285-290, en A. Hauptmann, E. Pernicka, Th. Rehren y Ü. Yalçin (eds.), The Beginnings of Metallurgy. Deustches Bergbau-Museum, Bochum.

NUEVAS APLICACIONES DE LA ANTRACOLOGÍA O DE LA IDENTIFICACIÓN BOTÁNICA DEL CARBÓN Y LA MADERA

NEW APPLICATIONS OF ANTHRACOLOGY OR THE BOTANICAL IDENTIFICATION OF THE CHARCOAL AND THE WOOD

Ernestina Badal
Depto. Prehistoria y Arqueología. Universitat de València

RESUMEN

La antracología es una rama de la arqueobotánica que surgió a principios del siglo XX para hacer la identificación botánica de los carbones prehistóricos. Los objetivos son paleoecológicos, etnológicos y metodológicos. El protocolo seguido para el análisis es la observación de los tejidos vegetales en el microscopio de luz reflejada y en el electrónico de barrido para hacer una identificación botánica. En los últimos años, este tipo de análisis está siendo aplicado a materiales que no son arqueológicos; aquí presentaremos algún ejemplo de documentación histórica, prueba pericial y aplicaciones en restauración de bienes patrimoniales.

PALABRAS CLAVE: Antracología; Arqueología; Anatomía vegetal; Paleoecología; Patrimonio.

ABSTRACT

The charcoal analysis is a branch of Archaeobotany; your originins was at the beginin of the XX century for to do the botanical identification from prehistorics charcoals. The objectives are palaeoecological, etnological and methodological. The analysis consist in observation vegetal tisues in metalografic microscope and in the Scaning Electronic Microscope for botanical identification. In the last years, this kinde of analysis is aplicated to the non archaeological materials; in this papers we present some cases that historic documentation, pericial probe and in restaurations.

KEYWORDS: Charcoal analysis; Archaeology; Vegetal Anatomy; Palaeoecology; Heritage.

INTRODUCCIÓN

Las sociedades humanas se caracterizan por generar residuos materiales; estos cuando son del pasado y están concentrados en un lugar reciben el nombre de yacimiento arqueológico. En estos lugares, de todos es sabido, se encuentra una gran diversidad de restos aunque no todos son tratados de la misma manera durante la excavación y posterior conservación del patrimonio. Probablemente, influenciados, todavía, por el espíritu coleccionista decimonónico, se sigue prestando más atención a los objetos manufacturados, reflejo de la cultura material de sociedades del pasado que a los materiales menos vistosos. Dentro de estos últimos se pueden incluir los restos vegetales, generalmente no muy espectaculares pero también testimonios del pasado. La Prehistoria como ciencia surgió en el seno de la geología y en el devenir científico ha ido generando un método propio de toma de datos en los yacimientos, la excavación arqueológica. La variedad de restos acumulados en ellos, hace necesaria la confluencia de todas las ciencias para el análisis e identificación del material, prueba de ello es este VI congreso de Arqueometría Ibérica.

Los restos botánicos son muy frecuentes en los yacimientos arqueológicos y la historia de su investigación empieza a ser dilatada. De todos los posibles restos vegetales que se pueden encontrar en un yacimiento arqueológico, aquí nos vamos a centrar en la madera y lo que acarrea su identificación y estudio. A principios del siglo XX, el abate H. Breuil fue el primer arqueólogo que se interesó en los restos del fuego prehistóricos, es decir, en los carbones. En las excavaciones de Mas d'Azil, de Teyjat y de Meije, todas ellas en Francia, se recogieron los carbones de los hogares prehistóricos y se hizo su identificación botánica aunque con la idea de conocer las plantas utilizadas por los grupos prehistóricos en el fuego doméstico y sin buscar una información ecológica o de reconstrucción del paisaje vegetal. En esas mismas fechas, en España la recogida de material carbonizado fue esporádica y siempre en relación

a conjuntos o restos singulares. En esa línea, I. Ballester Tormo cuando excavó la necrópolis ibérica de Casa del Monte (Albacete), entre 1918 y 1920, sólo recogió los carbones con formas peculiares o por su asociación a determinadas tumbas. Ese material ha estado depositado en el Servicio de Investigación Prehistórica de la Diputación de Valencia y recientemente se ha hecho su estudio antracológico, todavía inédito. A mediados del siglo XX, en concreto el año 1948, L. Pericot y F. Jordá excavaron en la Cova de les Malladetes (Valencia) donde hallaron un occipital humano y carbones a su lado. De ellos recogieron un fragmento que guardaron en un tubo de cristal junto a los restos óseos y se custodió en el Servicio de Investigación Prehistórica de la Diputación de Valencia hasta 2001. Por la forma y la fecha en que se recogió dicho carbón, el investigador debía estar pensando en las dataciones radiocarbono que por entonces empiezan aplicarse a la arqueología, ya que fue en 1940 cuando los trabajos de Libby demostraban lo eficaz del Carbono 14 para conocer la cronología de los restos arqueológicos. En ambos casos, los carbones se recogieron en la primera mitad del siglo XX y se han analizado a principios del siglo XXI, es decir han estado custodiados un siglo en el caso de Casa del Monte y medio en la Cova de les Malladetes. Recien-temente se ha hecho una identificación botánica de esos materiales y además en el caso de Malladestes se hizo una datación radiocarbono (Arsuaga et al. 2001; Badal y Carrión 2001). Efectivamente, la madera carbonizada o sin carbonizar puede identificarse en base a la organización que presentan los elementos del xilema. Las técnicas y métodos de recogida y análisis de los carbones se fueron perfeccionando en la segunda mitad del siglo XX; sobre todo a partir de la llamada "Escuela de Montpellier", en cuya Universi-dad se han formado buena parte de los actuales investigadores.

La recogida y análisis de los carbones se ha extendido por los países de Europa, aunque todavía no se hace de forma sistemática en toda la Unión Europea. Los primeras tesis se centraron en yacimientos prehistóricos y muy pocas en periodos históricos. Así, la antracología tradicional desde los años 70, son análisis de carbones y maderas procedentes de yacimientos arqueológicos, con varios objetivos, entre otros muchos, se puede resaltar trabajos paleoecológicos, etnológicos y/o metodológicos (Allué 2002, 2005; Asouti y Austin 2005; Badal et al. 1994; Badal y Carrión 2001; Bourquin-Mignon 1999; Carrión 2005; Chabal 1997; Figueiral 1993, 1995; Ntinou 2002; Piqué y Barceló 2002; Rodríguez 1992; Ros Mora 1985, 1992; Thérry-Parisot 2001; Vernet 1997; Zapata 2001). En los últimos años, este tipo de análisis está siendo aplicado a materiales que no son arqueológicos; así la antracología que surge como una rama de la botánica aplicada a la Prehistoria en estos momentos se utiliza en muchos campos, aquí presentaremos algún ejemplo como documentación histórica, aplicaciones en restauración patrimonial y prueba pericial.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las madera de los vegetales superiores se puede identificar hasta el rango específico. La identificación botánica se basa en la estructura anatómica de la madera. Para ello se analiza los tejidos vegetales en los tres planos anatómicos: plano transversal, plano longitudinal tangencial y plano longitudinal radial (**Fig. 1a**). El rango de identificación puede ser desde el grupo hasta la especie, esto depende de las propias características anatómicas de la madera, del estado de conservación de los restos y del tamaño. Se pueden identificar fragmentos desde 1 mm hasta grandes troncos. Evidentemente, cuanto más pequeño es el fragmento menos preciso es el rango de identificación, aunque a veces se pueden identificar el género en fragmentos de 1 mm, si en él quedan los elementos genuinos.

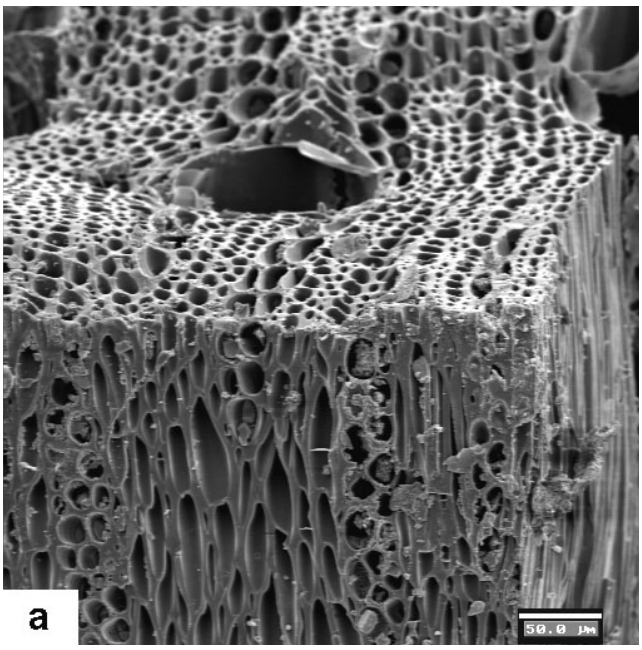


Fig. 1a. Madera carbonizada. Vista de los tres planos anatómicos de nogal a 300X. (Foto E. Badal).

Los carbones son muy abundantes en los yacimientos arqueológicos, su recogida y análisis empieza a consolidarse en las excavaciones programadas y en algunas de las excavaciones de urgencias. El protocolo seguido para la identificación botánica de carbones es sencillo ya que no requiere ningún tipo de tratamiento o preparación previa a su observación en el microscopio de luz reflejada. En el proceso de combustión desaparecen la mayor parte de los elementos químicos de

la madera y se conservan las paredes celulares, esto permite la identificación botánica. La conservación de la madera en yacimientos arqueológicos es menos frecuente que el carbón, debido a los procesos de degradación biológica que actúan sobre ella. Sin embargo, se preserva bien en yacimientos extremadamente secos o extremadamente húmedos, donde hongos, bacterias e insectos no pueden destruirla. Recientemente, es cada vez más frecuente la demanda de la identificación de la madera en objetos históricos cuando van a ser restaurados, con esta finalidad se han identificado objetos muy diversos desde el Egipto antiguo hasta retablos góticos, vigas de edificios históricos, etc. Conocer la madera con la que está realizado un objeto facilita las labores de restauración (Badal inédito; Chabal y Feugère 2005; Asensi 2002).

En el caso de la madera, para su análisis se pueden emplear dos métodos. Uno consiste en hacer láminas delgadas de los tres planos anatómicos y entonces se analiza en el microscopio de luz transmitida. Este método es lento, laborioso y rígido ya que sólo se puede observar los planos que se han preparado. El segundo método consiste en carbonizar, bajo control, un fragmento de la muestra seleccionada y posteriormente se parte de forma mecánica y se observa. Esto permite ver rápidamente toda la muestra en el microscopio de luz reflejada y posteriormente, si es necesario en el electrónico de barrido. Todos los materiales presentados en este trabajo fueron analizados en el laboratorio de Prehistoria y Arqueología de la Universitat de Valencia. Los materiales que se consideró necesario se observaron en el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-1400 de Emisión de Campo del laboratorio de Microscopia Electrónica del Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental de la Universitat de Valencia. Para esta observación, a todas las muestras se les practicó una metalización o lluvia de oro para facilitar la conductibilidad. Las fotografía se tomaron en este microscopio mediante el programa de captación de imagen EMIP 3.0 (Electrón Image Proceding).

NUEVAS APLICACIONES DEL ANÁLISIS ANATÓMICO DE LA MADERA

En los últimos años son varios los encargos que llegan al laboratorio para analizar maderas o carbones de distintas procedencias y con objetivos muy diversos. De tal modo que esta técnica analítica amplía su campo de trabajo para dar servicio a una demanda cada vez mayor. Presentaremos algunos ejemplos en tres líneas: 1) documentación, 2) restauración y 3) prueba pericial.

DOCUMENTACIÓN

Árbol de la plaza del Prado (Gandía)

En la segunda mitad siglo XIX, Gandía experimentó un fuerte crecimiento económico y demográfico, de tal modo que fue necesaria una ampliación de la ciudad. En 1878 se proyectó el ensanche de la ciudad en la zona del Raval de Sant Joseph. En esa zona, el Sr. Joseph Rausell tenía terrenos y cedió a la ciudad el necesario para el llamado "Hort de Roda" o mercado de abastos. Se trataba de dotar de un espacio donde se reunieran los campesinos y comerciantes de productos agrícolas. La leyenda dice que en la cesión del terreno a la ciudad, el Sr. Rausell puso una condición, que esta zona la usarían los agricultores mientras estuviera en pie un árbol que él plantó y pasaría a sus herederos cuando éste desapareciera. Transcurrido el tiempo esa plaza se consolidó y transformó en patrimonio público con el nombre de Plaza del Prado y allí se ha mantenido el mercado (Giner i Caudeli 2001).

Recientemente, la Plaza del Prado se ha remodelado y a iniciativa del Ayuntamiento se decidió hacer un homenaje al Sr. Rausell y al árbol que se plantó en el siglo XIX, del cual perduraba un tronco en la plaza. A instancias de la Concejalía de Cultura nos pidieron que identificáramos el tronco del árbol. Para su análisis se procedió a extraer fragmentos de carbón del tronco ya que había sufrido un incendio *in situ* y conservaba zonas quemadas. La identificación botánica siguió el protocolo habitual; primero fue analizado en el microscopio óptico de luz reflejada y después se completó con una observación y toma de fotos en el microscopio electrónico de barrido.

Los resultados del análisis anatómico de la madera demostró que se trataba de un ciprés (*Cupressus sempervirens* L.) (**Fig. 1b**). Esta especie es original del Mediterráneo oriental, fue introducida en la península por los romanos y desde entonces se ha cultivado en huertos, jardines y cementerios. El ciprés es una árbol de gran belleza y tiene una carga simbólica desde la antigüedad clásica hasta nuestros días. En este caso, el análisis anatómico de la madera ha servido para documentar la especie de árbol que por tradición y leyenda se ha conservado en la plaza del Prado de Gandía y que en la actualidad continuará formando parte de dicho entorno al integrarse en una obra escultórica para embellecimiento de dicho espacio.

Laúd

El "*llagut*" o "*llaüt*" es una construcción naval catalana que en castellano se llama laúd y en ambos idiomas su nombre hace referencia a la forma del casco que recuerda al instrumento musical. Se trata de una pequeña embarcación de

capacidad variable aparejada con vela latina para la pesca y la navegación de cabotaje. En la zona del Ebro este tipo de embarcación abierta con un pequeño puente a proa y otro a popa, se utilizaba para el transporte de carga, movida con remos y vela. En las islas Baleares los *llaüts* fueron construidos desde el siglo XVII hasta 1950. Muchos de ellos fueron transformados en barcas motorizadas en la segunda mitad del siglo XX. En Cartagena y Málaga también se utilizaron este tipo de embarcación para labores de pesca. La construcción tradicional de un *llagut* se realizaba con madera, en la actualidad se mantiene la forma del casco por sus buenas dotes marineras, pero han cambiado las materias primas y se utiliza mucho la fibra de vidrio.

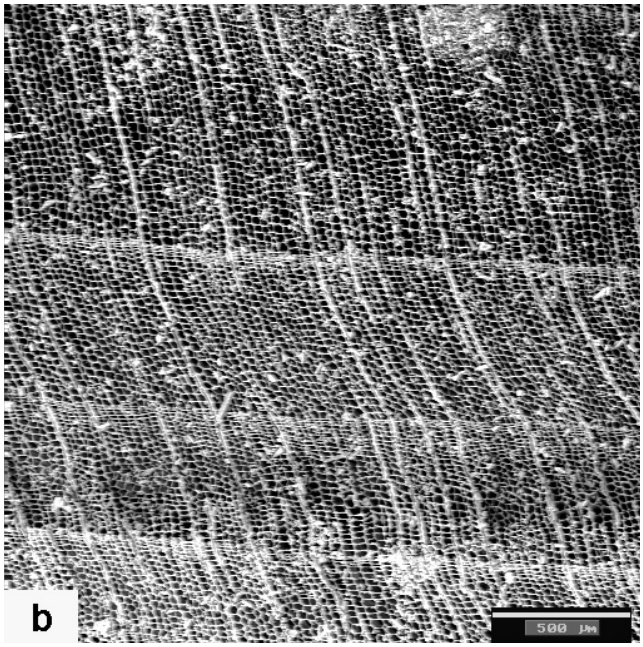


Fig. 1b. Madera carbonizada. Xilema de ciprés a 50X. (Foto E. Badal).

El llagut que aquí presentamos fue construido en 1897 en Campello (Alacant) y remodelado en 1950, en la actualidad está hundido en las costas de Valencia. Para el estudio naval que está realizando el ingeniero D. Carlos Rodríguez Gallo eran necesario conocer las maderas utilizadas en la construcción de dicha embarcación y por ello nos remitió cinco muestras. Una muestra procede de la sobrequilla y las otras cuatro de las cuadernas. Las muestras tomadas tenían productos químicos debido al calafateado, pintura y mantenimiento de la madera. Para su análisis se procedió a extraer, en lo posible la pintura y después se trocearon formando cubos de 2-3 cm^3 que fueron carbonizados en el horno del departamento de Prehistoria y Arqueología de la Universitat de València. La madera quedó convenientemente carbonizada, los productos químicos se habían volatilizado y por tanto la observación fue óptima tanto en el microscopio de luz reflejada como en el electrónico de barrido.

En la construcción del barco se utilizaron cuatro tipos de árboles, todos ellos son autóctonos aunque su procedencia puede abarcar un amplio radio que va desde las zonas del litoral hasta la alta montaña mediterránea de condiciones frías. Se ha identificado olivo, pino carrasco, *Quercus* sp. perennifolio y *Pinus* sp. tipo *sylvestris*.

Las cuadernas estaban hechas con olivo (*Olea europaea*), pino carrasco (*Pinus halepensis*) y *Quercus* sp. perennifolio. En el caso de los *Quercus* por la anatomía es fácil agruparlos en caducifolios o perennifolios pero dentro de cada grupo es arriesgado identificar la especie. Aquí podría tratarse de encina, carrasca o incluso la coscoja, aunque esta es menos maderable al ser arbusto. Ni que decir tiene que las cualidades físicas y mecánicas de *Quercus* perennifolio lo hacen muy apropiado para la construcción naval. Por ejemplo, la madera de encina es más dura y pesada que la del roble blanco, además es fuerte y duradera. El hecho que las cuadernas no sean todas de la misma madera se explica por las reparaciones que se hicieron en la embarcación desde su construcción en 1879 y que sin duda se fueron cambiando o reparando diversas cuadernas. En todo caso, las maderas empleadas son de buena calidad; el olivo tiene una madera densa de textura fina es resistente a la abrasión y moderadamente al ataque de los hongos.

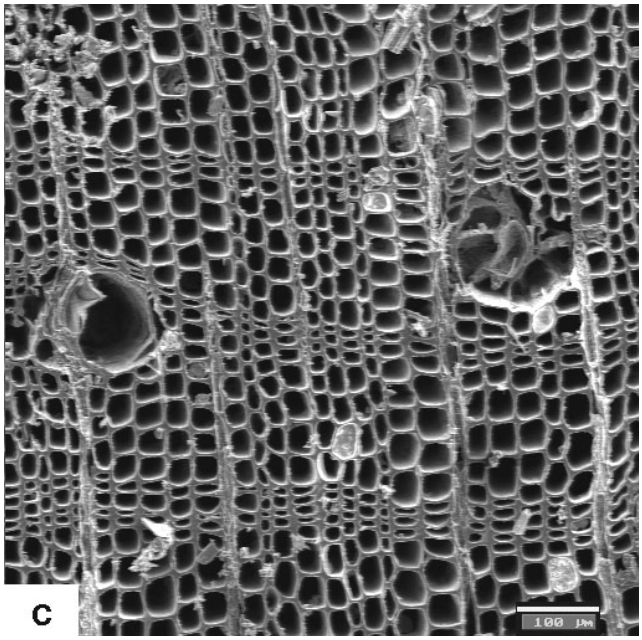


Fig. 1c. Madera carbonizada. Xilema de pino tipo albar a 150X. (Foto E. Badal).

La sobrequilla estaba realizada con madera de *Pinus* sp. tipo *sylvestris* (**Fig. 1c**). La madera

estaba contaminada de pinturas por tanto no se pudo observar bien el plano longitudinal radial, esencial para diferenciar la especie de pino, así que es evidente que se trata de pino de montaña y por la tradición maderera se puede tratar del pino albar. Este pino tiene un fuste que puede alcanzar los 30 metros de altura, por lo tanto es muy indicado para piezas largas, tiene una madera resistente y de color rojizo en el duramen. Sin embargo, no es muy resistente a la podredumbre.

En la construcción del laúd en Campello (Alacant) en 1897 se emplearon cuatro tipos de madera, una de ellas es claramente exterior a la zona donde se construyó la nave. El *Pinus* sp. tipo *sylvestris* que puede proceder de las serrerías y comercio de la madera con otras zonas peninsulares de las cordilleras interiores. Las otras maderas, olivo, pino carrasco y carrasca o coscoja pueden proceder de la zona costera y montañas de Alacant ya que son propias de esa zona.

RESTAURACIÓN

La identificación botánica de la madera también se puede aplicar a objetos de arte o a madera de construcción. En este sentido presentaremos dos ejemplos uno de madera de construcción del Palau Güell y otro de madera de un retablo, ambos proceden de Barcelona.

Palau Güell

El Palau Güell se construyó entre 1886 y 1891 por Antonio Gaudí para el Sr. Eusebio Güell en el paseo Nou de la Rambla. En 1945, el palacio fue vendido a la Diputación de Barcelona y en él se encuentra la sede del Museo de Arte Escénico. Recientemente, se han realizado obras de restauración del edificio. Para llevar a cabo dichas tareas los responsables de la obra querían conocer las maderas empleadas en tres vigas del edificio, así que se remitieron muestras de ellas al departamento de Prehistoria y Arqueología de la Universitat de València. Las maderas fueron carbonizadas en el laboratorio para seguir el protocolo de identificación botánica. Primero se analizaron en el microscopio de luz reflejada y después se tomaron fotos en el microscopio electrónico de barrido. De las tres vigas dos pudieron ser identificadas con seguridad en el rango de género y la tercera en el de grupo.

La muestras PZ(H)07 CI/C FJ/01 se identifico como madera de pino sección taeda (*Pinus* sp. sección taeda). La madera de esta viga tiene ciertos caracteres peculiares de *Pinus rigida* Mill (pino rígido) como la banda del leño tardío densa y sin madera de transición; pero posee otras que la aproximan a *Pinus taeda* L (pino de incienso), como el mayor diámetro de los canales secretores verticales y las punteaduras areoladas biseriadas en las paredes radiales de las traqueidas verticales. Siendo similares en el resto de los elementos anatómicos. Por tanto, la viga del Palau Güell en base a la anatomía de la madera la identificación más precisa queda en el rango de género: *Pinus*. Siendo más incierta la especie que puede ser *Pinus rigida* Mill o *Pinus taeda* L. El estado de conservación de esta viga era correcto y no se encontraron bioelementos de alteración de la madera.

La muestra PZ(H)07 CE/N FJ/02 se trataba de una madera de angiosperma con poros difusos. Vasos aislados o agrupados radialmente en filas de 2 a 5. Los vasos estaban cegados por tílides lo que puede indicar que la viga era del duramen del tronco. Los límites del anillo anual de crecimiento del árbol estaban poco marcados o invisibles. La disposición y medidas de los tejidos conductor, de reserva y de sostén indicaban que era madera del género *Juglans* (nogal) (**Fig. 1a**). Las distintas especies que alberga este género no se pueden distinguir por criterios anatómicos, así que la identificación más precisa queda en el rango de género: *Juglans* y puede proceder de la especie europea o de americanas.

En cuanto al estado de la madera, en esta viga estaba siendo atacada por distintas especies de microorganismos xilófagos, tanto bacteria como elementos fúngicos. Las hifas de elementos fúngicos se fijan y expanden por las paredes de los vasos conductores absorbiendo los compuestos de la madera. En el plano transversal de la madera algunos vasos están cegados por organismos comensales de celulosa y lignina que pueden llegar a destruir la madera y por tanto su resistencia (**Fig. 1d** y **1e**).

La madera de la muestra PZ(H)07 CE/N FJ/03 presentaba un aspecto fibroso y con una tendencia a desintegrarse. Se procesó y preparó como las otras muestras para su observación pero fue imposible obtener buenos planos anatómicos. Así que la identificación botánica quedo en Angiosperma; evidentemente es poco precisa esta clasificación, aunque podemos descartar que se trate de un género autóctono de los países del Mediterráneo. Por tanto puede ser de alguna madera procedente del comercio exterior. Algunas zonas estaban colonizadas por microorganismos, en concreto hifas fúngicas se desarrollaban por los elementos traqueales.

En el análisis anatómico de las vigas del Palau Güell se confirma la utilización de maderas exóticas incluso para los elementos estructurales durante el siglo XIX. Por otra parte, la documentación de bacterias y hongos xilófagos ayudan a tomar las medidas y tratamientos de conservación oportunos.

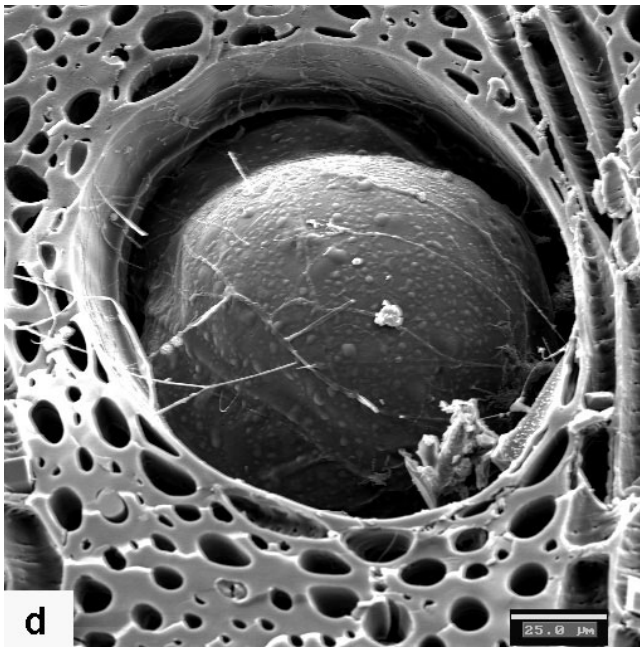


Fig. 1d. Madera carbonizada. Microorganismos colonizando el xilema de nogal a 700X. (Foto E. Badal).

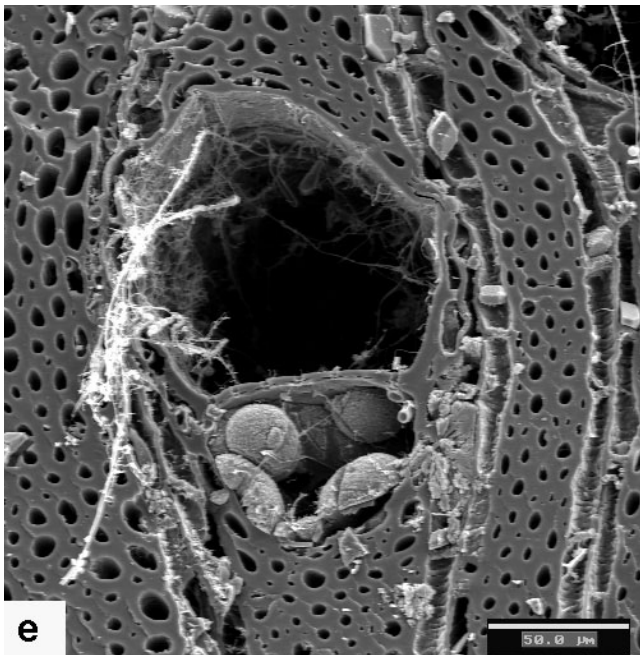


Fig. 1e. Madera carbonizada. Microorganismos colonizando el xilema de nogal a 500X. (Foto E. Badal).

Obras de arte

En la restauración de objetos de arte también empieza a haber una demanda de análisis e identificación de la madera. En unos casos para conocer el estado de salud de la madera, en otros para saber con que especie vegetal fue ejecutado. En todo caso, este tipo de analíticas puede ayudar a restaurar las piezas o a tomar medidas protectoras contra los ataques de hongos, bacterias y otros organismos no siempre de fácil identificación. Aquí daremos a conocer dos casos, la madera de un retablo y la de una cruz. En el caso de la cruz fue imposible identificar la madera debido a la alteración e incrustación de productos químicos que contenía y que no pudimos eliminar. Solamente se pudo visualizar organismos biológicos que alteraban la madera. El retablo románico de la iglesia de Sant Pere, en Terrassa, está construido en obra pero por razones estructurales tiene una viga en la parte central. Ésta fue analizada, se comprobó que era de roble (*Quercus* sp. caducifolio) y que estaba alterada por insectos xilófagos. Las larvas en su avance vertical construyen galerías en la madera que van rellenando con los propios excrementos y partículas de células vegetales.

PRUEBA PERICIAL.

En dos ocasiones el análisis e identificación de la madera se ha utilizado como prueba pericial ante conflictos de diversa índole.

Litigio urbano

En la primavera de 2005, en un municipio de Cataluña, un vecino tenía un litigio con el ayuntamiento debido a las alteraciones que se estaban produciendo en su vivienda como consecuencia de penetración de raíces de los árboles plantados en la vía pública por el ayuntamiento. El vecino quería presentar una demanda porque las raíces estaban agrietando los muros de su casa, así que corto un fragmento de raíz y lo envió al laboratorio del departamento de Prehistoria de la Universitat de València, con objeto de saber si se trataba de los árboles públicos. El tronco se procesó para su observación en el microscopio de luz reflejada y se comprobó que las características anatómicas eran las propias del género *Platanus* (plátano de jardín). No se pudo averiguar la especie, ya que las especies de este género no se pueden diferenciar por los caracteres anatómicos, así que la identificación botánica quedo al 100% segura en el rango de género. Los plátanos de jardín son originarios del Mediterráneo oriental pero fueron introducidos en la península como árboles ornamentales debido a su crecimiento rápido para dar sombra en calles y avenidas. En la actualidad, la mayoría de los plátanos de jardín son híbridos entre el *Platanus orientalis* (procedente del Mediterráneo oriental) y el *Platanus occidentalis* (procedente de norte América). Son árboles longevos y de gran porte, pueden alcanzar los 30 metros de altura por lo que necesitan buen anclaje en tierra, para ello desarrollan potentes raíces que pueden causar daños en construcciones aledañas.

Litigio científico

En mayo de 1999 recibimos un encargo por parte de National Sciences Fundation de Estados Unidos, para analizar carbones que se encontraban en un litigo entre dos grupos de investigadores. En junio de 1998, la revista *Science* publicó

un artículo de un grupo de investigadores con fuertes acusaciones a otro investigador, en relación a la manipulación de las muestras procedentes de arte rupestre para obtener dataciones radiocarbono por el método AMS. En el volumen 280 de la revista se publicaron tanto el artículo acusador como la respuesta del profesional en cuestión (Beck et al. 1998). Ante tales hechos, la NSF nombró una comisión de investigación que tomó la decisión de bloquear las muestras del laboratorio de radiocarbono y enviarlas al laboratorio de Prehistoria y Arqueología de la Universitat de València para su identificación botánica.

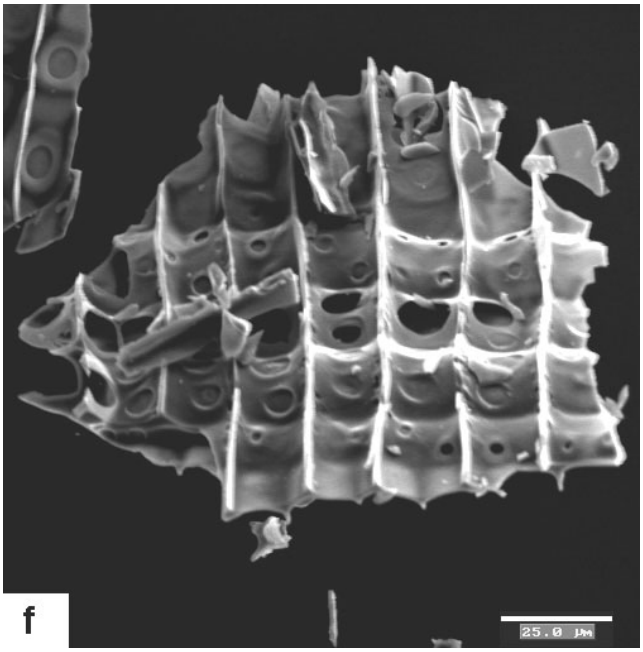


Fig. 1f. Madera carbonizada. Xilema de pinácea con campo de cruce a 800X. (Foto E. Badal).

Según el artículo, cada muestra tenía dos tipos de materia orgánica:

Tipo I: carbón mineral con unas fechas entorno a 28000 BP.
Tipo II: Carbón de madera en fase de pirólisis con unas fechas entorno a 4000 BP.

Para la identificación botánica, se analizaron una serie de muestras cuyo contenido eran micropartículas imposibles de ver a simple vista. Para su observación, parte del contenido se depositó directamente en los portaobjetos del microscopio electrónico de barrido, donde se analizaron. Se emitió un informe lo más ajustado posible de las partículas que en la mayoría de los casos quedaron identificadas en el rango de orden, en algún caso en familia y en pocos en género. Se analizaron 15 muestras, de las cuales todas tenían partículas de carbón menos una. De las 14 muestras analizadas 13 contenían sólo partículas de coníferas y una de angiospermas. En definitiva, cada muestra era homogénea en su contenido de partículas, todas eran de conífera y dentro de ellas se pudo identificar el género *Pinus* (pinos) en varias partículas (**Fig. 1f**). La muestra que tenía partículas de angiospermas también fue homogénea, es decir, todas las partículas que la constituían era de este grupo pero no se pudo identificar género.

CONCLUSIÓN

El análisis de maderas y carbones tiene la finalidad de conocer las especies vegetales utilizadas por los grupos humanos. En el caso del material prehistórico aporta información sobre la vegetación y clima del pasado; la gestión de los recursos vegetales, la transformación del paisaje, la introducción y tráfico de especies desde la prehistoria hasta la actualidad como vimos en el caso del Palau Güell. En el material actual o contemporáneo ayuda a resolver problemas técnicos de restauración, litigios de distinta orden o facilita la documentación histórica. En definitiva los carbones y maderas nos transportan a los paisajes del pasado, nos descubren la historia de las plantas y su íntima relación con los grupos humanos; los restos vegetales son patrimonio cultural y biológico, por tanto, punto de encuentro entre las ciencias humanas y las ciencias naturales.

BIBLIOGRAFÍA

ALLUÉ, E. 2005. "Dinámica de la vegetación y explotación de combustible leñoso durante el Pleistoceno superior y el Holoceno del Nordeste de la Península Ibérica a partir del análisis antracológico". Tesis Doctoral 345p. Universitat Rovira i Virgili.

ALLUÉ, E. 2005. "Aspectos ambientales y económicos durante el Neolítico Antiguo a partir de la secuencia antracológica de la Cova de la Guineu (Font Rubí, Barcelona)", pp 53-61 en Arias et al. (eds.) *III Congreso del Neolítico en la Península Ibérica*. Universidad de Cantabria.

ARSUAGA, J.L., MARTÍNEZ, I., VILLAVERDE, V., LORENZA, C., CARRETERO, J.M. y GRACIA, A. 2001. "Fòssils humans del País Valencià", pp 265-321 en Villaverde (ed.) *De Neandertals a Cromanyons. L'inici del poblament humà a les terres valencianes*. Universitat de València.

ASOUTI, E. y AUSTIN, PH. 2005. "Reconstructing woodland vegetation and its exploitation by Past Societies, based on the Análisis and Interpretation of Archaeologiacal wood Charcoal Macro-remains". *Environmental Archaeology* 10:1-18.

ASENSI, Mª.V. 2002. "Word from ancient Egypt: the Ramesseum and the Valley of the Queens (18Th Dynasty-Roman period). A preliminary report"*, pp:* 273-277. en S. Thiébault (ed.) *Charcoal Análisis: Methodological Approaches, Palaeoecological Results and Wood Uses*. BAR International Series 1063

BADAL, E. y CARRIÓN, Y. 2001. "Del Glacial a l'interglacial: els paisajes vegetals a partir de les restes carbonitzades trovades en les coves d'Alacant", pp: 21-44 en V. Villaverde (ed.) *De Neandertals a Cromanyons. L'inici del poblament humà a les terres valencianes*. Universitat de València.

BADAL, E. 2005. Inédito. "Identificación de madera de construcción del Palau Güell (Barcelona)". Informe técnico.

BADAL, E., BERNABEU, J. y VERNET, J.L. 1994. "Vegetation changes and human action from the Neolithic to the Bronze Age (7000-4000 BP) in Alicante, Spain, based on charcoal análisis". *Vegetation History and Archaeobotany,* 3 (3):155-166.

BECK, W., DONAHUE, D.J., JULL, A.J.T., BURR, G., BROECHER, W.S., BONANI, G., HAJDAS, I. y MALOTKI, E., 1998. Ambiguities in Direct Dating of Rock Surfaces Using Radiocarbon Measurements. *Response:* R.I. Dorn. *Sciences*. Vol 280:2132-2139.

BOURQUIN-MIGNOT, C., BROCHIER, J.-É., CHABAL, L., CROZAT, S., FRABRE, L., GUIBAL, F., MARINVAL, P., RICHARD, H., TERRAL, J.F. y THÉRY-PARISOT, I. 1999. "*La Botanique*" Collection Archéologiques. A. Ferdière (dir.). Ed. Errance. 207 pp. París.

CARRIÓN, Y. 2005. "*La vegetación mediterránea y atlántica de la península Ibérica. Nuevas secuencias antracológicas".* Trabajos Varios del S.I.P. 104. Diputación Provincial de Valencia. 314p.

CHABAL, L. 1997. "*Fôrest et sociétés en Languedoc (Néolithique final, Antiquité tardive). L'anthracologie, méthode et paléoécologie".* Documents d'Archéologie Française, 63 París. 188p.

CHABAL, L y FEUGÈRE, M. 2005. "Le mobilier organique des puits antiques et autres contextes humides de *Lattara* ". *Lattara* 18:137-188.

FIGUEIRAL, I. 1993. "Charcoal análisis and the vegetational evolution of North-West Portugal". *Oxford Journal of Archaeology*, 12 (2):209-222.

FIGUEIRAL, I. 1995. "Charcoal análisis and the history of *Pinus pinaster* (cluster pine) in Portugal". *Review of Palaeobotany and Palynology*, 89:441-454.

GINER, M. i CAUDELI. 2001. "Informe". Associació de veïns del Raval. 3p. Gandía.

NTINOU, M. 2002. "*El paisaje en el norte de Grecia desde el Tardiglacial al Atlántico. Formaciones vegetales, recursos y usos"*. BAR International Series, 1038. 268 p.

PIQUÉ, R. y BARCELÓ, J. A. 2002. "Firewood management and vegetation changes: a statistical análisis of charcoal remains from Holocene sites in the north-east Iberian peninsula", pp: 1-7 en S. Thiébault (ed.) *Charcoal Análisis: Methodological Approaches, Palaeoecological Results and Wood Uses*. BAR International Series 1063.

RODRÍGUEZ, Mª. O. 1992. "*Las relaciones hombre-vegetación en el sureste de la Península Ibérica durante las edades del cobre y Bronce a partir del análisis antracológico de siete yacimientos arqueológicos".* Tesis Doctoral. 424p. Universidad de Granada.

ROS MORA, Mª.T. 1985. "*Contibució antracoanalitica a l'estudi de l'entorn vegetal de l'home, del Paleolitic Superior a l'edat del Ferro a Catalugna"*. Tesi de llicenciatura. Universitat Autonoma de Barcelona. 178 pp.

ROS MORA, Mª.T. 1992. "Les apports de l'anthracologie à l'étude du paléoenvironnement vegetal en Catalogne". *Bull. Soc. bot. Fr*., 139. Actual. Bot, (2/3/4). 483-493.

THÉRRY-PARISOT, I. 2001. "Économie des combustibles au Paléolithique. Expérimentation, taphonomie, anthracologie". *Dossier de Documentation Archéologique* 20. CNRS. 195 pp. París.

VERNET, J.L. 1997. "*L'homme et la fôret méditerranéenne de la Préhistoire à nos jours".* Ed. Errance. 248p. París.

ZAPATA, L. 2001. "El uso de los recursos vegetales en Aizpea (Navarra, Pirineo occidental): la alimentación, el combustible y el bosque". Pp: 325-359 en I. Barandiaran (eds.) *Cazadores-recolectores en el Pirineo navarro. El sitio de Aizpea entre el 8000 y 6000 antes de ahora*: 325-359. Victoria-Gasteiz: UPV/EHU. (*Veleia. Anejos Series Mayor* 10).

CERÁMICA



LA CERÁMICA DE BARNIZ NEGRO HELENÍSTICO DEL YACIMIENTO DE LA VISPESA (HUESCA, ESPAÑA). ANÁLISIS DE LAS PASTAS

HELLENISTIC BLACK-GLOSS POTTERY FROM THE ARCHAEOLOGICAL SITE OF LA VISPESA (HUESCA, SPAIN). BODY ANALYSIS

A. Domínguez Arranz[1], E. Maestro Zaldívar[1], P.A. Paracuellos Massaro[1], J. Pérez Arantegui[2]
1. Dpto. Ciencias de la Antigüedad. Universidad de Zaragoza.
2. Dpto. Química Analítica. Universidad de Zaragoza.

RESUMEN

Los materiales cerámicos estudiados proceden de La Vispesa (Tamarite de Litera, Huesca). Las excavaciones han desvelado dos etapas de ocupación: una de mediados del siglo III a. C. y otra de época republicana, siglo I a. C. De los fragmentos de cerámica de barniz negro hallados, se seleccionaron 34 muestras para la determinación de los componentes mayoritarios de sus pastas por Espectrometría de emisión atómica con Plasma-ICP. Estos análisis mostraron principalmente la existencia de dos grupos: uno de pastas no-calcáreas y otro con pastas calcáreas. El primero corresponde a la producción de cerámica campaniense A. Todas las piezas, de los hornos de la isla de Ischia (golfo de Nápoles), son homogéneas en la composición, incluidas las de la fase más tardía, manifestando sólo diferencias tipológicas y de aspecto final. Las piezas con pasta calcárea pertenecen al círculo de la campaniense B, sólo una pieza se pudo asociar con la verdadera campaniense B etrusca (tipo II de Cosa), el resto se agrupa en otra producción, quizás también de origen etrusco, existiendo de igual modo la posibilidad de algunas imitaciones. No se han localizado fragmentos atribuibles por análisis a las producciones al área de Cales.

PALABRAS CLAVE: La Vispesa, yacimiento ibérico, yacimiento romano, barniz negro, EEA-ICP.

ABSTRACT

Fragments of black-gloss ceramic found in the archaeological site of La Vispesa (Tamarite de Litera, Huesca) were studied. The site excavation has showed two occupation periods; the first one in the half of the 3rd century BC and the second one during the republican period, 1st century BC. Thirty-four ceramic samples were selected for their chemical analysis, in order to know the major components of the ceramic bodies by ICP-Atomic Emission Spectrometry. The analysis showed the presence of two ceramic groups: one of non-calcareous clays and another of calcareous clays. The first one corresponds to Campana-A ceramic production; coming from the Ischia-island kilns (Naples golf), all the fragments have a homogeneous composition, even those from the last period, with only typological or visual differences. The calcareous-clay objects belong to the Campana-B category (or B-oide); only one sample could be related to the proper Etrurian Campana-B ceramic (type II from Cosa), the other calcareous samples was associated to other production, either from also Etrurian origin or possibly from imitations. None sample was chemically related to the Cales-area ceramic production.

KEYWORDS: La Vispesa, Iberian archaeological site, Roman archaeological site, black-gloss pottery, ICP-AES.

INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos estudiados, cuyos resultados se exponen, proceden del yacimiento de La Vispesa (Tamarite de Litera, Huesca). Situado al sur de la comarca de la Litera en la zona oriental aragonesa colindante con el término de Lérida, en el interfluvio Cinca-Segre, ocupa un cerro (324 m de altitud) de los que sobresalen en las sierras exteriores del prepirineo.

La primera noticia del yacimiento que llega a la comunidad científica es de 1968 por el espectacular descubrimiento de una pieza inédita, tanto por la atribución cultural como por cronología: la "Estela de Binéfar", denominada así en un primer momento, sin embargo ni se trata de una estela, ni el yacimiento se ubica en el término de Binéfar. Este monumento de carácter conmemorativo, de principios del siglo II a. C., y expresión ideológica de la aristocracia ilergete, que va a dar

lugar a interpretaciones controvertidas, determina el inicio de las investigaciones en el lugar (Domínguez, et al., 2004). Desde 1984 hasta la actualidad se desarrollan excavaciones, aunque de forma intermitente. En el 2000 gracias a una pequeña subvención que otorga el Gobierno de Aragón se consigue poner a salvo la arquitectura que había quedado al aire libre, en peligro de derrumbarse; los trabajos de consolidación los lleva a cabo la empresa Al-Mulk de Teruel (Domínguez, et al., 2004).

El yacimiento tuvo dos momentos de ocupación, a juzgar por el material arqueológico documentado y la distribución y superposición de estructuras arquitectónicas. De la fase más antigua, se conocen varias casas que se dispusieron ordenadamente desde la parte inferior de las ladera sur, oeste y norte hasta la cumbre, adaptándose a la morfología del terreno sin realizar grandes obras de cimentación (Domínguez y Maestro, 1994). Se trata de una fundación de época ibérica plena, de mediados del siglo III a. C, aunque con pervivencia de materiales de etapas precedentes (Domín-guez y Maestro, 2000; Domínguez, et al., 2004). Precisamente la estratigrafía de los espacios de las casas asentadas en la parte superior de las ladera occidental y septentrional es la que ha aportado la mayor densidad de cerámica de barniz negro, asociada a restos de ánforas y cerámica ibérica, posibilitando la realización del trabajo que se presenta a continuación.

En torno al primer tercio del siglo I a. C. se produce un arrasamiento de las casas ibéricas ubicadas en el sector de la cumbre y laderas norte y oeste para construir un gran conjunto arquitectónico delimitado por sendos muros de sillares de buena talla (Domínguez y Maestro, 1994; Domínguez, et al., 2004). El lugar abandona su función para convertirse en un *castellum* cuyo uso pudo ser de carácter civil o tal vez mixto, civil y militar, aunque lo hallado por el momento no permite confirmar lo último. De considerarse la primera opción nos llevaría a relacionarlo con una *mansio*, en este caso al servicio de la vía republicana que los romanos construyeron para unir las poblaciones de *Ilerda* y *Osca*, cuyo trazado que se alteraría posteriormente sustituyendo en esta función el lugar de Las Pueblas del Castellar (Esplús) a La Vispesa (Domínguez, et al., 2004). Como hipótesis de trabajo, en tanto continúan las investigaciones, pensamos que a partir de este momento el conjunto arquitectónico de La Vispesa, con la presencia de un profundo depósito de agua construido con piedra tallada en el interior del conjunto, pudo constituir un *hydreumata*, es decir un lugar de apoyo, descanso y abastecimiento de agua para los usuarios de la vía.

LA CERÁMICA DE BARNIZ NEGRO

La observación del material ha permitido diferenciar varias producciones de barniz negro en el yacimiento destacando en primer lugar, por su volumen, las producciones del tipo A (campaniense A), que suponen el 71,23% de los fragmentos localizados. Le siguen las producciones del tipo B con el 19,66% y en tercer lugar, ya muy alejadas, las producciones de los Talleres Occidentales del siglo III a.C. (1,71%). Por último, las producciones áticas (precampanienses) y la cerámica con pastas grises que suponen un 0,57% cada una.

CAMPANIENSE A

La campaniense A clásica o media se ha definido en cientos de obras (Lamboglia, 1952; 1960; Sanmartí, 1978; Beltrán, 1979; Morel, 1968; 1980; 1981; Pérez Ballester, 1986), su momento de fabricación se suele fechar entre el primer decenio y el último cuarto del siglo II a.C. El origen está en los alfares de la isla de Ischia en el golfo de Nápoles.

Su pasta (fábrica) es de color rojizo-amarronado, con algún tono anaranjado a veces, es dura, granulosa, con numerosas inclusiones de color blanquecino, dorado, negro y plateado (micácea), predominando generalmente las últimas. Suele ser porosa, siendo habitual la aparición de algunas vacuolas o pequeñas grietas. El barniz (pigmento) es, a rasgos generales, de color negro, pero puede oscilar a tonos más grises o rojizos, son frecuentes las manchas digitales junto a los pies en este último tono. Las superficies son rugosas como consecuencia de las marcadas líneas de torno, que suelen ser más frecuentes en el exterior. El pigmento se presenta generalmente espeso, brillante casi de textura metálica o plateada, aunque en algunas es mate. Aparecen huellas de discos de color amarronado en el fondo interno, producidos por la apilación de vasijas en el momento de la cocción, que produce tonos mates en el interior de los fondos. Las zonas erosionadas con mayor pérdida de pigmento son el borde, carenas, zona de apoyo del pie y el fondo interior de las vasijas. La conservación es bastante aceptable.

Otra variante del tipo A es la tardía, que a diferencia de la media, presenta una calidad más baja tanto en la cocción como en el aspecto final de las piezas (Morel, 1981; Arcelin, 1978; Galve, et al., 1996).

Su pasta (fábrica) es de aspecto arenoso, porosa con abundantes vacuolas, con predominio de los desgrasantes micáceos, suelen aparecer fragmentos totalmente pasados de cocción. El color dominante es el marrón rojizo; sin embargo, hay algunas piezas con tonos más claros, más

anaranjados. Aunque suele ser dura, se han localizado piezas con un mayor grado de blandura. El barniz (pigmento) suele ser denso, poco sólido, observándose picaduras, ralladuras y desprendimientos en bordes y fracturas. El torneado es irregular, en general, presentando estrías al exterior y de aspecto rugoso. La superficie vira del mate-luciente hacia el brillante. El color, en general, es negro, tonalidades pardas, aunque también existe un grupo con tonos gris oscuro, con probabilidad debido a diferentes condiciones en la cocción, y aparecen discos de apilamiento. Estas características técnicas de la variante tardía de la Campaniense A parecen corresponder al momento final de la producción del golfo de Nápoles, que representa una pérdida de calidad del producto. Se fecha entre el 100 y el 50/40 a.C. (Morel, 1978; Miró et al., 1988; Aquilué, et al., 2000), aunque existen perduraciones en zonas geográficas muy concretas.

Las diferencias entre estas dos facies se localizan también en el repertorio tipológico de cada una de ellas, siendo el más evidente el identificado con la tardía cuya adscripción de formas y tipos ha suscitado algún que otro debate. En la decoración predominan tres tipos: la impresa con palmetas y rosetas sobre los fondos internos de las piezas (boles y escudillas); los círculos concéntricos de líneas de estrías o incisos en estos mismos fondos (escudillas y platos); y las bandas o líneas pintadas en blanco bajo el labio interior de cuencos profundos y copas con asas.

El primer tipo es habitual en la facies media junto con el tercero y los círculos de estrías que pueden acompañar a las decoraciones impresas, mientras que los círculos concéntricos en solitario son propios de la facies tardía, junto con alguna decoración impresa de hojas de hiedra, que suelen ser ya poco habituales en el tránsito del siglo II al I a.C.

CAMPANIENSE B

Este conjunto se caracteriza porque sus pastas son de tonos más claros que las del tipo A (beige en general). Sus lugares de producción se diversifican por casi toda la península italiana, aunque principalmente se concentran en dos áreas geográficas, que pueden conformar dos subgrupos: uno en Etruria y otro en Campania (Cales). Dada la complejidad que este grupo cerámico ha presentado siempre se han realizado en diversos yacimientos del Mediterráneo occidental análisis químicos que confirman la diferenciación de estas dos producciones (Picon, et al., 1971; Picon, 1988; Morel y Picon, 1994).

Campaniense B etrusca

En este apartado encuadramos las producciones originadas en la Etruria marítima, lo que se conoce como la verdadera campaniense B o tipo II de Cosa (Taylor, 1957). A continuación resumimos brevemente sus características. La pasta (fábrica) es de color beige claro algo rosado. Se observan escasas inclusiones, de tamaño fino, de color blanquecino. La pasta es porosa, pero muy homogénea, pueden aparecer algunas pequeñas vacuolas. En el interior y exterior de la pieza se marcan líneas de torneado o facetas cerca del borde. El barniz (pigmento) es francamente negro, espeso y brillante que tiende a tonos azulados, puede haber pequeñas tonalidades más metalizadas en el resto de la superficie, quizás resultado del proceso de cocción. Las superficies son suaves, satinadas. El pigmento aparece bien conservado, en algunos fragmentos se aprecian concreciones calcáreas debido a procesos postdeposicionales donde se han localizado. Existen zonas de reserva en el fondo exterior de los pies y manchas digitales a su alrededor. Para la decoración se documentaron estrías a ruedecilla con algún círculo inciso o acanalado en los fondos interiores.

Campaniense del círculo de la B

Este subgrupo de La Vispesa es el más numeroso dentro del tipo B, la podríamos haber denominado B-oide, ya que con este nombre se suelen referir aquellos productos semejantes a la campaniense B en la técnica, en sus formas y en la decoración, pero que provienen de alfares ubicados fuera del área de la Etruria marítima. Para algunos autores estas producciones se localizan al norte de Campania y al sur del Lacio, concretamente en el área de Cales, como se ha confirmado con análisis arqueométricos (Morel y Picon, 1994; Escrivá et al., 1992; Aquilué et al., 2000); sin embargo en nuestro caso no se trata de piezas fabricadas en el área de Cales. También detallamos algunas de sus características.

La pasta (fábrica) es de color beige rosado, con manchas anaranjadas y grises, en algunos casos. Es porosa, con vacuolas, con inclusiones micáceas, de aspecto rugoso y granuloso, dura y fina. Existe otras piezas de color beige oscuro, tonalidades rosadas y en ellas las inclusiones suelen ser más numerosas y variadas. El barniz (pigmento) es de color negro o gris muy oscuro, aunque puede presentar tonos marrones, verde oliva o dorados. La superficie no es del todo suave, algo rugosa en el exterior. El pigmento es poco espeso, habitualmente luciente o mate. Se han observado algunas piezas con diferencias entre el exterior y el interior, poco homogéneo, donde las tonalidades no son uniformes, con tonos pardos mates o brillantes, y diferentes intensidades. Estas irregularidades pueden deberse al proceso de cocción o al propio pigmento y cómo se ha aplicado. Hay zonas erosionadas como el borde, líneas de facetado, asas, carenas y zonas de

apoyo, pero no se suele perder el pigmento. En algunas bases se han observado huellas digitales, junto con fondos externos en reserva.

En la decoración se han documentado dos tipos, como son la incisa (círculos concéntricos) y la impresa (círculos de estrías) que se suelen combinar en una misma pieza. Todas aparecen en el fondo interno de los recipientes, habitualmente abiertos como platos y fuentes o las escudillas.

PRODUCCIONES DE LOS TALLERES OCCIDENTALES

Esta denominación intenta agrupar a las producciones de barniz negro que sustituyen a las importaciones griegas. Se trata de talleres que a partir de finales del siglo IV van a producir vasos que copian o imitan las diferentes importaciones que llegan al Mediterráneo Occidental, que nos traslada a momentos de la primera mitad y mediados del siglo III a.C.

La opinión más extendida es localizar estos talleres protocampanienses, según la terminología acuñada por N. Lamboglia (Lamboglia, 1952; Morel, 1981), en un origen común que sería la colonia griega de Rhode (Adroher, 1990; Principal, 1993), aunque estos términos se encuentran incurso de cierto debate (Cura, 2000; Py et al., 1993) aplicándose en exclusividad a las producciones del Taller de las Tres Palmetas Radiales de Roses o del Taller de Roses, claramente identificado en la monografía de Enric Sanmartí (1978). El Taller de las Tres Palmetas Radiales se data entre principios del siglo III y último cuarto del mismo, si bien hay perduraciones hasta el 200 a.C. Las formas realizadas por este taller son la 26 (localizada en La Vispesa), que es la más habitual y conocida, 23, 24/25B, 27ab (localizada en La Vispesa), 28, 31, 36, 40, 42BC, 43BC, 45 y 49; este repertorio repite los esquemas propios de la cerámica ática, por lo tanto la innovación no existe.

La pasta (fábrica) es de color anaranjado con tonos rosados o rojizo amarronado, dura y muy fina, con inclusiones micáceas, de aspecto homogéneo. El barniz (pigmento) es de color negro o gris muy oscuro, espeso, con tonalidades rojizas o pardas en los fondos, denso y suave, aplicado a pincel en formas grandes y por inmersión en las pequeñas, marcas de apoyo de otros recipientes en el fondo interior, fondos externos reservados.

PRODUCCIONES ÁTICAS

Es interesante destacar la existencia en el conjunto que estudiamos de una muestra de cerámica ática. Su importación constituye la más antigua localizada en el yacimiento, enlazando con el momento de penetración de la cultura material de influencia helénica en asentamientos ibéricos, que se extendería por la zona oriental de la comunidad aragonesa, como sucedió en otras comarcas aragonesas como el Matarranya y el Bajo Aragón.

La pasta (fábrica) es de color anaranjado-amarillento, muy fina y dura, homogénea con algún poro, con inclusiones muy pequeñas de caliza. El barniz (pigmento) es de color negro intenso, denso y espeso, adherido, aspecto brillante, suave, con zonas de reserva en el fondo externo.

En nuestro caso se ha localizado un fondo decorado con palmetas ligadas, posiblemente de una forma 22, y un borde reentrante de una escudilla de la forma 21.

CAMPANIENSES DE PASTA GRIS

La aparición de piezas con pasta gris ya es habitual en yacimientos iberromanos del valle del Ebro, debiendo anotar que en la mayor parte de los casos no tiene nada que ver con la campaniense C siciliana (Lamboglia, 1952; Morel, 1981; Aquilué, et al., 2000) y sí con producciones relacionadas con el tipo B, de la que toma los modelos y con la que se distribuye en los intercambios comerciales de finales del siglo II y más concretamente del I a.C.

La pasta (fábrica) es de color gris oscuro, algo pálido en zonas, fina y dura, porosa y alguna vacuola, rugosa, presenta inclusiones de caliza, óxidos y otros elementos. El barniz (pigmento) es de color negro o gris oscuro, denso y adherido, aspecto mate, suave, con zonas de reserva en el fondo externo.

Se han hallado un borde de la forma 6 (F1440) y una pared decorada de una probable Sanmartí 166, aunque no presentan las mismas características que hemos detectado en otras ocasiones (Galve, et al., 1996), pero la escasez de ejemplares impide realizar otras consideraciones.

TIPOLOGÍA CERÁMICA DE IMPORTACIÓN

Por el volumen de los hallazgos se analizan a continuación más detenidamente las dos producciones mayoritarias del yacimiento y sus repertorios formales. El repertorio formal de la campaniense del tipo A para las variantes mediaclásica o tardía se compondría principalmente de boles de pequeño tamaño con el 48,53% (formas 25/F2787-88, 27ab/F2783-4 y 27c/F2825), a continuación los cuencos profundos (formas 31/F2950 y 33/F2973-4) y las escudillas (formas 27B/F2824-5 y 28/F2646) que suponen el 29,41% y por último los platos (formas 5/F2252-55, 6/F1443 y 36/F1312) con el 19,12%. Las copas o vasos con asas (Morel 68/F3131) solamente son un minoritario 2,94%. Como se obser-

va el servicio de mesa se compondría de plato, cuenco o escudilla y bol, muy similar al de otros yacimientos del Mediterráneo. La variante tardía, en este caso, acogería la mayor parte de los platos de las formas 5 y 6, boles de la 25 y 27c, escudillas de la 27B y cuencos de la 31.

En cuanto a la presencia de la campaniense del tipo B, el repertorio de la producción etrusca se centraría en platos de las formas 5/F2250-55 y 6/F1440 y pyxides de la 3/F7544; mientras que el otro subgrupo de pastas claras calcáreas tienen un mayor abanico formal, encabezado por las escudillas (formas 1/F2320-23 y 8/F2245-2566) que suponen el 44,44%, seguidos de los platos (27,78%), en tercer lugar las copas y vasos con asas (F4753, forma 10/F3451 y MP127/F3120) con el 11,11%, idéntico porcentaje que los píxides (F7510) y, por último, las copas sin asas (Sanmartí 166 y F1532) con el 5,56%. En este caso el servicio de mesa pivota en dos formas el plato (forma 5) y la escudilla (forma 1), el resto del repertorio es muy minoritario, quizás por el uso para beber de otro tipo de recipientes importados o de producción local.

El índice de concentración es predominante de la campaniense A sobre la B, con altos porcentajes de la variante media-clásica con formas y decoraciones adscribibles a pleno siglo II; la existencia de piezas de la variante tardía y el peso específico que puede ir teniendo la campaniense B nos indica un momento de los primeros decenios de la siguiente centuria. Las producciones del tipo B mantienen un repertorio también muy clásico y habitual, resulta interesante la presencia de algunos elementos, aunque esporádicos, como las copas F4753, Sanmartí 166 y MP127/F3120, que se están asociando a producciones calenas en fechas transicionales de los siglos II y I a.C. junto con producciones de otras áreas.

Por estos datos tipológicos, deberíamos pensar en dos o tres momentos de ocupación del poblado de La Vispesa:

a) La presencia de elementos áticos y de los Talleres occidentales que pueden haber llegado hasta el yacimiento en el siglo III a.C. sobre un sustrato indígena que recibe elementos exóticos diferentes, con una presencia significativa aunque mínima.
b) La aparición de la campaniense A variante media-clásica con formas pertenecientes al pleno siglo II a.C.: formas 31, 33, 27, 28, Morel 68, etc., junto con decoraciones impresas de palmetas, rosetas en los fondos internos, que nos lleva hasta el 140/130 a.C.
c) La aparición de la campaniense del tipo B a mediados del mismo siglo II, con producciones de pasta clara de varias áreas, que se mezclan con las formas del tipo A variantes clásica y tardía, en un momento cronológico del último cuarto del siglo II y los primeros decenios del I a.C.

Creemos que el conjunto vascular, excluyendo las consideraciones realizadas para los productos anteriores al siglo II, se localiza en un momento posterior a las guerras celtibéricas (133 a.C:), pero muy cercano a los dos últimos decenios de ese siglo, la presencia de producciones B-oides o imitaciones de la B con formas atestiguadas en pleno siglo I, junto con la similitud de niveles con otros poblados leridanos o de la Layetania, nos inclina a enmarcar la fase final del poblado entre el 120 y el 90/80 a.C.

ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS CERÁMICAS DE BARNIZ NEGRO Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

De todo el conjunto de más de 350 fragmentos de cerámica de barniz negro, fueron seleccionadas treinta y cuatro muestras significativas para el análisis de sus pastas mediante Espectrometría de emisión atómica con Plasma de acoplamiento inductivo (EEA-ICP) (ver **Tabla I**). Al seleccionar estas muestras, nuestra intención ha sido incluir 34 muestras, sobre fragmentos de pasta rojiza no calcárea y de pasta clara calcárea, que sirvan como comparativa y que el desarrollo investigador futuro pueda comprobar la coherencia tipológica y morfológica de estas producciones de barniz negro con otras localizados en yacimiento del litoral mediterráneo o del interior peninsular. Para proceder a su análisis fue necesario disolver las muestras mediante un tratamiento ácido ($HF\text{-}HClO_4$). En cada una de las 34 muestras, se determinaron los siguientes elementos: aluminio (Al), calcio (Ca), magnesio (Mg), hierro (Fe), potasio (K), sodio (Na), manganeso (Mn), titanio (Ti), bario (Ba) y estroncio (Sr). Estos elementos fueron elegidos por ser algunos los componentes mayoritarios de las pastas cerámicas y otros por ser componentes minoritarios relevantes, todos ellos son claves para definir la composición química particular de una pasta cerámica y por tanto, relacionarla con el origen de fabricación de los objetos. Los resultados obtenidos de la composición química de las treinta y cuatro muestras fueron expresados como % en peso de los correspondientes óxidos, excepto para bario y estroncio cuyo resultado se da en $\mu g.g^{-1}$ (ppm) (ver **Tabla II**).

Los resultados de la composición química de las 34 pastas van a ser relacionados con los posibles grupos de muestras que resulten tener una composición similar y, por tanto, con un posible origen de fabricación común, que podrá compararse con trabajos publicados por otros investigadores. Para ello, y dado el elevado número de datos, se procedió a un tratamiento estadístico de

Tabla I. Fragmentos estudiados de cerámica de La Vispesa

MUESTRA	NIVEL	SIGLA	TIPO	FORMA	FORMA2
LV01	I	HVIS.84.I.15C'.14	A	6	Borde
LV02	S	HVIS.84.11E'.S.1	A	27c	Borde
LV03	I	HVIS.85.I.2A'.15	A	?	Fondo
LV04	S	HVIS.85.S.67A'I'.3	B?	5	Borde
LV05	I	HVIS.85.I.65A'G'.36	A	?	Fondo
LV06	I	HVIS.85.I.21LL.24	A		Pared
LV07	S	HVIS.85.S.2B'.7	A	28	Borde
LV08	Relleno	HVIS.85.C.150	B?	5?	Carena
LV09	Relleno	HVIS.85.C.27	A	?	Fondo
LV10	II	HVIS.85.II.2D'.4	B-oide	5?	Fondo
LV11	I	HVIS.85.EW.I.21	A	31	Borde
LV12	I	HVIS.87.I.6V.423	A	27b?	Borde
LV13	II	HVIS.87.II.10T.139 7	A		Decor
LV14	S	HVIS.87.S.8V.148	B-oide	?	Asa
LV15	IV	HVIS.87.IV.10W.1333	A	36	Borde
LV16	IV	HVIS.87.IV.4X.1336 -37	A	28	Tapa
LV17	S	HVIS.87.S.8V.149	B?		Pared
LV18	S	HVIS.87.S.6X.474	B?	1	Carena
LV19	S	HVIS.87.S.6V.181	B-oide	?	Carena
LV20	S	HVIS.89.S.10S.952	Cbn III	27?	Fondo
LV21	I	HVIS.89.I.12R.324	A		Decor
LV22	I	HVIS.89.I.12R.322 -323	Ática	22	Fondo
LV23	S	HVIS.89.S.12Y.458	B?		Decor
LV24	I	HVIS.89.I.18U.406	B?		Decor
LV25		HVIS.84.9LL.1	B?	1	Borde
LV26	Re	HVIS.85.C.21?	B?	5	Borde
LV27		HVIS.89.B.LE	B?	F1532	Borde
LV28	I	HVIS.90.12Ñ.I.1166	Cbn III	26?	Fondo
LV29	I	HVIS.90.14M.I.567	B-oide	?	Fondo
LV30	I	HVIS.90.20LL.I.1204	B	?	Pared
LV31	I	HVIS.91.LN.22Ñ.I.399	B?	8?	Fondo
LV32	I	HVIS.91.LN.24P.I.922	A	?	Fondo
LV33	S	HVIS.00.S.B.2129	B?	S166	Borde
LV34	S	HVIS.00.S.B.2163	B?	F4753	Fondo

los mismos por Análisis de agrupaciones (Cluster Analysis). Los resultados estadísticos de este tratamiento se muestran mediante el dendrograma de la **figura 1**.

En el dendrograma puede verse que las pastas cerámicas se agrupan en dos conjuntos principales, más importantes por el número de muestras que aparecen en ellos, quedando el resto de ellas independientes. Aparecen en una primera diferenciación dos tipos de pastas (ver **Tabla II**), uno no-calcáreo (%CaO < 8%) y otro calcáreo (%CaO > 8%). Dentro de estos dos tipos las muestras se agrupan, sobre todo, en dos conjuntos. Las dos agrupaciones más importantes incluyen cada una muestras con composición química muy similar, con coeficientes de variación dentro de cada grupo menores de un 15% en general. Estos conjuntos pudieron además ser relacionados mediante datos arqueológicos y arqueométricos publicados con posibles áreas de producción (ver **Tabla III**). Además de estos grupos, las muestras LV20, 22 y 28, entre las no-calcáreas, y las LV10, 14, 29, 19 y 30, entre las calcáreas aparecen con composiciones diferenciadas. Una de las piezas analizadas (LV22) se relaciona con las producciones áticas

Tabla II. Grupos de composición de los fragmentos de cerámica tras el análisis estadístico de los resultados (% en peso de los óxidos y $\mu g.g^{-1}$ = ppm para Ba y Sr).

REF.	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	Ba	Sr	Procedencia
Pastas no-calcáreas											
LV01	17,45	5,35	4,10	1,48	4,20	2,07	0,634	0,125	261	161	**Campana A**
LV02	18,47	5,21	3,70	1,40	4,62	2,36	0,593	0,133	256	157	
LV03	17,17	4,86	3,84	1,36	4,18	2,33	0,570	0,121	356	181	
LV05	18,07	5,25	4,29	1,47	4,74	2,11	0,627	0,126	300	175	
LV06	17,90	4,60	3,53	1,34	5,10	2,31	0,561	0,110	210	148	
LV07	18,55	4,99	5,37	1,73	4,11	2,35	0,666	0,123	381	212	
LV09	16,71	4,24	4,01	1,38	4,60	2,36	0,525	0,114	256	175	
LV11	17,46	4,39	4,02	1,38	4,85	2,48	0,563	0,118	218	157	
LV12	18,93	4,85	3,19	1,37	5,44	2,91	0,638	0,128	249	156	
LV13	16,60	4,24	3,15	1,27	5,29	2,63	0,534	0,121	222	148	
LV15	17,00	4,65	3,94	1,41	4,69	2,63	0,595	0,120	232	168	
LV16	17,32	4,53	3,69	1,44	4,83	2,48	0,578	0,116	226	162	
LV21	17,40	4,38	4,74	1,43	4,81	2,54	0,577	0,113	215	161	
LV32	18,21	4,29	3,24	1,42	4,36	2,90	0,569	0,120	239	172	
Media	**17,66**	**4,70**	**3,92**	**1,42**	**4,70**	**2,46**	**0,588**	**0,121**	**259**	**167**	(n=14)
DS	*0,71*	*0,39*	*0,61*	*0,11*	*0,40*	*0,25*	*0,041*	*0,006*	*52*	*16*	
DSR(%)	4,02	8,26	15,52	7,42	8,57	10,12	6,90	5,25	20	10	
LV20	14,38	4,91	3,21	2,77	3,80	0,52	0,653	0,064	686	202	**¿?**
LV28	19,20	7,06	5,26	2,33	3,49	1,05	0,784	0,064	563	170	**¿Rosas?**
LV22	16,08	7,78	7,24	4,22	3,81	0,78	0,748	0,093	424	209	**Ática**
Pastas calcáreas											
LV04	16,43	6,20	11,54	2,82	3,08	0,63	0,699	0,072	333	309	**Campana B**
LV08	14,62	5,53	10,94	2,55	3,11	0,72	0,636	0,073	422	316	**o imitación**
LV17	14,85	5,65	11,00	2,45	3,04	0,68	0,622	0,062	338	321	
LV18	15,23	6,07	12,19	2,63	3,11	0,89	0,645	0,084	331	355	
LV23	15,76	5,85	10,32	2,47	3,00	0,71	0,675	0,076	466	331	
LV24	15,13	5,90	11,03	2,55	3,08	0,86	0,647	0,088	271	353	
LV25	15,73	4,91	12,03	2,44	3,03	0,81	0,620	0,075	262	439	
LV26	15,53	5,03	11,43	2,43	2,82	0,72	0,624	0,063	333	337	
LV27	14,93	5,17	11,18	2,51	2,76	1,00	0,634	0,077	224	446	
LV31	15,34	5,15	10,14	2,45	3,17	1,06	0,608	0,072	223	291	
LV33	15,58	5,16	9,60	2,38	2,71	1,00	0,614	0,067	288	343	
LV34	16,11	5,50	10,24	2,85	2,97	1,33	0,658	0,072	229	417	
Media	**15,44**	**5,51**	**10,97**	**2,54**	**2,99**	**0,87**	**0,640**	**0,073**	**310**	**355**	(n=12)
DS	*0,53*	*0,43*	*0,78*	*0,15*	*0,15*	*0,20*	*0,027*	*0,007*	*77*	*51*	
DSR(%)	3,42	7,81	7,14	5,98	4,97	23,5	4,15	10,2	25	14	
LV29	15,52	5,45	11,10	1,70	2,83	0,91	0,677	0,065	359	262	**¿?**
LV10	12,99	5,10	12,69	2,17	2,53	0,82	0,557	0,072	525	374	**¿?**
LV14	13,58	5,33	14,50	2,44	3,01	0,67	0,583	0,074	332	470	**¿?**
LV19	13,58	5,57	13,58	2,69	3,04	0,65	0,602	0,075	873	453	**¿?**
LV30	16,69	6,24	10,25	3,05	2,86	0,80	0,728	0,132	318	298	**Camp. B (¿Cosa?)**

DS: Desviación estándar. DSR(%): Desviación estándar relativa

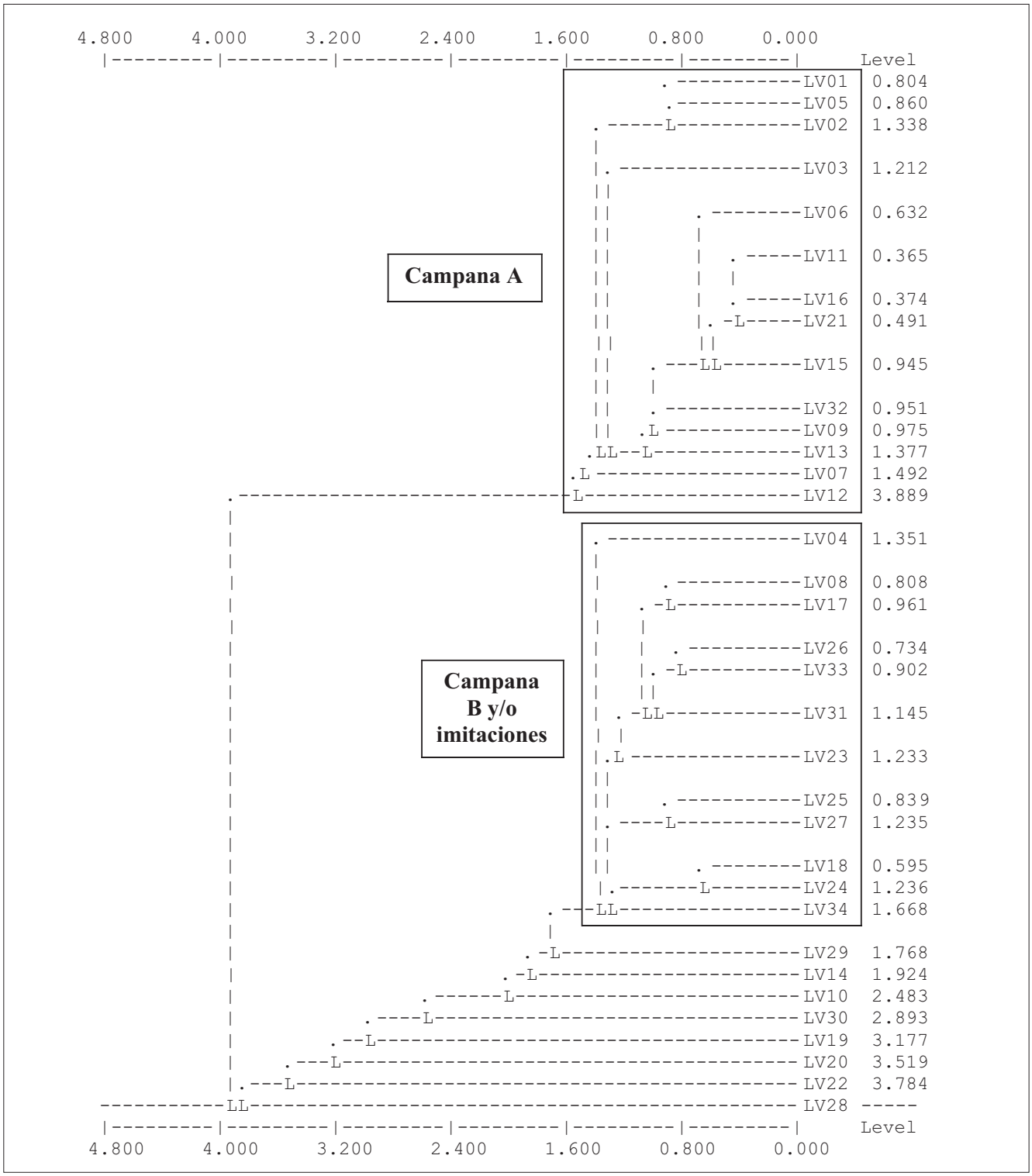


Fig. 1. Dendrograma correspondiente al análisis estadístico de agrupaciones para las muestras de cerámica campaniense.

o precampanienses de la Magna Grecia (fondo de forma 22 decorado con palmetas ligadas), mientras que otros se pueden encuadrar en las producciones cerámicas del siglo III a.C. en el Golfo de Rosas (Taller de las Tres Palmetas Radiales de Rhode) (Picon, 1988), como es el fondo decorado de una fuente de la forma 26 (LV28).

Las piezas del primer grupo corresponden a la producción de la campaniense A (pastas no calcáreas tonos rojizos) e incluyen 14 muestras, que suponen el 5,6% del número total de fragmentos (ntf) de su grupo en La Vispesa. Entre ellas se han analizado boles (forma 27), cuencos (forma 31), escudillas (forma 28) y platos (formas 6 y 36), como se puede apreciar en el gráfico de la **figura 2**.

Tabla III. Resultados sobre composición de pastas de cerámica campaniense o de barniz negro publicados por otros autores.

Ref.	TIPO	ORIGEN	PASTA	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO2	MnO	Ba	Sr
Mirti et al. (1998)	Campana A	Nápoles	rojo		18,8	5,01	3,49	1,53	4,99	3,12	0,764	0,135	293	192
Mirti et al. (1995)	Campana A				18,5	5,03	3,21	1,63	5,03	2,75	0,725	0,142	225	180
Picon (1988)	Campana A			59,5	19,4	5,8	4,7	1,6	5,2	2,7	0,74	0,145	419	251
Morel y Picon (1994)	Campana A			60,2	19,4	5,45	3,8	1,59	5,21		0,735	0,138	278	387
Mirti et al. (1998)	Campana B	Italia central	clara		17,8	7,12	9,68	3,36	2,50	0,861	0,930	0,157	444	324
Maggetti et al. (1981)	Campana B	Cales	crema	58,9	17,1	6,27	9,11	3,06	3,03	0,95	0,77	0,11	418	300
Maggetti et al. (1981)	Campana B	Cales	crema	59,5	17,4	6,60	9,0	3,37	2,96		0,79	0,11		
Picon (1988)	Camp. B-oide	Cales		58,0	16,7	6,6	11,2	2,8	3,1	0,6	0,75	0,107	393	346
Morel y Picon (1994)	Camp. B-oide	Cales		58,8	17,3	6,79	10,1	2,89	3,09		0,783	0,106	410	342
Picon (1988)	Campana B	Cosa		55,0	18,3	7,4	11,5	3,4	2,6	0,7	0,87	0,148	432	325
Morel y Picon (1994)	Campana B	Cosa		55,1	18,1	7,20	11,1	3,39	2,57		0,859	0,147	414	330
Mirti et al. (1998)	Campana B	imitación	clara o gris		16,1	6,09	12,5	2,85	2,76	0,862	0,803	0,107	471	457
Mirti et al. (1998)	Campana C	Sicilia oriental, Siracusa	gris		14,3	5,95	12,5	1,79	2,18	0,759	0,899	0,075	634	521
Morel y Picon (1994)	Campana C			59,3	15,1	6,16	13,1	1,92	2,06		0,844	0,066	532	627
Picon (1988)	Pequeñas estampillas			54,9	17,9	7,1	12,8	2,7	2,8	0,7	0,79	0,145	593	460
Morel y Picon (1994)	Barniz negro	Latium		55,3	17,9	7,14	11,8	2,66	2,76		0,794	0,144	613	458
Picon (1988)	Barniz negro	Rosas		57,7	19,8	7,7	6,9	2,3	3,3	1,1	0,96	0,077	870	217

Todas las piezas del tipo A, que recordemos es el grupo mayoritario de barniz negro de La Vispesa, mantienen una homogeneidad en la composición de sus pastas y proceden de los hornos de la isla de Ischia (golfo de Nápoles), incluyendo las encuadradas en la variante tardía, manifestando estas diferencias en las formas tipológicas de ese momento de producción y en el aspecto final de su fabricación, más descuidado, pero no en la composición de sus pastas (ver la **Tabla III** para comparar con los resultados publicados por otros autores).

Las piezas del segundo grupo con pasta clara calcárea que pertenecen al denominado círculo de la campaniense B han supuesto el 24,64% (17 muestras) del ntf de su grupo en el yacimiento. La mayor parte de los fragmentos se agrupaban en platos de la forma 5 y platito F1532, en las escudillas (formas 1 y 8) y cuencos como la Sanmartí 166 y en vasos con asas como la forma 10 y la F4753, tal como se muestra en el gráfico de la **figura 3**. De los fondos analizados, cuatro tenían decoración en su interior formada por círculos concéntricos o acanalados y círculos de estrías a ruedecilla. Este grupo, aun siendo homogéneo, posee una mayor dispersión en la composición de algunos elementos (como sodio o bario), esto podría indicar varios lugares de procedencia o que coexistan fragmentos de tipo B con alguna imitación.

Destacan algunas piezas que se aíslan de este grupo de pastas calcáreas, como las LV10 y LV14, LV19 y LV29 (ver **Tabla II** y **Fig. 1**) que podrían ser imitaciones, no pudiéndose asociar a ninguna de las referencias conocidas de campanienses del tipo B, y luego dentro del grupo también parece apreciarse dos tendencias, con distintas proporciones de Ba y Sr. También en la comparativa que se ha realizado de este grupo con las referencias que existen se han podido observar diferencias de

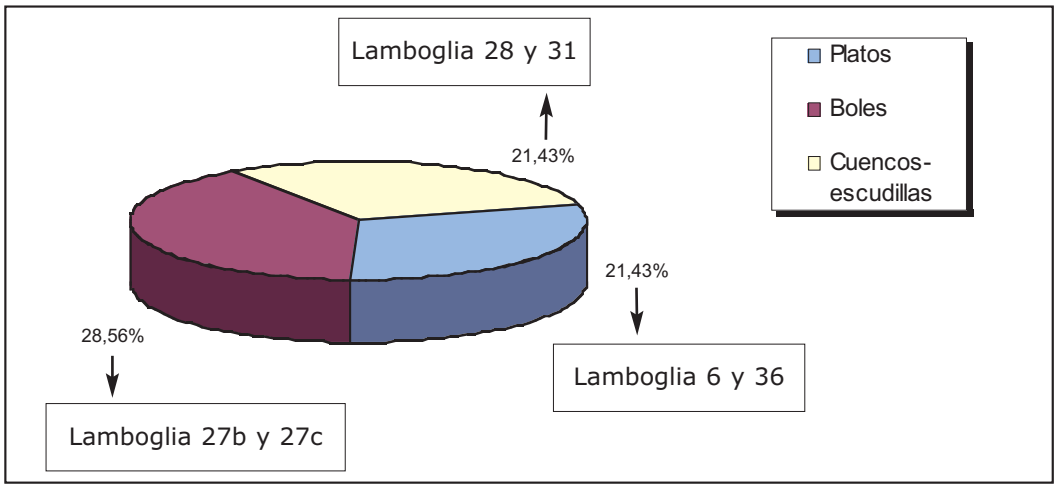


Fig. 2. Repertorio formal de la campaniense A.

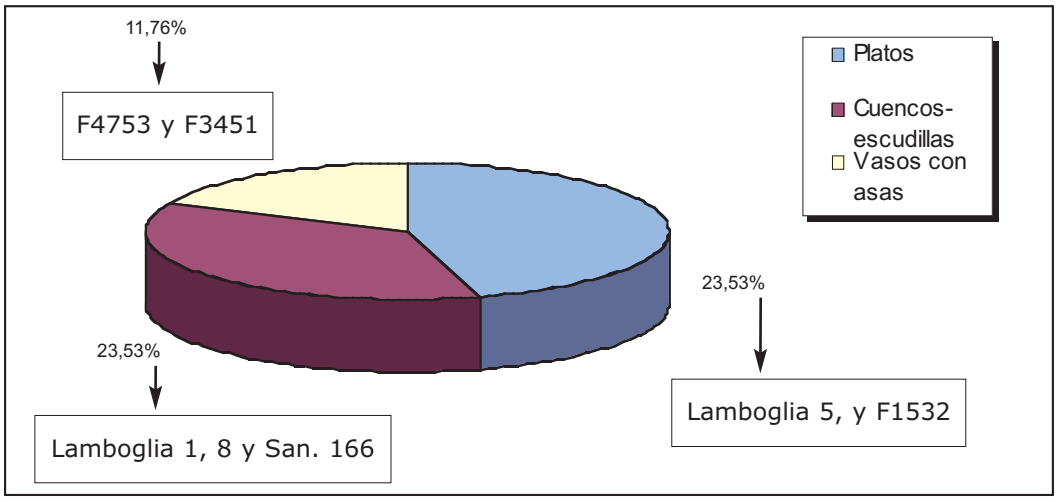


Fig. 3. Repertorio formal de la campaniense B.

valores en varios elementos. Por todo ello no hemos podido acomodar estos datos a otros existentes para llegar a conocer la posible procedencia de estas cerámicas de importación.

A diferencia del grupo de campaniense A, entre las pastas calcáreas solamente una pieza (LV30) se pudo asociar con la producción de la verdadera campaniense B etrusca (tipo II de Cosa) (Picon, 1988; Morel y Picon, 1994). Mientras que en el resto del material analizado no se puede hablar de una homogeneidad de pastas.

Por lo tanto, el grupo de pastas claras calcáreas contiene un mayor número de elementos que hace que sea más disperso en sus composiciones, pudiéndose barajar varios lugares de fabricación. Como hemos visto, este grupo del tipo B que aparece en La Vispesa no pertenece a la verdadera campaniense B (tipo II de Cosa), del que han aparecido unos pocos fragmentos, y tampoco son de producción calena, al menos de lo que conocemos hasta la fecha, con lo cual suponemos que nos hallamos ante una producción que puede tener diversos orígenes:

a) Que pertenezca a otro grupo de talleres del interior del área etrusca (sur o interior de Etruria).
b) Que se trate de una producción propia de la Península Ibérica, como ha sucedido con talleres del sur de Francia o en la colonia de Rhode, en el siglo II a.C.
c) Que pertenezca a otros talleres de otra zona geográfica de la península italiana, por ejemplo el Sur de Italia o de Sicilia.

Lo que puede parecer a todas luces paradójico es que, si nos hubiéramos basado exclusivamente en el análisis morfológico de las piezas, es posible que muchas de ellas hubieran sido incluidas en las producciones calenas (Sanmartí 166, F4753, forma 1), pero el análisis de pastas realizado no depara dudas al respecto, sobre todo al compararlas con los análisis realizados por Picon y otros investigadores en piezas del Sur de Francia, Cosa, Cales, Lacio, etc.

Por lo tanto, nos encontramos ante una disyuntiva, la mayor parte de los investigadores aluden a determinadas tipologías y características

morfológicas para asociar repertorios formales a las producciones calenas, sin paralelizar esta información con análisis de pastas (Aquilué, et al., 2000). Ahora con los datos de La Vispesa, este repertorio formal no se puede asociar *stricto sensu* a las producciones calenas de la variante media o tardía, por ejemplo, no hasta que no tengamos un mayor volumen de datos analíticos sobre yacimientos hispánicos.

Como hipótesis final planteamos que las formas predominantes y con mayor difusión en el valle medio del Ebro son la 1 y la 5, que pueden formar un servicio de mesa, que se difunden en cronologías posteriores a las guerras celtibéricas siendo habituales a caballo de los siglos II y I a.C., conformando en muchos poblados el denominado horizonte sertoriano, que en ocasiones se han relacionado con las producciones del tipo B empuritanas, que ahora se asocian con las producciones B-oides o producciones calenas del período tardío (Arasa, 2001).

¿Por qué no podemos pensar que estas producciones diferentes que no son calenas, que no son de la Etruria marítima, pueden pertenecer realmente a talleres del área de Empùries? Muchos datos nos pueden avalar esta posibilidad:

- Existencia de una tradición alfarera en la zona del golfo de León.
- Mayor peso específico y volumen de hallazgos de estas producciones en la propia Empúries.
- Difusión y presencia de estas producciones en todo el litoral catalán y levantino, sobre todo en la Layetania.
- Penetración de estos productos y otros hacia el interior del valle medio del Ebro: vino y aceite layetano, cerámica gris de la costa catalana, etc.
- Presencia desde etapas tempranas de intercambios y relaciones entre los diferentes municipia del Ebro con Tarraco, Empùries, etc.
- Mejora y acondicionamiento de las comunicaciones y vías por las comarcas leridanas a partir del 125-110 a.C.

La teoría inicial de Sanmartí (1978) sobre la posibilidad de unas imitaciones de campaniense B en la propia Empùries pueden ir tomando forma, aunque hasta que no se tenga un repertorio más amplio de análisis en diferentes áreas del litoral y del interior no podremos más que realizar conjeturas e hipótesis.

CONCLUSIONES

El resultado obtenido en este estudio es de vital importancia, ya que ha confirmado la línea de investigación iniciada desde las primeras campañas de excavación, a pesar de la dificultad que plantea la aparición de los materiales muebles mezclados debido a la reutilización y alteración de los niveles ibéricos en el proceso de construcción de la edificación romana. La presencia de cerámica ática y cerámica de barniz negro tipo A corresponde a las importaciones del asentamiento ilergete en su fase tardía (Maestro, 1992), mientras que la existencia de las producciones tipo B y C corresponde al segundo momento cronológico del yacimiento.

BIBLIOGRAFÍA

ADROHER, A.M. 1990. "Análisis cronológico del yacimiento ibérico de Puig Castellet (Lloret de Mar) a partir de las cerámicas de barniz negro". *Cypsela* 8, pp. 79-85.

AQUILUÉ, X., GARCÍA, J., GUITART, J., (eds). 2000. "La ceràmica de vernís negre dels segles II i I aC: Centres productors mediterranis i comercialització a la Peninsula Ibérica". Taula Rodona, Empúries, 4-5/junio/1998. Mataró.

ARASA, F. 2001. *La romanització a les comarques septentrionals del litoral valencià. Poblament ibèric i importacions itàliques en els segles II-I aC*. SIP Trabajos Varios 100, Valencia.

ARCELIN, P. 1978. "Note sur les cèramiques à vernis noir tardives en Provence Occidentale". *Archeologie en Languedoc* 1, pp. 105-125.

BELTRÁN, M. 1979. "La cerámica campaniense de Azaila. Problemas de cronología del Valle Medio del Ebro". *Caesaraugusta* 47-48, pp. 141-232.

CURA, M. 2000. "Sobre les produccions relacionables amb la ceràmica de Gnatia localitzades al jaciment prerromà del Molí d'Espígol de Tornabous (Lleida) i la problemàtica de les ceràmiques de vernís negre a finals del segle III a.C.". *Saguntum* 32, pp. 115-122.

DOMÍNGUEZ, A., MAESTRO, E. 1994. *La Vispesa, foco de romanización de la Ilergecia Occidental*, Huesca.

DOMÍNGUEZ, A., MAESTRO, E. 2000. "Les processus durbanisation à làge du Fer: Lexemple de la regiòn de la Litera (Huesca, Espagne)", en Colloque Internacional: sur *Les processus durbanisation à làge du Fer. EisenzeitlcheUrbanisationsprozessus. Section Lurbanisation vue lEurope méditerranénneGlux-en-Glenne, 1998, Bibracte, 4,* Glux-en-Glenne (Borgoña), p.39-48.

DOMÍNGUEZ, A., MAESTRO, E., MONFORTE, A. 2004. "Conservación y consolidación de La Vispesa (Tamarite de Litera, Huesca)". *Salduie* 4, pp. 363-380.

GALVE, M.P., et alii. 1996. *Los antecedentes de Caesaraugusta. Estructuras domésticas de Salduie (calle Don Juan de Aragón, 9, Zaragoza)*. Zaragoza.

HATCHER, H., HEDGES R.E.M., POLLARD, A.M., KENRICK, P.M.. 1980. "Analysis of Hellenistic and Roman fine pottery from Benghazi". *Archaeometry* 22 [2], pp. 133-151.

LAMBOGLIA, N. 1952. "Per una classificazione preliminare della ceramica campana", en *Atti Iº Congr. Intern. di Studi Liguri (Bordighera, 1950)*, pp. 139-206.

MAESTRO, E. 1992. "Época Ibérica", en *Fraga en la Anti-güedad*. Colección Urganda, n.º 6, Fraga, pp. 133-146.

ESCRIVÁ, V., MARÍN, C., RIBERA, A. 1992. "Unas producciones minoritarias de barniz negro en Valencia durante el siglo II a.JC.", *Estudios de arqueología ibérica y romana. Homenaje a Enrique Pla Ballester*, T.V. SIP 89, pp. 411-442.

MAGGETTI, M.G., SCHWANDER, H., PICON, M., WESSINCKEN, R. 1981. "Campanian pottery: the nature of the black coating". *Archaeometry* 23, pp. 199-207.

MIRÓ I CANALS, J., PUJOL I DEL HORNO, J., GARCÍA I ROSELLÓ, J. 1988. *El dipòsit del sector occidental del Poblat Ibèric de Burriac (Cabrera de Mar. El Maresme)*. Laietania 4 (monográfico), Mataró.

MIRTI, P., ACETO, M., PREACCO ANCONA, M.C. 1998. "Campanian pottery from Ancient Bruttium (Southern Italy): Scientific analysis of local and imported products". *Archaeometry* 40 [2] 311-329.

MIRTI, P., CASOLI, A., BARRA, M., PREACCO, M.C. 1995. "Fine ware from Locri Epizephiri: A provenance study by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy". *Archaeometry* 37 [1], pp. 41-51.

MOREL, J.P. 1968. "Céramique à vernis noir du Maroc". *Antiquités Africaines* 2, pp. 55-76.

MOREL, J.P. 1978, "A propos des céramiques campaniennes de France et d'Espagne", *Archeologie en Languedoc*, 1, pp. 149-168.

MOREL, J.P. 1981. *Céramique campanienne: les formes.* París.

MOREL, J.P, PICON, M. 1994. "Les céramiques étrusco campaniennes: recherches en laboratoire", en Olcese, G., *Ceramica romana e archeometria: lo stato degli studi. Atti delle Giornate Internazionali di Studio Castello di Montegufoni (Firenze)1993*, Università di Siena, Firenze, pp. 23-46.

MOREL, J.P. 1998. "L'étude des céramique à vernis noir, entre archéologie et archéometrie", en ATTI Seminario Internazionale di Studio: Indagini archeometriche relative alla ceramica a vernice nera: nuovi dati sulla provenienza e la diffusione, Milano 22-23 novembre 1996, Como, pp. 9-22.

PÉREZ BALLESTER, J. 1986. "Las cerámicas de barniz negro campanienses: estado de la cuestión". *Boletín Museo Arqueológico Nacional* IV, 1, pp. 27-46.

PICON, M. 1988. "Sur l'origine de quelques groupes de céramiques d'Olbia: céramiques à vernis noir, céramiques de cuisine, céramiques à pâte claire", en Bats, M., *Vaiselle et alimentation à Olbia de Provence*, Rev. Arch. De Narbonnaise, suppl.18, pp. 249-264.

PICON, M. 1995. "Compositions chimiques et détermination de l'origine des céramiques: réflexions sur la nature des preuves", en Estudis sobre Ceràmica Antiga, Universitat de Barcelona, pp. 229-233.

PICON, M., VICHY, M., CHAPOTAT, G. 1971. "Notes sur la composition des céramiques campaniennes de type A et B". *Rei Cretariae Romanae Fautorum* Acta XIII, Tomgres (BEL), pp. 82-88.

PRINCIPAL, J. 1993. "La ceràmica de vernís negre del Tossal de Les Tenalles (Sidamon-Pla d'Urgell)". *Gala* 2, pp. 89-136.

PY, M. et alii. 1993. Dictionnaire des Céramiques Antiques (VII s. av. n.è.-VII a. de n.è) en Méditerranée nord-occidentale (Provence, Languedoc, Ampurdan). Lattara, 6.

SANMARTÍ, E. 1978. *La Cerámica Campaniense de Emporion y Rhode.* (2 vols.), Monografías Ampuritanas IV, Barcelona.

SANMARTÍ, E., PRINCIPAL, J. 1997. "Las cerámicas de importación itálicas e ibéricas, procedentes de los campamentos numantinos". *Revista d'Arqueologia de Ponent* 7, pp. 35-75.

TAYLOR, D.M. 1957. "Cosa, black-glaze pottery". *Memoirs of the American Academy in Rome*, 25, pp. 68-193.

ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DEL TALLER DE *TERRA SIGILLATA* DE MONT-ROIG DEL CAMP (BAIX CAMP, TARRAGONA)

ARCHAEOMETRIC STUDY OF THE *TERRA SIGILLATA* WORKSHOP OF MONT-ROIG DEL CAMP (BAIX CAMP, TARRAGONA)

M. Madrid i Fernández[1] & J. Buxeda i Garrigós[1]
1. Equip de Recerca Arqueomètrica de la Universitat de Barcelona (ERAUB), Dpt. de Pre-història, Història Antiga i Arqueologia. Universitat de Barcelona

RESUMEN

Las excavaciones arqueológicas realizadas en el área catalana durante los últimos años han revelado la existencia de materiales y estructuras en diversos yacimientos que indicarían la producción de *terra sigillata* en esta zona. La mayoría de estos posibles centros todavía no se han caracterizado arqueométricamente, por lo que no existen Grupos de Referencia (GR) que permitan su identificación en yacimientos donde se podrían haber comercializado sus productos. Dado que la creación de estos GR es necesaria para la realización de estudios de proveniencia basados en los análisis químicos, se decidió caracterizar arqueométricamente uno de estos centros, el taller de Mont-roig del Camp, con la intención de ampliar la base de datos de GR de *terra sigillata* y conocer su tecnología de producción. La muestra se compone de veintitrés individuos (Ic), la composición química de los cuales se ha determinado por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y la mineralógica por Difracción de Rayos X (DRX). De manera complementaria, se han realizado observaciones por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) sobre algunos individuos para conocer la microestructura y el estado de sinterización de la matriz, cosa que también permite corroborar la TCE.

PALABRAS CLAVE: Mont-roig del Camp, *terra sigillata* hispánica, proveniencia, tecnología

ABSTRACT

In recent years, the archaeological excavations in the Catalan area have re- vealed the presence in several sites of materials and structures which point to the production of *terra sigillata*. Most of them have not yet been archaeometrically characterized. Therefore, no Reference Group (GR) exists that enable the identification of their products in consumption centres. Since the establishment of such GR is necessary for provenance studies based on chemical analyses, it was decided to archaeometri cally characterize one of these production centres, Mont-roig del Camp. This should enable to increase the number of *terra sigillata* GR in our data base, as well as to gain information about the technology of production. The sample is made up of 23 individuals (Ic), whose chemical composition has been determined by means of X-Ray Fluorescence (XRF), while the mineralogical one has been determined by means of X-Ray Diffraction (XRD). Moreover, several individuals have been selected for Scanning Electronic Microscopy (SEM) in order to study their microstructure and sintering state, which would also enable to estimate the equivalent firing temperature (EFT).

KEYWORDS: Mont-roig del Camp, Hispanic *Terra Sigillata*, provenance, technology

INTRODUCCIÓN

Las evidencias relacionadas con la producción de *terra sigillata* hispánica son cada vez más abundantes en Catalunya. Además de los ya tradicionalmente conocidos taller de Abella (Navès) (Serra 1925, Buxeda y Gurt 1994, Buxeda 1995, Buxeda *et al.* 1995) y del posible taller de Solsona (Serra 1924), se han puesto al descubierto diversos restos que parecen indicar la existencia de producción, o en algunos casos, como mínimo, la intención de diversos ceramistas de producir *terra sigillata* hispánica (Bermúdez y Massó 1984-85; Buxeda y Campillo 2000-2001; Buxeda y Madrid 2000; Casas *et al.* 1990; Madrid 2005; Marí y Mascort 1988; Pascual 1977, Pérez 1990, 1993; Prevosti 1981; Roca 1978; Vilaseca y Adiego 2002). En el caso de Mont-roig del Camp (**Fig. 1**), en el año 1983 se descubrieron una serie de estructuras y materiales que se relacionaron con

un centro de producción cerámica (Pallejà 1994). Respecto a la producción de *sigillata* hispánica, ésta quedó demostrada por la presencia de moldes para la producción de *sigillata*, *sigillata* propiamente dicha, fallos de cocción, diversos fragmentos de escoria cerámica y elementos para la fabricación cerámica, como carretes para amontonar las piezas y tubos. Estos tubos son interpretados por la responsable de la excavación como conducciones cerámicas de agua caliente, que estarían relacionados con la producción cerámica. Otra posibilidad, consistente con la fabricación de *terra sigillata*, sería que correspondieran a los tubos que aíslan la cámara de cocción de los gases, para conseguir una atmósfera plenamente oxidante. La autora, de acuerdo con las formas de *sigillata* recuperadas en el yacimiento, propone el período de máxima actividad del taller entre finales del siglo I e inicios del siglo II, teniendo su final a inicios del siglo III.

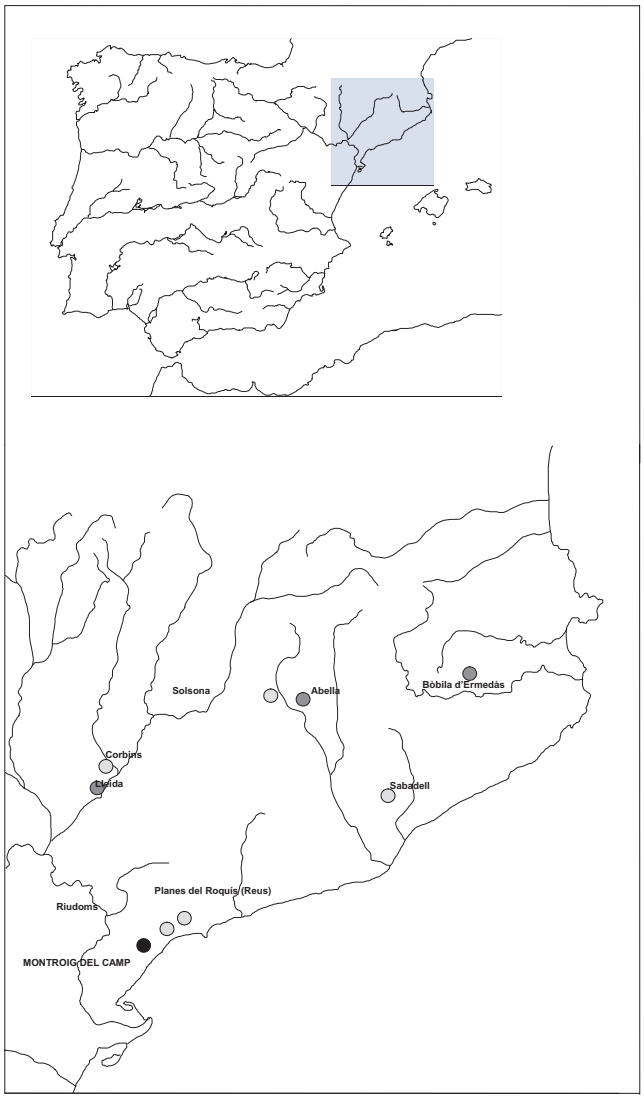


Fig. 1. Yacimientos de Catalunya relacionados con la producción de terra sigillata. En gris oscuro, centros caracterizados arqueométricamente por el ERAUB. En gris claro, centros no caracterizados. En negro, Mont-roig del Camp.

ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO

El trabajo arqueométrico se inicia con el muestreo aleatorio sobre los diferentes tipos de materiales encontrados en el taller y depositados en el Museu Nacional Arqueològic de Tarragona. Así, de los veintrés individuos (Ic) que componen la muestra (MON001 a MON023), tres corresponden a elementos para la fabricación cerámica, tres a moldes para la fabricación de *terra sigillata* y dieciséis a *terra sigillata* propiamente dicha (**Tabla I**). De estos dieciséis Ic, diez tienen tipología identificable segura y cuatro posible, siendo la forma más abundante la copa Drag.37.

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

La composición química del material se ha determinado por Fluorescencia de Rayos X (FRX)[1]. Una vez obtenidos los resultados, se ha realizado un trabajo de asociación de patrones utilizando la base de datos del ERAUB que contiene los grupos de referencia (GR) de los talleres de *terra sigillata* hispánica caracterizados hasta la actualidad. Como resumen de este trabajo estadístico presentamos el dendrograma de la **Figura 2** realizado con el programa S-Plus (MathSoft, 1999) utilizando la distancia euclidiana al cuadrado y el proceso aglomerativo del centroide sobre la subcomposición Al_2O_3, MnO, TiO_2, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, SiO_2, Ba, Rb, Th, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Ni y Cr transformados en logaritmos de razones utilizando el Fe_2O_3 como divisor (Aitchison 1986, 1992; Buxeda, 1999). Aunque también se han determinado las concentraciones para los componentes P_2O_5, Pb y Cu, éstos no han sido considerados para el análisis de agrupamiento debido a su alta variabilidad, posiblemente causada por contaminaciones durante el enterramiento. El estudio del dendrograma permite identificar que la mayoría de individuos procedentes del taller de Montroig del Camp presentan diversas composiciones (**P1** a **P5**), no relacionadas con ninguno de los GR o URCP (unidades de referencia composicional de pasta) (Buxeda *et al*., 1995) conocidos arqueométricamente. La excepción la forman los individuos MON001 y MON005, que se integran claramente en la URCP E1/E3 que corresponde al Grupo de Tricio, y el individuo MON023 que queda aislado debido a un proceso de alteración y contaminación producido durante el enterramiento.

1. Los análisis de FRX se han realizado en los *Serveis Cientificotècnics de la Universitat de Barcelona*. Condiciones y rutina analítica en Madrid 2004, Madrid 2005 y Hein et al. 2002.

Tabla I. Individuos analizados procedentes del taller de Mont-roig del Camp

Ic	*Contexto*	Tipología	Figura	Proveniencia post-análisis
MON001	*Cala 2, estrat 2*	Drag.15/17	-	Grupo de Tricio
MON002	*Cala 2, estrat 2*	Drag.15/17	9	Montroig – P5
MON003	*Cala 2, estrat 2*	Drag.27	9	Montroig – P5
MON004	*Cala 2, estrat 2*	Posible Drag.37	9	Montroig – P5
MON005	*Cala 2, estrat 2*	Posible Drag.37	-	Grupo de Tricio
MON006	*Cala 2, estrat 2*	Tinter	9	Montroig – P5
MON007	*Cala 2, estrat 2*	Ritt.8?	9	Montroig – P5
MON008	*Cala 2, estrat 2*	Molde	9	Montroig – P5
MON009	*Cala 2, estrat 5*	Posible Tubo	8	Montroig – P1
MON010	*Cala 2, estrat 5*	Molde	8	Montroig – P4
MON011	*Cala 2, estrat 5*	Molde	8	Montroig – P3
MON012	*Cala 2, estrat 5*	Molde	8	Montroig – P3
MON013	*Cala 2, estrat 5*	Posible Tubo	8	Montroig – P2
MON014	*Cala 2, estrat 5*	Posible Tubo	8	Montroig – P2
MON015	*Cala 3, estrat 5*	Hisp.7	9	Montroig – P5
MON016	*Cala 3, estrat 5*	Ind	9	Montroig – P5
MON017	*Cala 7 i 8, estrat 2*	Posible Drag.37	9	Montroig – P5
MON018	*Cala 7 i 8, estrat 2*	Posible Drag.37	9	Montroig – P5
MON019	*Cala 7 a 8, estrat 8*	Drag.37	9	Montroig – P5
MON020	*Cala 8, estrat 13*	Ind	9	Montroig – P5
MON021	*Sondeig 12, estrat 1*	Drag.37	-	Montroig – P5
MON022	*Sondeig 12, estrat 1*	Drag.37	-	Montroig – P5
MON023	*Sondeig 12, estrat 1*	Drag.37	-	Montroig – P5

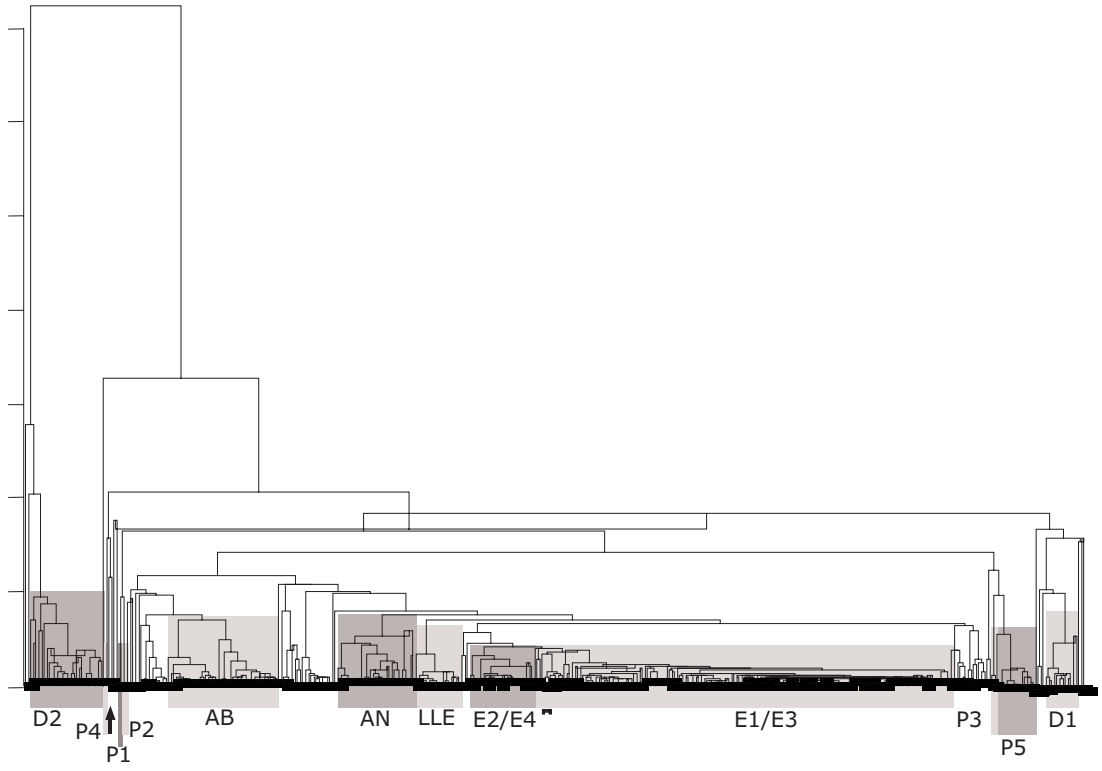


Fig. 2. Dendrograma resultante del análisis de agrupamiento utilizando la distancia euclidiana al cuadro y el proceso aglomerativo del centroide sobre la subcomposición Al_2O_3, MnO, TiO_2, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, SiO_2, Ba, Rb, Th, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Ni y Cr Transformados en logaritmos de razones utilizando el Fe_2O_3 como divisor. Marcados con un circulo negro, los Ic MON001 y MON005, considerados arqueológicamente como sigilata de producción propia de mont-roig del Camp pero pertenecientes, en realidad, a la producción de "terra sigillata" de Tricio. Señalando con una flecha negra, el Ic MON023 que no se integra en ningún grupo debido a haber sufrido un proceso de alteración y contaminación pero que pertenece, en realidad, al grupo P5 de Mont-roig del Camp.

El grupo **P1** está formado por un solo individuo (MON009), clasificado arqueológicamente como tubo para la extracción de gases característico de los hornos de radiación utilizados, preferentemente, para la fabricación de *terra sigillata*. El grupo **P2** está formado por dos individuos (MON013 y MON014), clasificados también arqueológicamente como tubos para la extracción de gases. La principal característica de estos dos grupos es que estarían fabricados a partir de pastas altamente calcáreas (**Tabla II**). El grupo **P3** está formado por dos individuos (MON011 y MON012), correspondientes a fragmentos de moldes para la fabricación de *terra sigillata* y estarían fabricados a partir de una pasta calcárea. El grupo **P4** está formado por un solo individuo (MON010) que también se corresponde con un fragmento de molde y que presenta, como diferencia principal respecto a los anteriores y también respecto al resto de individuos procedentes de Mont-roig del Camp, que estaría fabricado a partir de una pasta poco calcárea. Finalmente, en el grupo **P5** se agrupan todos los individuos clasificados como *terra sigillata* propiamente dicha (MON002 a MON007, excepto MON005 y de MON015 a MON022) y un fragmento de molde (MON008). Los individuos de este grupo estarían fabricados a partir de una pasta calcárea.

Estos resultados son contrastables con los obtenidos a partir del estudio individualizado de los veintiún individuos que no han quedado englobados en ninguno de los GR o URCP correspondientes a centros de producción de *terra sigillata* conocidos arqueométricamente y que podrían, por tanto, considerarse como producción propia de

Tabla II. Media aritmética y desviación estándar (datos normalizados) de las cinco pastas identificadas en el taller de Mont-roig del Camp

	Montroig P1 (n=1)	**Montroig P2 (n=2)**		**Montroig P3 (n=2)**		**Montroig P4 (n=1)**	**Montroig P5 (n=15)**	
		Media	Dev Est	Media	Dev Est		Media	Dev Est
Fe_2O_3 (%)	3.79	4.32	0.00	5.75	0.15	6.93	8.01	0.38
Al_2O_3 (%)	14.21	11.38	0.05	15.59	0.42	17.92	19.44	0.57
MnO (%)	0.02	0.06	0.00	0.04	0.00	0.10	0.04	0.00
P_22O_5 (%)	0.23	0.36	0.02	0.26	0.02	0.18	0.20	0.04
TiO_2 (%)	0.62	0.63	0.02	0.67	0.02	0.87	0.81	0.02
MgO (%)	1.18	2.77	0.08	1.35	0.05	1.66	1.38	0.13
CaO (%)	19.08	19.49	0.15	13.63	0.95	1.60	11.71	1.58
Na_2O (%)	0.37	0.48	0.00	0.48	0.07	0.69	0.48 (0.42)*	0.24 (0.04)*
K_2O (%)	2.68	2.46	0.02	2.80	0.12	3.16	2.98 (3.10)*	0.51 (0.29)*
SiO_2 (%)	57.60	57.83	0.11	59.21	0.38	66.64	54.73	1.29
Ba (ppm)	1086	1162	35	1072	47	1241	731	164
Rb (ppm)	137	96	2	146	3	145	164 (172)*	45 (36)*
Nb (ppm)	17	17	1	16	0	19	19	1
Pb (ppm)	23	21	0	26	1	89	51	33
Zr (ppm)	209	234	7	185	9	228	186	10
Y (ppm)	25	26	1	32	1	29	40	1
Sr (ppm)	271	381	16	434	28	146	500	33
Ce (ppm)	58	50	8	56	5	92	76	8
Ga (ppm)	20	18	0	23	1	24	28	1
V (ppm)	68	74	2	71	3	111	81	6
Zn (ppm)	74	78	1	73	0	225	87	6
Cu (ppm)	10	18	1	10	1	29	12	4
Ni (ppm)	23	24	1	20	1	33	32	3
Cr (ppm)	70	83	3	79	11	99	81	5

(ppm = partes por millón).
* Entre paréntesis, valores calculados utilizando únicamente aquellos individuos que no presentan analcima en sus difractogramas (n=14)

Mont-roig del Camp. Así, en el dendrograma de la **Figura 3**, realizado sobre la subcomposición Fe_2O_3 (como Fe total), Al_2O_3, MnO, TiO_2, MgO, SiO_2, Zr, Y, Ce, Ga, V, Zn, Ni y Cr, transformada en logaritmos de razones utilizando el Nb como divisor, vemos como la estructura se mantiene y los mismos individuos quedan igualmente distribuidos en 5 grupos. En este caso, además de no considerar los componentes P_2O_5, Pb y Cu, tampoco se han tenido en cuenta los componentes CaO, Sr y Ba, por un lado y Na_2O, K_2O y Rb, por el otro. En el caso del CaO, no se ha considerado este componente con la finalidad de comprobar si la formación de los diversos grupos podría estar relacionada con la presencia más o menos alta de carbonatos que podría haber añadido el ceramista de acuerdo con los diversos materiales que se pretendían obtener. Dada la clara correlación que existe entre este componente y el Sr hemos eliminado ambos para el análisis de agrupamiento. El Ba presenta unos contenidos muy altos en cuatro de los cinco grupos identificados y una dispersión excesiva en el P5 considerando que se trata de una única pasta (con un coeficiente de variación del 22.43%). Por otro lado, no se han considerado los componentes Na_2O, K_2O y Rb debido a las diferencias que presenta en estos componentes el individuo MON023.

Como se puede observar en la **Figura 3**, la estructura se mantiene a pesar de no haber considerado el CaO, indicando que las diferencias existentes entre los diversos grupos que estarían fabricados a partir de pastas altamente calcáreas, calcáreas o poco calcáreas no se encuentran sólo en los diferentes contenidos de carbonatos de dichas preparaciones. También hay que destacar que el individuo MON023 queda ahora integrado en el grupo P5, ya que eran únicamente los valores de los componentes Na_2O, K_2O y Rb los que lo separaban del resto de individuos. Los individuos MON009, MON011, MON012, MON013 y MON014 también quedan distribuidos en los mismos grupos P1 a P4. Recordemos que los individuos MON009, MON013 y MON014 están clasificados como fragmentos de tubos para la extracción de gases típicos de los hornos de radiación en los que se fabricaba la *terra sigillata*. Por otro lado, los individuos MON011 y MON012 pertenecen a fragmentos de moldes. Así, si se asume que se trata de piezas realizadas en el mismo taller, existe la posibilidad, como ya ha sido observado en Lezoux, que se hubieran fabricado a partir de una arcilla diferente de aquella utilizada para la fabricación de la *terra sigillata* propiamente dicha (Picon 1989). Hay, no obstante, que destacar que el individuo MON008, que también pertenece al fragmento de

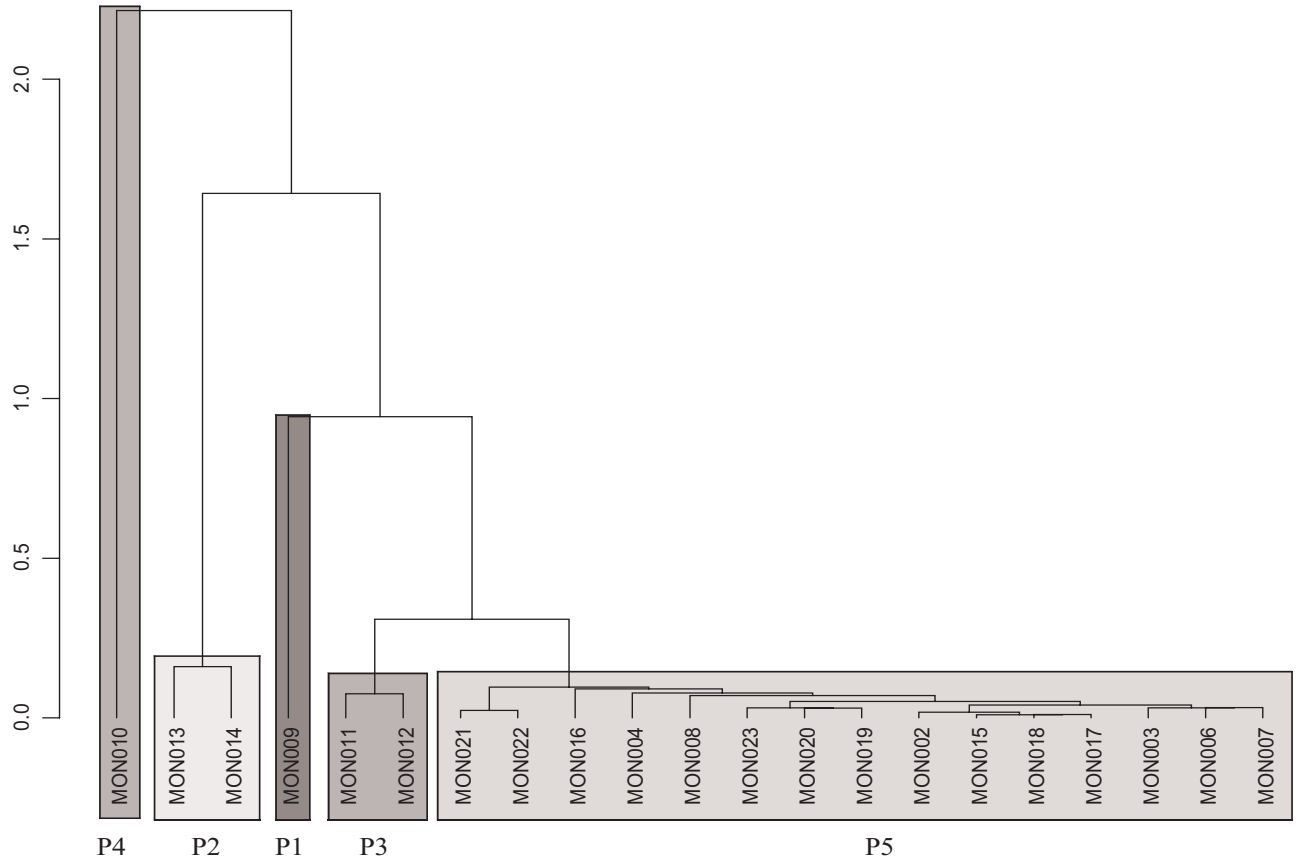


Fig. 3. Dendrograma resultante del análisis de agrupamiento utilizando la distancia euclidiana al cuadrado y el proceso aglomerativo del centroide sobre la subcomposición Fe_2O_3 (como Fe total), Al_2O_3, MnO, TiO_2, MgO, SiO_2, Zr, Y, Ce, Ga, V, Zn, Ni y Cr transformados en logaritmos de razones utilizando el Nb como divisor.

un molde, sí que estaría fabricado con la misma pasta que la *sigillata*.

Así, asumiendo que los veintiún individuos correspondan a un único centro productor, de donde proceden, y que en este caso se corresponde con Mont-roig del Camp, los ceramistas de este taller habrían preparado cinco pastas diferentes: dos muy similares, altamente calcáreas, para la fabricación de posibles tubos para la extracción de gases, una pasta poco calcárea que de momento sólo ha sido identificada en un molde para la fabricación de *terra sigillata* y una pasta calcárea para la fabricación de *terra sigillata* propiamente dicha y también de un molde (**Tabla II**).

CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS

La caracterización mineralógica se ha realizado por DRX[2], cosa que nos ha permitido establecer la TCE de los individuos analizados y establecer las diferentes fábricas a partir de cada una de las pastas identificadas.

Pasta 1 (P1)

Se corresponde con el individuo MON009 clasificado como tubo para la extracción de gases del horno. De acuerdo con su difractograma (**Fig. 4**, superior), la única fase que podría considerarse de cocción es la gehlenita, que permitiría estimar una TCE en el rango 800/850-950ºC. En el caso que este individuo corresponda realmente a un tubo la temperatura de cocción debería ser superior ya que son elementos que se encuentran dentro del horno y soportan directamente el calor que proviene de la cámara de fuego. En el caso de los tubos del taller de Abella, se encontraban todos sobrecocidos (Buxeda, 1995). Así, en este caso hay que considerar que o bien se trataría de un tubo que no se habría llegado a utilizar como tal, o quizás pudiera ser en realidad una canalización de agua caliente, tal y como interpreta la excavadora (Pallejà, 1994).

Pasta 2 (P2)

Se corresponde con los individuos MON013 y MON014 clasificados también como tubos para el horno. De acuerdo con sus difractogramas (**Fig. 4**, centro) los dos forman parte de una misma fábrica que, en este caso no presenta ninguna fase que se pueda considerar de cocción, cosa que indicaría una TCE inferior a los 800ºC. Así, cabe hacer las mismas reflexiones sobre su utilidad que en el caso anterior.

Pasta 3 (P3)

Corresponde a los dos fragmentos de molde, MON011 y MON012. De acuerdo con sus difractogramas forman parte de una única fábrica (**Fig. 4**, inferior) en la que la TCE vendría indicada por la presencia clara de la gehlenita y filosilicatos y se situaría en el rango 800/850-950ºC.

Pasta 4 (P4)

Esta pasta, que presenta la característica de ser poco calcárea, ha sido identificada sólo en un individuo que se corresponde con un fragmento de molde, MON010. En su difractograma (**Fig. 5**, superior) no se observa ninguna fase que pueda ser considerada de cocción, por lo tanto habría que estimar su TCE inferior a los 950ºC, aunque muy probablemente pueda ser inferior a los 800ºC.

Pasta 5 (P5)

Se corresponde con un fragmento de molde y con los catorce individuos de *terra sigillata* recuperados en este yacimiento. El estudio de sus difractogramas, que ha permitido diferenciar 5 fábricas, muestra que la principal característica es la presencia clara en tres de estos individuos (MON007, MON016 i MON023) de andradita ($Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$), mineral del grupo del granate. El pico de intensidad 100 de este mineral difracta en la misma posición que el pico de intensidad 100 de la hematites, a 2.69 ?, y por esta razón es difícil identificar su presencia en las muestras estudiadas ya que la mayoría parecen presentar hematites. Sólo cuando la andradita es presente de manera abundante se puede asegurar que realmente se trata de andradita y es posible identificarla a partir de la difracción en picos secundarios que no se encuentran interferidos por otros minerales. En nuestro caso, hemos utilizado los picos correspondientes a intensidades 60, 25 y 18 que corresponden a 1.61 ?, 1.95 ? y 2.36 ? respectivamente, para su identificación. Aún así, hay que destacar que en todas las muestras correspondientes a este grupo, excepto en el individuo MON008, el pico de hematites es más intenso de lo normal, cosa que sugiere que, incluso en aquellas muestras donde no ha sido posible su identificación en los picos secundarios indicados, podría haber andradita conjuntamente con hematites.

La Fábrica 1 (**Fig. 5**, centro) estaría formada por un único individuo, MON008, que corresponde al único molde fabricado con la misma pasta que la *sigillata*. De acuerdo con su difractograma, la presencia de gehlenita indicaría una temperatura entre 800/850-950ºC.

La Fábrica 2 (**Fig. 5**, inferior) estaría formada por los individuos MON003, MON017, MON018, MON021 y MON022. La principal dife-

2. Los análisis de DRX se han realizado en los *Serveis Cientificotècnics de la Universitat de Barcelona*. Condiciones y rutina analítica en Madrid 2004 y Madrid 2005.

rencia respecto a la fábrica anterior es la desaparición del pico de 10 ? correspondiente a filosilicatos, que nos indicaría una TCE en torno a los 950/1000ºC.

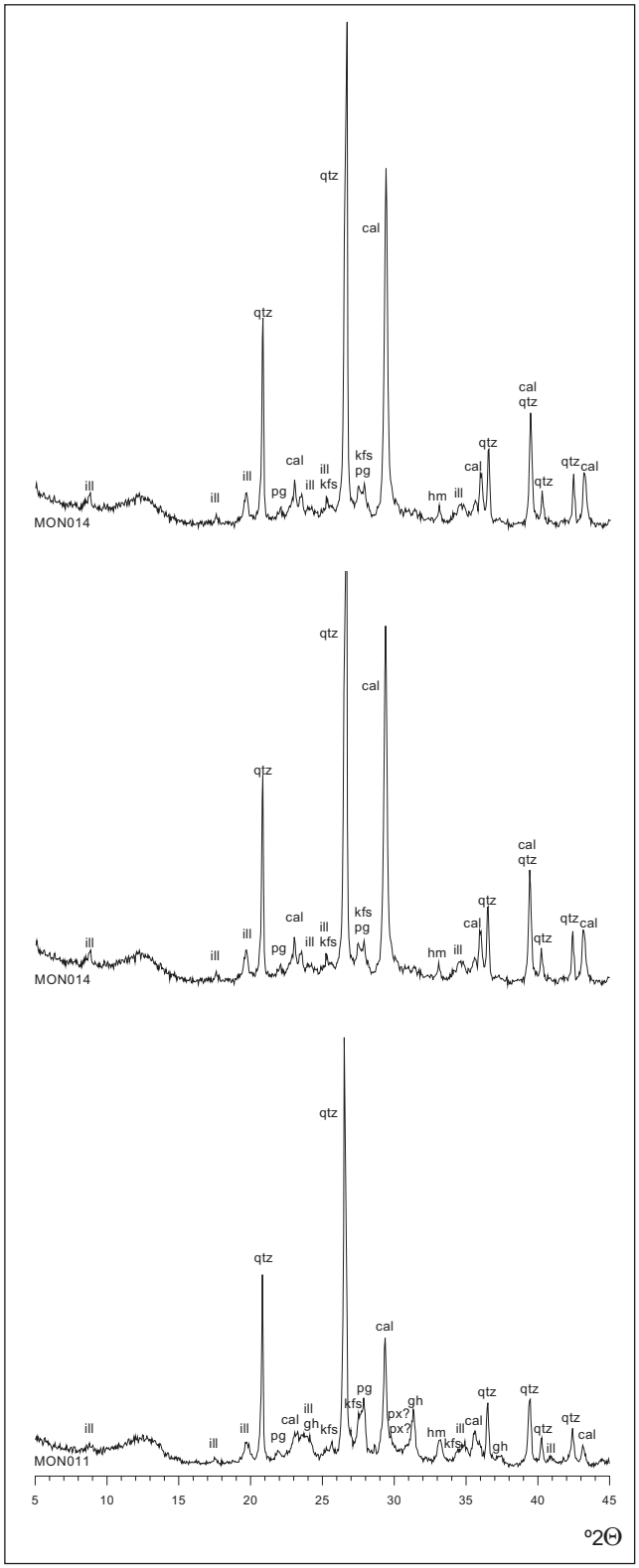


Fig. 4. Mont-roig del Camp. Superior: *difractograma del Ic MON009, correspondiente a la Pasta.* Centro: *difractograma del Ic MON014, correspondiente a la Pasta.* Inferior: *difractograma del Ic MON011 correspondiente a la Pasta. cal: calcita; gh: gehlenita; hm: hematites; ill: illita-moscovita; kfs: feldespato alcalino; pg: plagioclasa; qtz: cuarzo.*

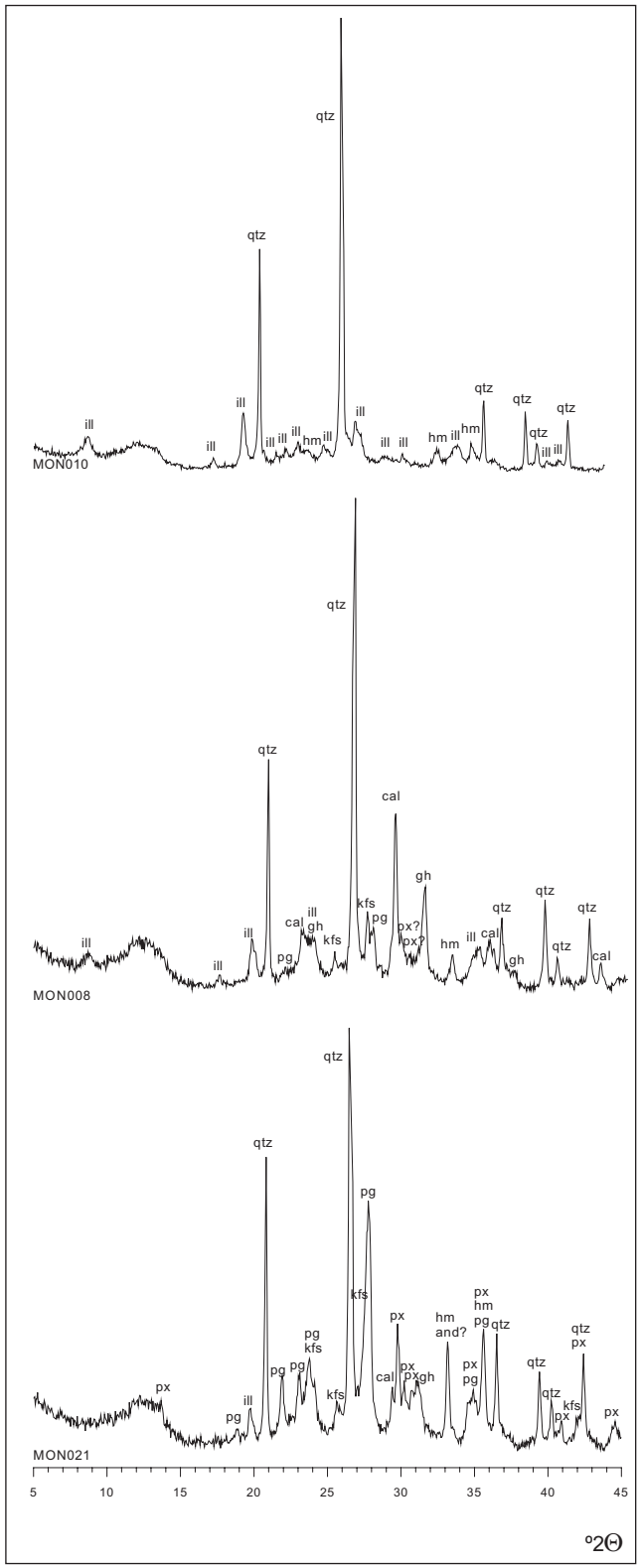


Fig. 5. Mont-roig del Camp. Superior: *difractograma del Ic MON010 de la Pasta 4.* Centro: *difractograma del Ic MON008, correspondiente a la Fábrica 1, de la Pasta 5.* Inferior: *difractograma del Ic MON021, correspondiente a la Fábrica 2, de la Pasta 5. and: andradita; cal: calcita; gh: gehlenita; hm: hematites; ill: illita-moscovita; kfs: feldespato alcalino; pg: plagioclasa; px: piroxeno; qtz: cuarzo.*

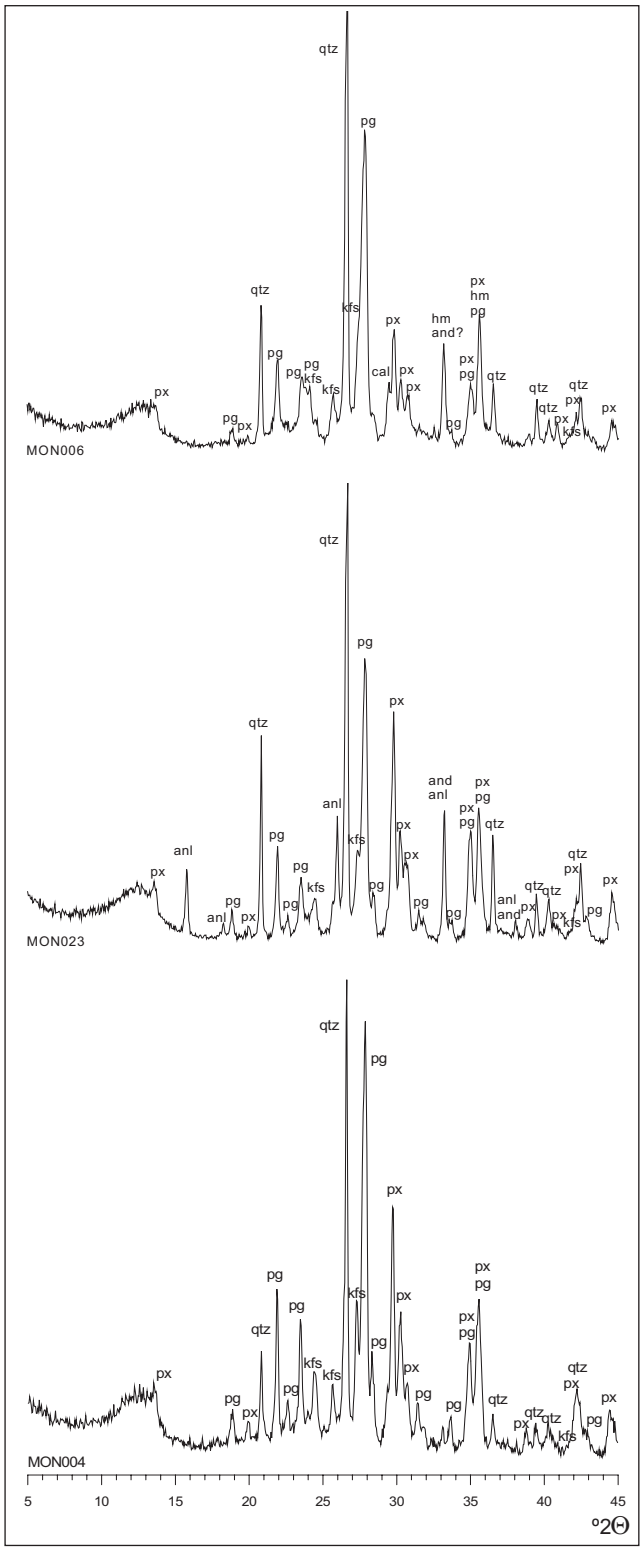


Figura 6. Mont-roig del Camp. Superior: *difractograma del Ic MON006 correspondiente a la Fábrica 3, de la Pasta 5.* Centro: *difractograma de l'Ic MON023 correspondiente a la Fábrica 4, de la Pasta 5.* Inferior: *difractograma del Ic MON004 correspondiente a la Fábrica 5, de la Pasta 5. and: andradita; cal: calcita; hm: hematites; kfs: feldespato alcalino; pg: plagioclasa; px: piroxeno; qtz: cuarzo*

La Fábrica 3 (**Fig. 6**, superior) estaría formada por los individuos MON002, MON006, MON015 y MON020. La principal diferencia respecto a la fábrica anterior es la desaparición total de los filosilicats y de la gehlenita, cosa que permite estimar una TCE superior a los 1000/1050ºC.

La Fábrica 4 (**Fig. 6**, centro) estaría formada por los individuos MON007, MON016, MON019 y MON023. La principal diferencia respecto a la fábrica anterior es la presencia de analcima, especialmente importante en el Ic MON023 y probablemente responsable de las diferencias químicas significativas en los componentes Na_2O, K_2O y Rb que presentaba este individuo respecto al resto de la Pasta 5. Además, en los individuos MON007, MON016 y MON023, la presencia de andradita es clara. Hay que subrayar que el individuo MON023 presenta una pasta de color completamente amarillo, cosa que nos indicaría que no contiene hematites y que confirmaría que el pico intenso que se observa a 2.69 ? es, además de analcima, de andradita. Su temperatura se puede estimar como en la fábrica anterior, superior a 1000/1050ºC.

La última, la Fábrica 5, está representada por un único individuo, MON004. Su difractograma (**Fig. 6**, inferior) presenta una clara reducción de los picos de cuarzo que indicaría una TCE probablemente ya en el rango 1050-1150ºC.

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización mineralógica, se realizaron observaciones sobre fracturas frescas por MEB[3] de uno de los moldes, MON011 correspondiente a la Pasta 3, y de tres *sigillatas* correspondientes a la Pasta 5, el individuo MON006 de la Fábrica 3, el individuo MON023 de la Fábrica 4 y el individuo MON004 de la Fábrica 5, para estudiar la microestructura y el estado de sinterización.

En la **Figura 7** se puede observar que el individuo MON011 de la Pasta 3, (**Fig. 7a**) presenta una matriz en estado de vitrificación inicial, observándose las láminas de arcilla y indicando una TCE baja que se situaría en la parte baja del rango estimado por DRX (Maniatis y Tite 1978/79). La matriz del individuo MON006 (**Fig. 7b**) correspondiente a la Fábrica 3, de la Pasta 5, presenta ya numerosas superficies suaves a causa del inicio de la sinterización de las láminas de arcilla, algunas de las cuales son ya amplias, cosa que indicaría un estado de vitrificación continuada avanzada (Maniatis y Tite 1978/79), concordante con la temperatura estimada por DRX, superior a 1000/1050ºC. El

3. Los estudios por MEB se han realizado en los *Serveis Cientificotècnics de la Universitat de Barcelona*. Condiciones y rutina analítica en Madrid 2005

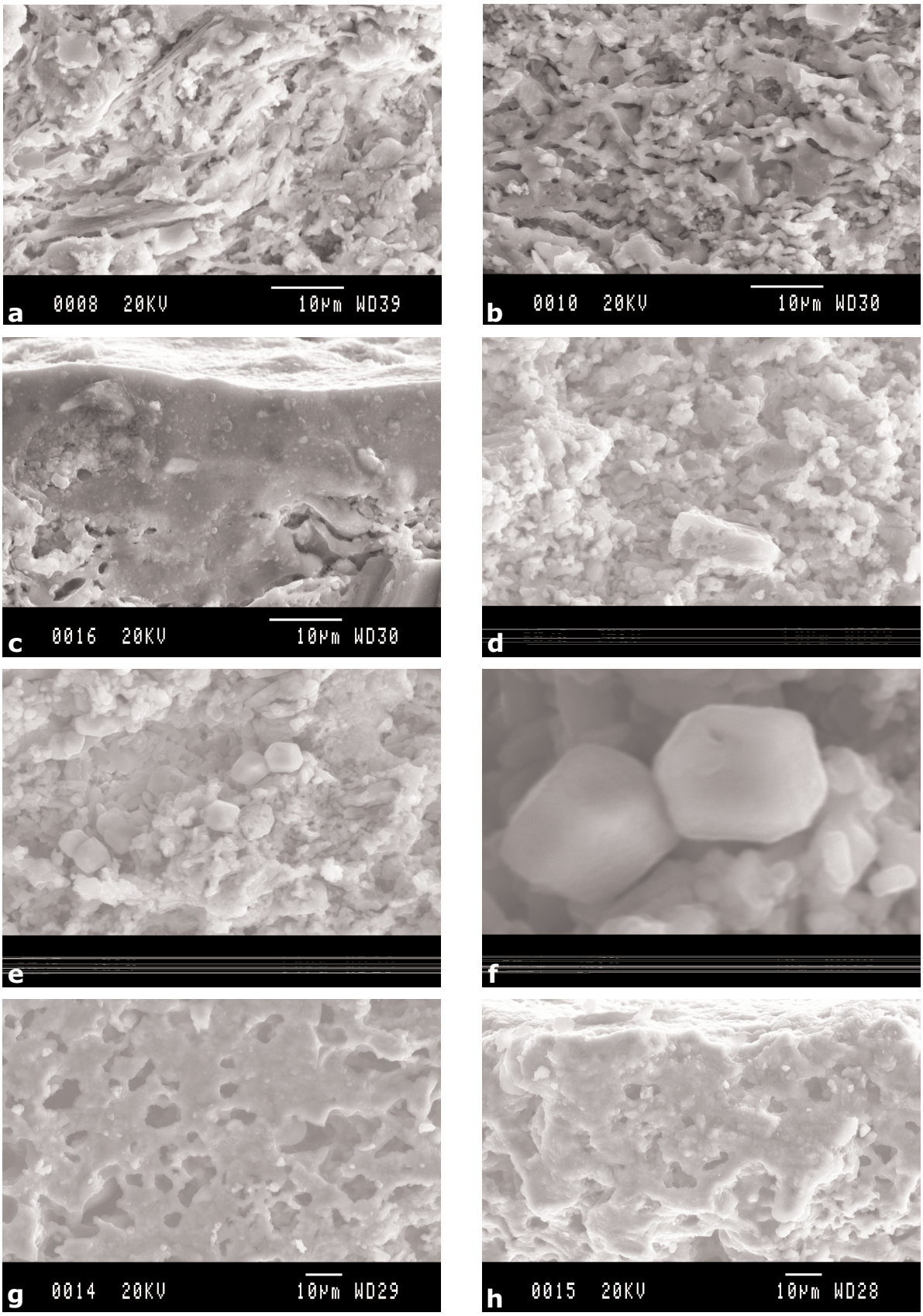


Fig. 7. Microfotografías de MEB. **a.** *matriz del Ic MON011 (Pasta 3) a 2000X, estado de vitrificación inicial.* **b.** *matriz del Ic MON006 (Fábrica 3, Pasta 5) a 2000X, estado de vitrificación continuada avanzada.* **c.** *barniz del Ic MON006 a 2000X, estado de vitrificación total.* **d.** *matriz del Ic MON023 (Fábrica 4, Pasta 5) a 2000X, estado de vitrificación continuada avanzada.* **e.** *matriz del Ic MON023 a 2000X con presencia de cristales de posible andradita.* **f.** *detalle de la posible andradita a 9000X.* **g.** *matriz del Ic MON004 (Fábrica 5, Pasta 5) a 1000X, estado de vitrificación total.* **h.** *barniz del Ic MON004 a 1000X, estado de vitrificación total. Tamaño de la imagen a 2000X: 60X40 ìm. Tamaño de la imagen a 1000X: 120X80 µm.*

aspecto del barniz (**Fig. 7c**) que tiene un grosor cercano a las 20 μm, presenta un estado de vitrificación continuada con numerosas inclusiones que todavía no se habrían fundido y algunos poros, pero con áreas de vitrificación total en las que se encuentra difundido en la matriz. Por lo que respecta al individuo MON023, su matriz (**Fig. 7d**) presenta un estado de vitrificación similar al que hemos visto en el individuo MON006. Aún así, la matriz queda parcialmente enmascarada por diversas partículas que proporcionan un aspecto extraño en la matriz como si estuviera en proceso de descomposición o como si hubiera sufrido un proceso de alteración. Según los resultados del microanálisis que muestra la presencia de calcio, hierro y silicio, parte de estas partículas podrían corresponder a la andradita observada por DRX, que en esta muestra son bastante abundantes y presentan cristales bien formados (**Fig. 7e**). Finalmente, la matriz del individuo MON004 (**Fig. 7f**) presenta un estado de vitrificación cercano a la vitrificación total, mostrando una gran superficie lisa en la que ya no se reconoce ninguna estructura. La temperatura estimada para la vitrificación total en cerámicas calcáreas se estima cercana a los 1150ºC (Maniatis y Tite 1978/79), corroborando las observaciones realizadas por DRX. Respecto al barniz de este individuo (**Fig. 7g**), su estado es también de vitrificación total con una estructura similar a la que presenta la matriz y difícilmente reconocible a causa de la alta temperatura alcanzada.

CONCLUSIONES

Para concluir, se ha caracterizado la producción de *terra sigillata* del taller de Mont-roig del Camp y se ha definido su GR. A partir de este trabajo se podrán realizar estudios de asociación de patrones con *sigillatas* de proveniencia incierta para saber si pueden ser atribuidas a este taller. Se ha demostrado que se utilizaron cinco pastas diferentes para la producción de posibles tubos, de moldes (**Fig. 8**) y para la *sigillata* propiamente dicha, así como para uno de los moldes (**Fig. 9**). Se ha observado que los individuos clasificados como posibles tubos están cocidos a baja temperatura, cosa que indica que o bien no se habrían utilizado nunca, o bien no corresponden realmente a tubos para el horno. Se ha comprobado que los moldes, independientemente de la pasta utilizada para su fabricación, están cocidos a una temperatura inferior que la propia *sigillata*. Esto concuerda con los estudios que señalan la necesidad de conseguir una mayor porosidad en los moldes que en la propia *sigillata* para posibilitar la absorción de agua por el molde y facilitar la separación de la pieza (Buxeda 1995, Buxeda y Madrid 2000, Heimann 1982, Maggetti 1982, Jornet 1982). En el grupo que hemos definido como Pasta 5, formado por todos los individuos clasificados como *sigillata* y uno de los moldes, hemos identificado cinco fábricas diferentes de acuerdo con sus características mineralógicas. Tal variedad no es extraña teniendo en cuenta que estamos trabajando sobre un centro productor donde, generalmente, se recupera una mayoría piezas que han sido desestimadas para el comercio por no haber conseguido el aspecto idóneo para la venta. El estudio tecnológico ha permitido observar para la *terra sigillata* una TCE en torno a los 950/1000ºC en un reducido número de individuos (Fábrica 2), mientras que la mayoría estarían cocidos a una temperatura claramente superior a los 1000/1050ºC. El barniz estaría fabricado a partir de una arcilla con un tamaño de grano más grande del deseable para su correcta vitrificación y adhesión a la matriz, cosa que podría provocar además de problemas de adherencia, problemas de desgaste de su propia superficie, escamándose. Se trataría, por tanto, de un barniz de baja calidad. Finalmente, se ha podido establecer que el taller de Mont-roig del Camp fabricaba *terra sigillata* a partir del uso mayoritario de arcillas calcáreas y de acuerdo con las características observadas, estaría cocida en modo C (oxidante-oxidante) (Picon 1973) utilizando hornos de radiación. Por otro lado, se ha comprobado que dos individuos clasificados previamente como *sigillata* de producción propia, MON001 y MON005, no pertenecerían a este centro y de acuerdo con su composición química, su zona de proveniencia se tienen que relacionar con la misma zona donde se encuentra el centro productor de Tricio.

La diversidad de pastas identificadas no puede interpretarse necesariamente, por ahora, como una demostración de la existencia de materiales de otros centros productores, además de los del

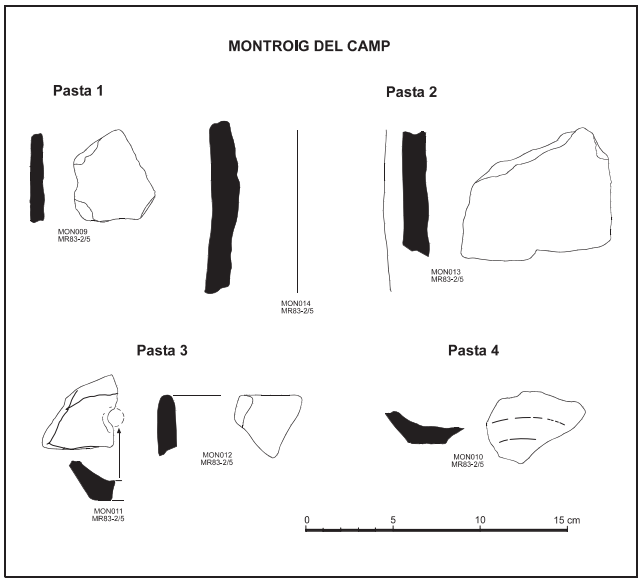


Fig. 8. Mont-roig del Camp. Posibles tubos y moldes analizados correspondientes a las Pastas 1 a 4.

Grupo de Tricio. Esta diversidad podría deberse a una variación en el aprovisionamiento de las materias primas y/o a la tecnología de producción. En este sentido, puede ser significativo que las Pastas 1 a 4 se hayan identificado únicamente en los materiales procedentes del estrato 5, el inferior, de la cata 2, mientras que los materiales de la Pasta 5 proceden siempre de otros estratos. Aunque faltan datos arqueológicos claros, estos resultados sugieren que las Pastas 1 a 4 podrían corresponder a un período de ensayos anterior a una posible producción regular, representada por la Pasta 5. Esperamos que la futura ampliación del muestreo arqueométrico permita contrastar, o no, la existencia de este período de pruebas, pero también deberá mostrar si estos materiales tuvieron alguna difusión en los centros receptores, cosa que de momento no está necesariamente demostrada por la sola existencia del taller.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio se incluye en el proyecto *Identification, Recovery and Improvement of ancient Mediterranean ceramic manufacturing technologies for the reproduction of ceramic artefacts of archaeological value* (CERAMED) de la Research Directorate General, European Commission, European Community (ICA3-CT-2002-10018). Agradecemos al Sr. Francesc Tarrats i Bou el permiso que, como Director del Museu Nacional Arqueològic de Tarragona, nos concedió para realizar el muestreo y el análisis de estos materiales.

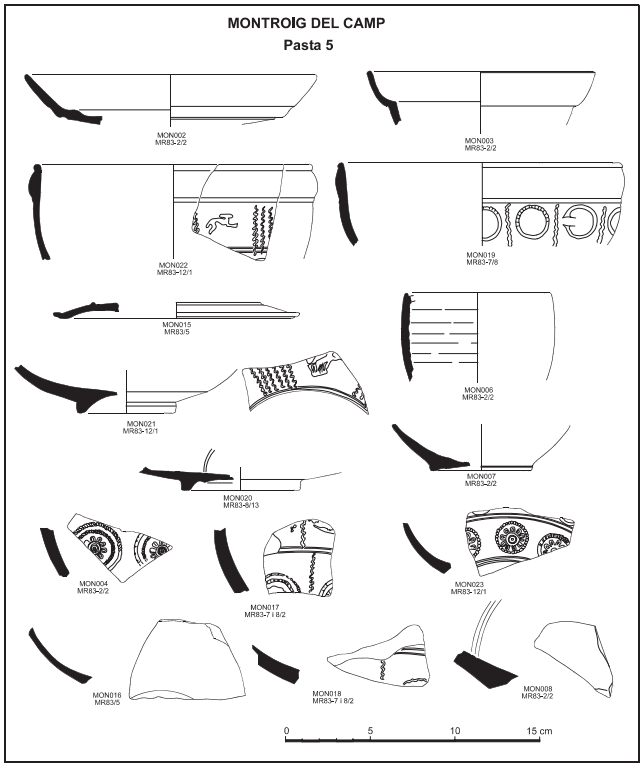


Fig. 9. Mont-roig del Camp. Terra sigillata hispánica y molde analizados correspondientes a la Pasta 5.

BIBLIOGRAFIA

AITCHISON, J. 1986. *The Statistical Analysis of Compositional Data*. Chapman and Hall, London.

AITCHISON, J. 1992. On Criteria for Measures of Compositional Difference. *Mathematical Geology*, 24, p. 365-379.

BERMÚDEZ, A. Y MASSÓ, M.J. 1984-85. El horno cerámico del barranc de la premsa cremada (Botarell, Tarragona). *Butlletí Arqueològic de la Reial Societat Arqueològica Tarraconense*, 6-7, 63-106.

BUXEDA I GARRIGÓS, J. 1995. *La caracterització arqueomètrica de la ceràmica de Terra Sigillata Hispanica Avançada de la ciutat romana de Clunia i la seva contrastació amb la Terra Sigillata Hispanica d'un centre productor contemporani, el taller d'Abella*. Col·lecció de Tesis Doctorals Microfitxades 2524. Universitat de Barcelona, Barcelona.

BUXEDA I GARRIGÓS, J. 1999. Alteration and Contamination of Archaeological Ceramics: The Perturbation Problem. *Journal of Archaeological Sciences*, 26, 295-313.

BUXEDA I GARRIGÓS, J. y CAMPILLO I QUINTANA, J. 2000/01. Identificació arqueològica i arqueomètrica de noves produccions de *Terra Sigillata Hispànica* a l'àrea dels Pirineus catalans. *Pyrenae*, 31/32, 113-131.

BUXEDA I GARRIGÓS, J., CAU ONTIVEROS, M.A., GURT I ESPARRAGUERA, J.M, y TUSET I BERTRÁN, F. 1995. Análisis tradicional y análisis arqueométrico en el estudio de las cerámicas comunes de época romana, a *Ceràmica comuna romana d'època alto-imperial a la Península Ibèrica. Estat de la qüestió* 39-60, Monografies Emporitanes, VIII, Conjunt Monumental d'Empúries, Empúries.

BUXEDA I GARRIGÓS, J. y GURT I ESPARRAGUERA, J.M. 1994. Serra Vilaró i l'estudi de la terra *sigillata* hispànica, en *Revelar el passat. Homenatge a Joan Serra i Vilaró en el XXV aniversari de la seva mort*, 42-51. Museu Nacional Arqueològic de Tarragona - Museu Diocesà i Comarcal de Solsona, Cultura – Museus, Generalitat de Catalunya, Tarragona.

BUXEDA I GARRIGÓS, J. y MADRID I FERNÁNDEZ, M. 2000. *Caracterització arqueomètrica de la producció de terra sigillata de Lleida.* Informe del projecte BiG 300917. Universitat de Barcelona, Barcelona, informe inédito.

CASAS I GENOVER, J., CASTANYER I MASOLIVER, P., NOLLA I BRUFAU, J.M. y TREMOLEDA I TRILLA, J. 1990. *Ceràmiques comunes i de producció local d'època romana. I. Materials augustals i altoimperials a les comarques orientals de Girona*. Sèrie Monogràfica 12. Centre d'Investigacions Arqueològiques, Girona.

HEIMANN, R.B. 1982. Porosimetric investigation of Roman Terra *Sigillata* Molds from Rheinzabern, Germany, en *Archaeological Ceramics* (eds. J.S. Olin i A.D. Franklin), 209-217. Smithsonian Institution Press, Washington D.C.

HEIN, A., TSOLAKIDOU, A., ILIOPOULOS, I., MOMMSEN, H., BUXEDA I GARRIGÓS, J., MONTANA, G. y KILIKOGLOU, V. 2002. Standardisation of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: an inter laboratory calibration study. *The Analyst*, 127, 542-553.

JORNET, A. 1982. *Analyse minéralogique et chimique de la céramique romaine suisse à enduit brillant*. Thèse 846, Institut de Minéralogie et Pétrographie de l'Université de Fribourg, Fribourg.

MADRID I FERNÁNDEZ, M. 2004. Preliminary results of Archaeological and Archaeometrical studies of Early Italian *Sigillata* from *Baetulo* (Badalona, Barcelona). En *Early Italian Sigillata* (J. Poblome, P. Talloen, R. Brulet i M. Waelkens eds.), 337-350. Babesch, AnnualPapers on Classical Archaeology, Suplement 10, Leuven.

MADRID I FERNÁNDEZ, M. 2005. Estudi arqueològic i caracterització arqueomètrica de la *terra sigillata* de la ciutat de *Baetulo* (Badalona). TDX-0105106-091209, Universitat de Barcelona.

MAGGETTI, M. 1982. Phase Analysis and Its Significance for Technology and Origin, en *Archaeological Ceramics* (J. S. Olin y A. D. Franklin eds.), 121-133. Smithsonian Institution Press, Washington, D.C.

MANIATIS, Y. y TITE, M.S. 1978/79. Examination of Roman and Medieval Pottery using the Scanning Electron Microscope. *Acta Praehistorica et Archaeologica*, 9/10, 125-130.

MARÍ, L. Y MASCORT, M.T. 1988. *Memòria de l'excavació de la vil·la romana de Corbins. Campanyes 1984-1985* (inèdita).

MATHSOFT. 1999. *S-PLUS 2000. User's Guide*. Data Analysis Products Division, MathSoft, Seatle.

PALLEJÀ I VILASECA, L. 1994. *Excavacions al velòdrom. Un centre terrisser d'època romana (Mont-roig del Camp, Baix Camp)*. Col·lecció Memòries d'Intervencions Arqueològiques a Catalunya, 12, Direcció General del Patrimoni Cultural, Servei d'Arqueologia, Departament de Cultura, Generalitat de Catalunya, Barcelona.

PASCUAL GUASCH, R. 1977. Las ánforas de la Layetana. En *Méthodes classiques et méthodes formelles dans l'étude des amphores (Actes du Colloque de Rome, 27-29 mai 1974)*, 47-96. École Française de Rome.

PÉREZ ALMOGUERA, A. 1990. *La "terra sigillata" de l'antic Portal de la Magdalena*. Monografies d'Arqueologia Urbana, 1. Ajuntament de Lleida, Lleida.

PÉREZ ALMOGUERA, A. 1993. Imitaciones de "terra *sigillata*" de Lérida. En *Homenatge a Miquel Tarradell* (Eds. J. Padró, M. Prevosti, M. Roca i J. Sanmartí), 767-777. Estudis Universitaris Catalans XXIX, Curial Edicions Catalanes, Barcelona.

PICON, M. 1973. *Introduction à l'étude technique des céra-miques sigillées de Lezoux*. Centre de Recherches sur les techniques Gréco-romaines, 2, Université Dijon.

PICON, M. 1989. Quelques exemples de la diffusion des moules de Lezoux. *SFECAG, Actes du Congrès de Lezoux*, 79-80, Marseille.

PREVOSTI, M. 1981. *Cronologia i poblament a l'àrea rural de Baetulo*. Monografies Badalonines, 3, Museu de Badalona, Badalona.

ROCA I ROUMENS, M. 1978. Producció de *sigillata* a la villa de la Salut. *Arrahona*, 6, 5-30.

SERRA I VILARÓ, J. 1924. *Estación ibérica, termas y taller de "terra sigillata" en Solsona*. Memoria número 63 de la Junta Superior de Excavaciones y Antigüedades, Madrid.

SERRA I VILARÓ, J. 1925. *Cerámica en Abella, primer taller de "terra sigillata" descubierto en España*. Memoria número 73 de la Junta Superior de Excavaciones y Antigüedades, Madrid.

VILASECA I CANALS, A. y ADIEGO I ERAÑA, P. 2002. El centre de producció ceràmic de les Planes del Roquís (Reus, Baix Camp). *Tribuna d'Arqueologia 1998-1999*, 259-276. Direcció General del Patrimoni Cultural, Servei d'Arqueologia, Departament de Cultura, Generalitat de Catalunya.

TECNOLOGÍA Y PRODUCCIÓN DE DECORACIONES CERÁMICAS CAMPANIFORMES CON RELLENO DE HUESO EN LA CUENCA MEDIA DEL GUADIANA

TECHNOLOGY AND PRODUCTION OF BELL-BEAKER POTTERY WITH INCRUSTED BONE DECORATIONS OVER THE RIVER GUADIANA MIDDLE BASIN

C. Odriozola Lloret[1] y V. Hurtado Pérez[2]
1. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC).
2. Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Sevilla.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es dar a conocer los análisis efectuados sobre las cerámicas campaniformes con decoraciones rellenas de pasta blanca, dentro del marco geográfico de la Cuenca Media del Guadiana. Los rellenos han resultado ser de material óseo y no de carbonato cálcico como es norma habitual en otras regiones de la Península Ibérica. Los métodos analíticos utilizados para la determinación de la naturaleza del relleno de pasta blanca son: m-FRX, DRX y FTIR. La determinación analítica del relleno como hueso ha sido altamente complicada y se han necesitado varias técnicas analíticas y materiales de referencia para llevar a cabo la determinación.

PALABRAS CLAVE: cerámica campaniforme, rellenos de hueso, m-FRX, DRX y FTIR.

ABSTRACT

The aim of this paper is to present the analysis developed over bell-beaker potte-ry whose decoration is filled with a white incrustation, over the River Guadiana Middle Basin. The analysis has demonstrated that these incrustations are made of bone, contrary to what is usual in other parts of the Iberian Peninsula. The analytical facilities used to determine this nature are m-FRX, DRX and FTIR. It has been very difficult to determine the bone nature of the incrustation, and it has been necessary to develop several analytical techniques and reference materials to demonstrate it.

KEYWORDS: Bell-Beaker pottery, incrusted bone, XRF microprobe, XRD and FTIR.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se pretende, desde la perspectiva de la Ciencia de la Cultura Material, caracterizar en profundidad el proceso de manufactura utilizado en la producción de las decoraciones campaniformes con rellenos de pasta blanca de la Cuenca Media del Guadiana, a la par que desvelar la naturaleza del relleno de estas decoraciones.

Hasta hoy, los análisis efectuados a cerámicas campaniformes de la Península Ibérica habían resultado ser carbonatos cálcicos para: Pajares de Adaja y Fuente Olmedo (Valladolid) (Martín y Delibes 1989), Ciem-pozuelos (Madrid) (Blasco et alli. 1994), Valle del Guadalquivir (Lazarich 1999) y Francia (Salanova 2002). Existen otros trabajos realizados sobre cerámica prehistórica no campaniforme en Hungría (Neolítico-Bronce inicial), donde se ha llegado ha determinar analíticamente que la sustancia que rellena las decoraciones es de naturaleza apatítica, llegándose a sugerir, pero no a demostrar, la naturaleza ósea de la misma (Sziki et al. 2003; Gherdán et al. 2005).

La determinación analítica de este material como hueso ha sido realmente complicada, ya que éste ha sufrido numerosas transformaciones a lo largo de su "*behavioural chain*" (Schifer 1976), las cuales se han rastreado haciendo uso de el Paradigma de la Cultura Material (Kingery 1996). Las transformaciones sufridas por las cerámicas han sido fruto de interacciones de diversa índole, en primer lugar, de las interacciones derivadas de los procesos de manufactura, donde se ha sometido la cerámica a una fuente de calor que ha alterado sus características estructurales; y posteriormente de los procesos postdeposicionales que de igual manera habrán transformado y alterado las características estructurales, dificultando enormemente la caracterización. Por lo que para determinar la naturaleza ósea de la pasta se ha tenido que recurrir a

numerosas técnicas analíticas, ya que el uso individualizado de estas no es suficiente como para determinar una naturaleza geológica o biogénica de los apatitos, cuyas diferencias a nivel composicional y mineralógico son tan sutiles que requieren de materiales de referencia, tanto a nivel geológicos como biogénico, para asegurar que estamos tratando con un tipo de material u otro.

El hecho de que el material encontrado rellenando las decoraciones campaniformes sea hueso es de relevancia en el conocimiento y estudio del campaniforme, ya que este tipo de relleno es la primera vez que se detecta en cerámicas campaniformes a nivel europeo, y actualmente se encuentra circunscrito a la Cuenca Media del Guadiana.

De este dato se pueden sacar numerosas conclusiones acerca de la identidad de las comunidades que participan de esta tecnología y de la escala de esta producción, circulación y distribución de estas cerámicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES

Para este trabajo se han estudiado solamente las cerámicas con relleno de pasta blanca que se encuentran presentes en las decoraciones de cerámicas campaniformes[1], en el territorio pacense de la Cuenca Media del Guadiana y que corresponden a asentamientos de la segunda mitad del III milenio AC (Hurtado 1995). Todas las cerámicas estudiadas (dieciocho muestras) pueden describirse como campaniforme inciso, excepto P-SUP-23 y P-SUP-26 que se definen como campaniforme inciso/impreso. Dentro de este territorio, los asentamientos de los que se han tomado muestras corresponden a San Blas (Hurtado 2004), La Pijotilla (Hurtado 1984, 1999) y Molino Perdido (inédito). Las cerámicas de La Pijojtilla y Molino Perdido proceden de prospecciones de superficie mientras que las muestras sigladas como H22, H23, J27, R7 y U7 de San Blas han sido localizadas en contextos habitacionales a través de excavaciones arqueológicas (Hurtado 2004). Las muestras de superficie de La Pijotilla y Molino Perdido se han siglado como P y MP respectivamente (SUP indica que la pieza ha sido recuperada en superficie durante la prospección, y el número hace referencia a su número de registro).

En este estudio, además de las cerámicas con rellenos de pasta blanca, se estudian como materiales de referencia un hueso fósil de animal hallado en el corte E9 de San Blas (no se ha identificado la especie), un vaso de hueso con decoración similar a la campaniforme (H22-4-218) y una placa de hueso pulida (J27-18-248), junto con otras muestras de fosfatos minerales de tipo apatítico procedentes de minas españolas y francesas (**tabla II**).

Tabla I: Siglas y breve descripción de las cerámicas estudiadas

SIGLA	Descripción	SIGLA	Descripción
H22-11-457	Campaniforme inciso	P-SUP-2	Campaniforme inciso
H22-8-607	Campaniforme inciso	P-SUP-22	Campaniforme inciso
H23-10-154	Campaniforme inciso	P-SUP-23	Campaniforme Inciso/Impreso
H23-6-28	Campaniforme inciso	P-SUP-24	Campaniforme inciso
J27-28-717	Campaniforme inciso	P-SUP-26	Campaniforme Inciso/Impreso
J27-45-931	Campaniforme inciso	P-SUP-31	Campaniforme Inciso
J27-45-932	Campaniforme inciso	P-SUP-32	Campaniforme Inciso
MP-SUP-4	Campaniforme inciso	P-SUP-34	Campaniforme Inciso
MP-SUP-5	Campaniforme inciso	P-SUP-35	Campaniforme Inciso

Tabla II: Muestras de referencia, donde se muestra el pocentaje en peso de Ca y P, al igual que el cociente Ca/P

Sigla	Ca/P	P	Ca
Apatito [Sr](Jumillita, Spain)	2.02	32.41	65.59
Apatito [Cl](France)	2.09	31.92	66.68
H22-4-218	2.35	28.72	67.46
Hueso fosil	2.62	27.62	72.41
J27-18-248	2.64	27.45	72.55

1. El conjunto de cerámicas con rellenos de este tipo abarca un número mayor de estilos decorativos, los cuales se encuentran actualmente en proceso de estudio.

MÉTODOS

La pasta blanca que rellena las decoraciones fue cuidadosamente extraída de la cerámica con anterioridad a la realización de cualquier análisis físico-químico, para su reducción a polvo en un mortero de ágata. El polvo obtenido fue utilizado en todo el conjunto de análisis realizados en este trabajo, a excepción de la microsonda de fluorescencia de rayos-X (μ-FRX) donde el análisis se realizó directamente sobre el material original, sin ningún tipo de manipulación.

Para el análisis e identificación de la naturaleza de la pasta blanca (**Tabla I** y **II**), se han realizado, en todos los casos, ensayos de μ-FRX, Difracción de rayos-x (DRX) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (IR-FT).

La composición química de las pastas blancas y los mapas de composición se han estudiado usando un equipo EDAX Eagle III de μ-FRX. Tras enfocar la muestra directamente con un microscopio óptico, se analizó un área de 100 μm usando la radiación Kα producida por un tubo de Rh operado a 40 kV. La cuantificación se ha realizado usando el paquete informático del equipo que no requiere patrones. Los resultados cuantitativos se presentan como el promedio de cinco medidas.

Los difractogramas de rayos X se han obtenido en un difractómetro Siemens D5000 (radiación Cu Kα (λ = 1,5406 Å) equipado con un monocromador pirolítico de grafito. El diagrama se registró en el rango 2θ [25, 55] con un paso de 0.02º y un tiempo de adquisición de 10 s.

Los espectros infrarrojos tanto de las muestra de pasta blanca como de las referencias han sido realizados en un espectrómetro FTIR Nicolet 510P equipado con un detector DTGS. Todos los espectros se han registrado con una resolución de 4 cm^{-1} tras la suma de 32 barridos.

RESULTADOS

La **figura 1** presenta una imagen óptica de la muestra P-SUP-31 obtenida en el equipo de μ-FRX. En ella puede apreciarse claramente la presencia de dos fases bien separadas entre sí que, además de morfológicamente, se distinguen en sus composiciones químicas como puede comprobarse en el mapa de rayos X obtenidos.

Se observa claramente una estructura bifásica (**Fig. 1**), que se reproduce en prácticamente todas las muestras analizadas en este estudio pudiendo indicarse que los artefactos estudiados están constituidos por una matriz cerámica (silicoaluminatos) y un relleno de la decoración incisa constituido por fosfatos de calcio, a tenor del solapamiento de Ca y P en el mapa elemental obtenido.

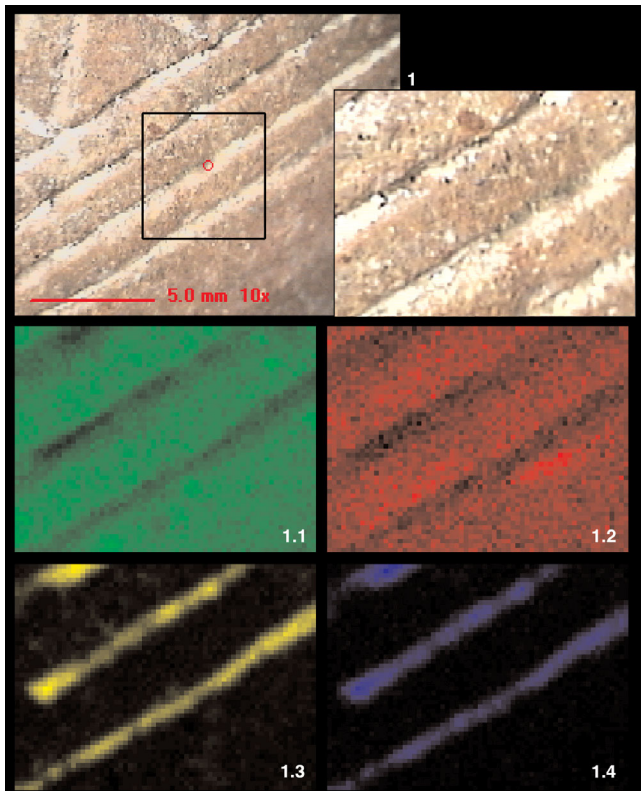


Fig. 1. Imagen de la pieza P-SUP-31. Las dos regiones, la matriz de arcilla y el relleno con una ampliación sobre la zona analizada. El microanálisis muestra los mapas de distribución de elementos, Ca (1.3), P (1.4), Si (1.1) y Al (1.2) para la región fotografiada.

La μ-FRX permite comprobar que la mayoría de las pastas blancas están constituidas por Ca y P, presentando cocientes másicos Ca/P que oscilan entre 1,77 y 2,55, por lo que pueden considerarse fases puras de fosfato cálcico. Serán tan sólo tres muestras las que no se corresponden con esta categoría ya que el contenido en fósforo es inferior al 3% en peso (**Fig. 2**). Una fase de carbonato cálcico sería la responsable de la coloración blanca en estas tres muestras tal y como se ha descrito previamente para la cerámica campaniforme de Pajares de Adaja y Fuente Olmedo (Valladolid) (Martín y Delibes 1989), Ciempozuelos (Madrid) (Blasco et alli. 1994), Valle del Guadalquivir (Lazarich 1999) y Francia (Salanova 2002). Los contenidos en P y Ca de todas las muestras estudiadas se muestran de modo gráfico en la **figura 3**.

El cociente Ca/P encontrado en las muestras que contienen fosfato cálcico se encuentra entre los límites propuestos por Solveig Schiegl et al. (2003) para apatitos minerales y huesos fósiles (**Tabla III**). El valor promedio del cociente Ca/P de las muestras estudiadas 1,82 (s=0,51) indicaría que la pasta blanca procede de apatitos minerales o de hueso fósil quemado.

Los diagramas de DRX de las distintas muestras ponen claramente de manifiesto la existencia

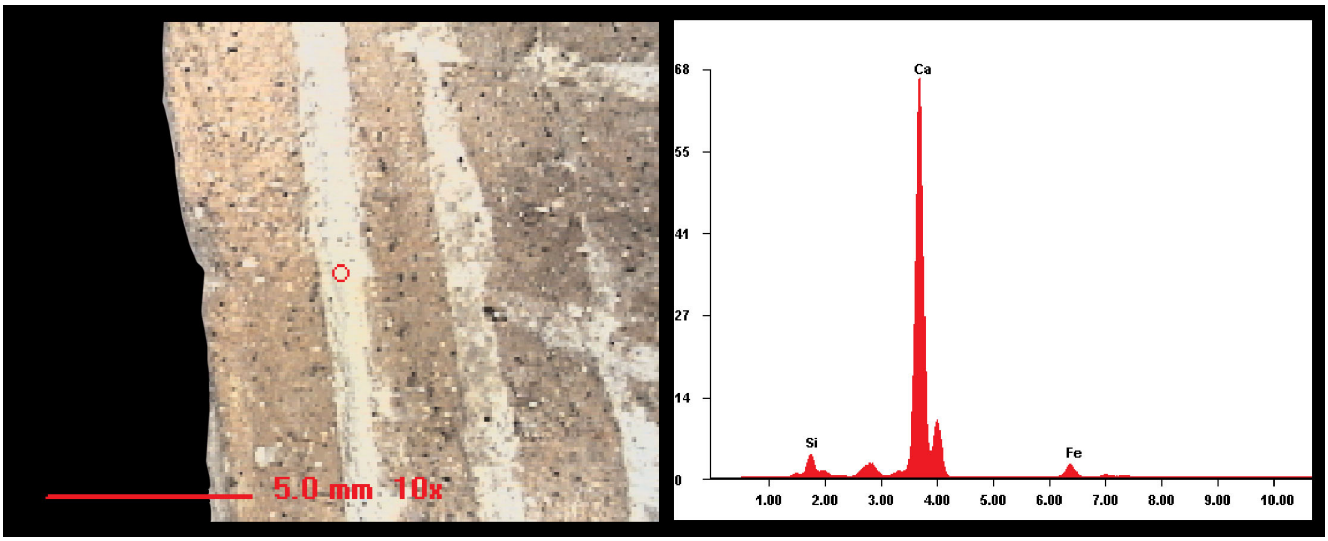


Fig. 2. Imagen óptica x10 y espectro de μ-FRX de la muestra P-SUP-2.

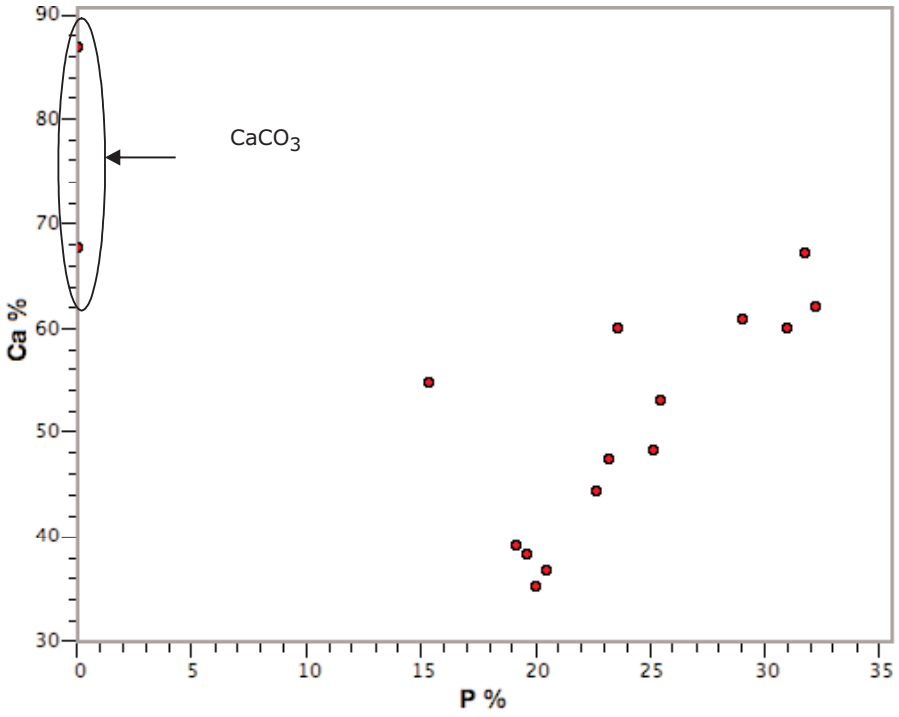


Fig. 3. Represtación gráfica de los contenidos en Ca y P de las muestras analizadas mediante μ-FRX, apreciándose tres mustras fuera de la tendencia general, que se corresponden con carbonatos cálcicos.

de hidroxiapatito cálcico como fase mineral predominante en las pastas blancas (**Fig. 4**). Siendo éste el componente mineral mayoritario en los huesos (40% del peso del hueso) y a su vez una forma frecuente en la que aparecen las mineralizaciones geológicas de fosfato de calcio. Aunque en todos los casos el diagrama DRX muestra las líneas correspondientes a la fase hidroxiapatito, un cuidadoso análisis de la intensidad relativa, anchura y forma de línea de las señales correspondientes a las difracciones de los planos [211], [112] y [300] permite establecer diferencias entre las muestras en estudio y los materiales de referencia.

Si seguimos el criterio de Solveig Schiegl et al. (2003) (**Tabla III**), las muestras estudiadas deberían asimilarse bien a apatitos minerales no biogénicos o bien a huesos fósiles quemados. Los diagramas de DRX (**Fig. 4**) presentan un claro valle entre las líneas de difracción correspondientes a los planos [211] y [112] para los rellenos. Mientras que, por otra parte, los diagramas de difracción correspondientes a los huesos fósiles presentan estas líneas de difracción completamente solapadas y no se distingue valle alguno entre ellas, contrariamente a lo que ocurre con los apatitos no biogénicos y el hueso fósil calcinado

ex profeso[2] que sí presentan este valle. Esto implicaría que el relleno sólo puede ser de origen geológico o bien ser hueso térmicamente alterado. Queda, por tanto, patente la imposibilidad de distinguir de forma rigurosa mediante los diagramas de difracción entre apatitos no biogénicos y biogénicos quemados.

Tabla III: Cociente Ca/P (% en peso) para huesos fósiles y huesos quemados, después de Solveig Schiegl et alli. (2003)

Muestra	Ca/P
Apatito no biogénico	1.53-1.98
Hueso quemado	1.83
Hueso quemado	1.97
Hueso quemado	1.95
Hueso fresco de vaca	2.14
Hueso fósil de antílope	2.51
Hueso fósil de antílope	2.51

La espectroscopia IR-FT realizada sobre las muestras de rellenos de pasta blanca y los materiales óseos de referencia hace posible la diferenciación entre materiales biogénicos y no biogénicos atendiendo a la presencia de bandas de tensión de grupos carbonato, tanto sustituyendo a grupos fosfato como a hidroxilos en la red del hidroxiapatito. La existencia de bandas de absorción a 1458, 1418,1388 y 870 cm^{-1}, completamente ausentes en los hidroxiapatitos minerales, establece claramente el origen biogénico de las pastas blancas (Farmer 1974, Fowler 1974, Dauphin 1993).

Aparte de las bandas a *ca*. 1090 y 960 cm^{-1}, que deben adscribirse a las vibraciones de tensión de los grupos fosfato en hidroxiapatito (Farmer 1974; Fowler 1974; Dauphin 1993; Koutsopoulos 2002, Reiche et alli. 2002, Babot y Capella 2003), se observan bandas en la región 750-400 cm^{-1} correspondientes a los modos de flexión de los

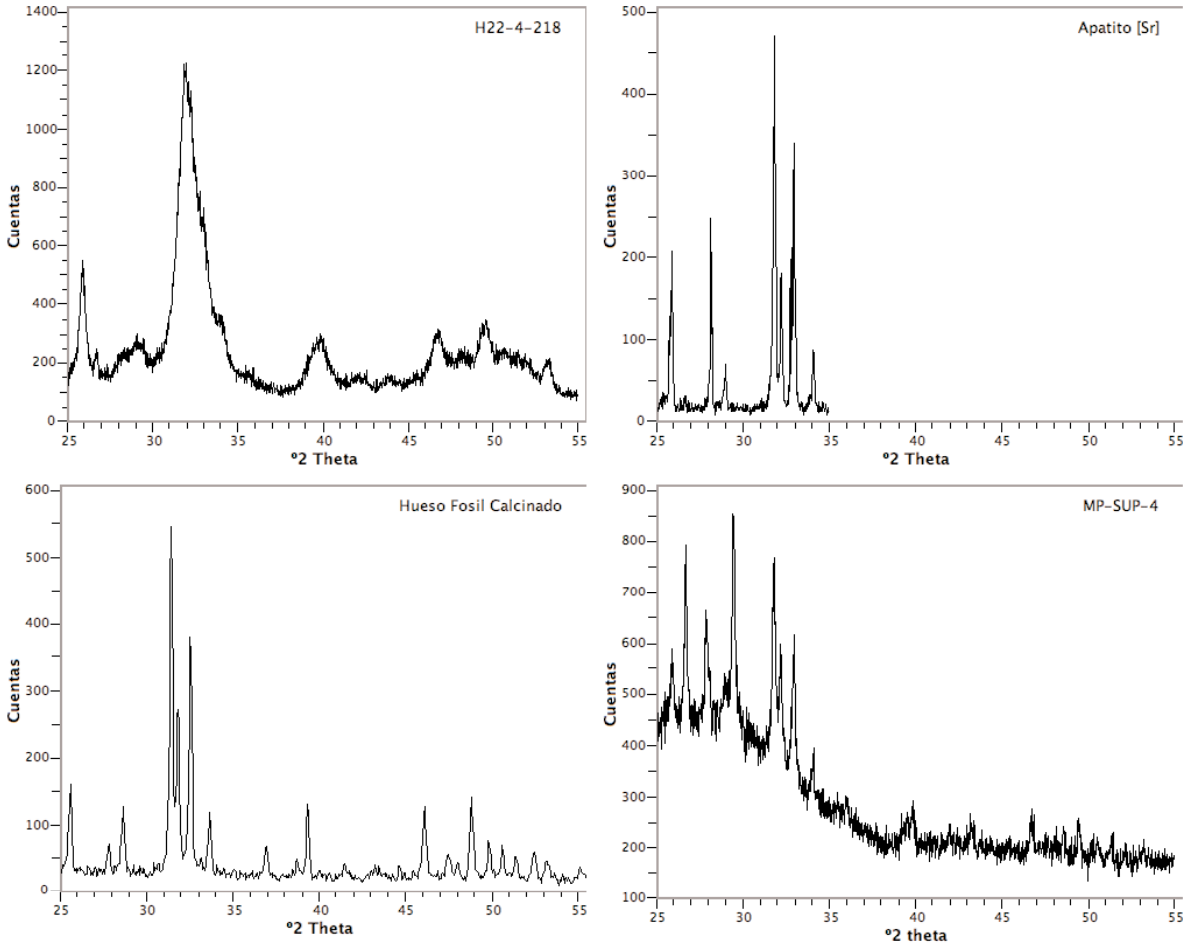


Fig. 4. Difractogramas de rayos X de las muestras de referencia H22-4-218, Hueso Fósil y Apatito [Sr], junto al relleno de la muestra MP-SUP-4.

2. El hueso fósil procedente del corte estratigráfico E9 ha sido calcinado (1000º C) in situ en una cámara de alta temperatura acoplada a un difractometro con el fin de comprobar los procesos de transformación que sufre el hueso con la temperatura (hidroxiapatito Þ b-trifosfato de calcio), a la par que obtener una referencia comparativa de un hueso alterado térmicamente.

enlaces O-P-O y modos traslacionales de grupos hidroxilo en hidroxiapatitos.

Todas las muestras utilizadas como referencia presentan dos bandas centradas a 603 y *ca*. 570 cm^{-1}. Esta última banda es, de hecho, el resultado del solapamiento de dos bandas con máximos a 562 y 574 cm^{-1}, cuya intensidad relativa cambia dependiendo de la morfología de los cristales de hidroxiapatito. En el caso de los apatitos no biogénicos, la banda a 574 cm^{-1} es la más intensa y la banda a 560 cm^{-1} aparece como un hombro de esta banda principal. Para los apatitos biogénicos la situación es exactamente la contraria: la banda principal aparece a 560 cm^{-1} y la banda a 574 cm^{-1} es en este caso un hombro de la banda principal (**Fig. 5**). La diferencia principal radica, sin embargo, en la presencia de una banda a 630 cm^{-1} en el hueso fósil calcinado que debe adscribirse al modo traslacional del grupo hidroxilo en hidroxiapatito, cuya aparición se produce tras la calcinación a temperaturas elevadas ya que la calcinación *in situ* a temperaturas de hasta 400ºC no conlleva la aparición de esta banda.

DISCUSIÓN

Las cerámicas aquí estudiadas han podido sufrir numerosas alteraciones en su ciclo de vida, lo que ha podido provocar numerosos cambios a nivel físico-químico que pueden llegar a falsear los resultados del estudio si no se tienen en cuenta. De entre estos fenómenos de alteración, se han descartado la diagénesis (Fenández-Calvo et alli. 2002) y la fosilización[3] (Bartsiokas y Middleton: 1992), ya que ambos fenómenos habrán afectado de igual manera tanto a los materiales de referencia como a las muestras estudiadas.

Otro factor de alteración postdeposicional es el que podría haber provocado el fuego en niveles situados inmediatamente por encima al de la deposición de nuestras muestras. Este tipo de alteración puede igualmente ser descartado ya que la temperatura máxima a la que se verían afectadas las muestras en esta interacción oscila en el rango de 250-500ºC (Bennet 1999), temperatura que se encuentra por debajo del umbral mínimo de transformación del hueso a b-trifosfato de calcio y del umbral de transformación del apatito geológico.

También hemos de tener en cuenta, en pro de descartar alteraciones estructurales derivadas del uso, la consideración ampliamente aceptada de que la cerámica campaniforme es una vajilla de lujo destinada al consumo de las elites (Sherrat 1987), por lo que es presumible que no hubiera

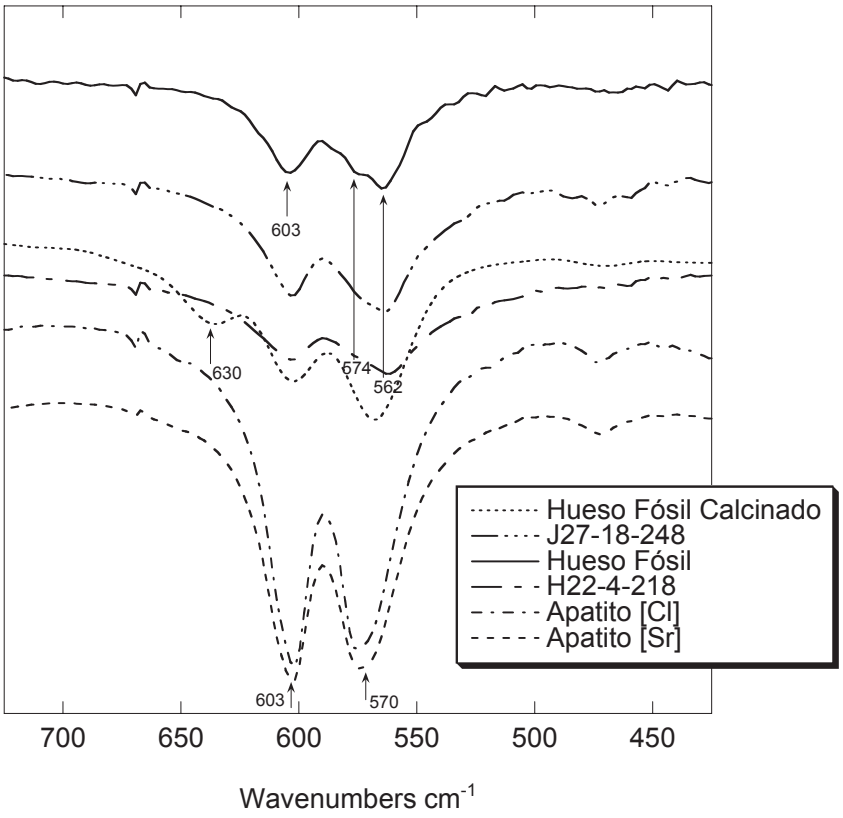


Fig. 5. Espectro de FTIR de los materiales óseos de referencia y el hueso fósil calcinado, en la región de 725-425 cm^{-1}.

3. Analíticamente el proceso de fosilización conlleva un incremento en la cristalinidad del hueso y un estrechamiento en los picos de difracción.

sufrido otros tipos de alteración térmica con posterioridad a su manufactura inicial. Será por tanto la cocción de la cerámica en el proceso de manufactura inicial la única responsable de la alteración del hueso y, por ende, la responsable de la variación en la proporción de Ca/P que se aprecia entre las muestras. Haciéndola bajar del *ca*. 2,5, propio de un hueso fósil, hasta *ca*. 1,9, propio tanto de un apatito no biogénico como de un hueso fósil quemado. A su vez sería la responsable de la aparición del valle correspondiente a los planos [211] y [112] en el difractograma de rayos X, lo que en principio nos haría dudar de su origen biogénico, ya que este tipo de cristalización es propia de un origen geológico y que aquí se explica en base al proceso de cocción que tiene lugar durante su manufactura. Quedaría así aclarado el origen biogénico de la pasta de relleno basándonos en la espectroscopia IR-FT, a partir de las bandas que forman un doblete a 574-562 cm^{-1} que caracteriza a los materiales óseos de referencia, bien diferenciado de la banda simple a 570 cm^{-1} que tan sólo está presente en los materiales de referencia con un origen geológico.

Sería posible también establecer una temperatura de cocción precisa para estas cerámicas en base a la intensidad de los picos de los planos [211] y [112] en el difractograma de rayos X y a la intensidad de la banda que aparece a 630 cm^{-1} (la cual se ha podido comprobar que sólo aparece cuando el hueso ha sido quemado), **figura 6**.

De entre los diecisiete ejemplares estudiados, tan sólo tres de ellos presentan un relleno a base de carbonato cálcico, siendo los restantes a base de hueso.

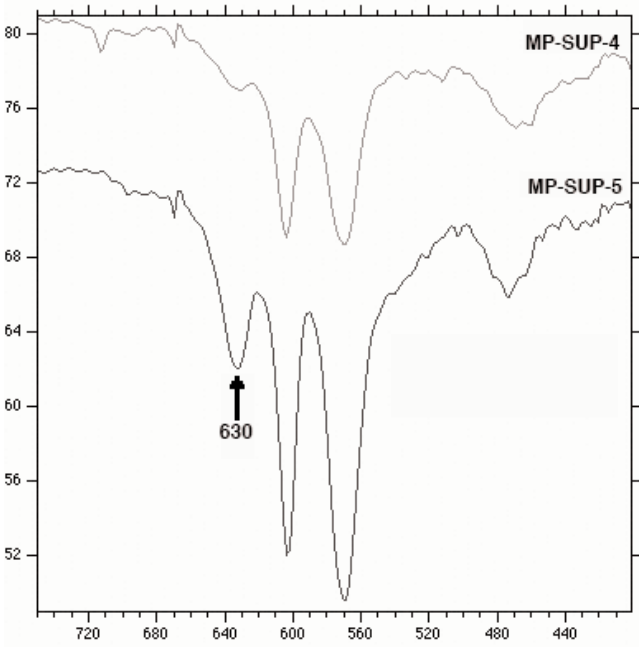


Fig. 6. Se puede apreciar las diferentes intensidades de la banda a 60 cm^{-1} para dos muestras.

Atendiendo al rango de temperaturas que se pueden inferir, 700-850ºC, la gama de colores que se pueden obtener a esta temperatura es muy monótono, rojos y negros, lo que hace pensar que el relleno blanco se utiliza para provocar un efecto estético, constituyendo una parte importante del diseño de la vasija en sí misma y haciendo dudar del carácter postdeposicional de aquellos rellenos a base de carbonato cálcico propuesto por algunos autores (Blasco 1994).

A su vez puede considerarse que la variación con respecto al cociente Ca/P se debe a diferentes hábitos en los usos de las condiciones de cocción del horno, parte ésta considerada altamente dificultosa en cuanto a su control, debido a las condiciones técnicas que poseían en esta época y que requerirían una gran destreza, experiencia y habilidad (Rice 1987).

Debido a lo escaso del muestreo, tan sólo diecisiete muestras, no es aconsejable realizar estadísticas, ya que estas no serán significativas, y por tanto no podemos asignar grupos de producción, pero en base a la intensidad de la banda a 630 cm^{-1} en el espectro FTIR, se podrían, a priori y en espera de tener un volumen mayor de evidencias para corroborarlo, que existen dos grupos de cerámicas, unas cocidas a una temperatura más baja en función a la intensidad de la banda y otro de cerámicas cocidas a mayor temperatura. Estos intervalos oscilaran en torno a 700-800ºC para las de más baja temperatura y 800-900ºC para las de más alta, teniendo en cuenta que la temperatura a la que el hidroxiapatito pasa a ser b-trifosfato de calcio es alrededor de 900ºC. Esta hipotética distribución de grupos se apoyaría igualmente en que la pérdida de peso con respecto al hueso no quemado es mínima para el grupo de baja temperatura. Cuando un hueso se calienta, éste empieza a perder peso a partir de los 600-700ºC, pudiendo alcanzar esta pérdida de peso el 30% cuando sobrepasa los 800-900ºC (Grupe y Hummel 1991), siendo la diferencia entre los valores máximo y mínimo obtenidos para el cociente Ca/P cercana al 30% en peso.

Si recapitulamos, tenemos una producción de rellenos a base de hueso quemado, donde se pueden identificar dos subgrupos en base a las condiciones de cocción a las que han sido sometidos, y un segundo grupo compuesto tan sólo por los ejemplares rellenos de carbonato cálcico. La escasez de su registro y el hecho de que la producción dominante sea la de hueso podría ser indicativo del origen foráneo de estas cerámicas.

CONCLUSIONES

La conclusión más importante que se obtiene de este trabajo es el hecho de poder demostrar

que las cerámicas campaniformes de la Cuenca Media del Guadiana están rellenas con hueso y descartar el uso de apatitos geológicos; fenómeno éste restringido por el momento a la orilla española, aunque no se excluye la posibilidad de que este tipo de relleno aparezca en zonas vecinas, como el Alentejo portugués, donde se ha detectado esta decoración (aunque aún sin confirmar su composición) en poblados cercanos al río Guadiana.

De lo expuesto se puede también considerar que los rellenos de carbonato cálcico son intencionales y ello podría ser extrapolado a otras regiones donde algunos autores los han calificado como productos postdeposicionales, lo que puede ser cierto para algunas vasijas, pero para ninguna de las estudiadas aquí.

Como conclusiones secundarias al objetivo del trabajo se ha podido inferir una temperatura de cocción de entre 750-850ºC, usando como umbral máximo la temperatura de transformación a b-trifosfato de calcio del hidroxiapatito. Los límites marcados corresponden a los ejes de dos posibles grupos de producción basados en la intensidad relativa de la banda del espectro de IR-FT a 630 cm^{-1}. Ello tendría que confirmarse, ya que con un s=0,51 este dato no es realmente concluyente y debe ser considerado como una tendencia, ya que esta variación puede ser debida a la dificultad que conlleva el control de las condiciones de cocción.

AGRADECIMIENTOS

Al Proyecto de Excavaciones Arqueológicas en San Blas del que formamos parte y que ha sido financiado por EDIA (Portugal). A los Dres. José Luis Pérez Rodríguez y Ángel Justo Erbez (ICMSE) por sus valiosas aportaciones científicas y a los técnicos del ICMSE por su colaboración en los análisis. Y especialmente a la Dra. J. Sofaer (Universidad de Southampton) y al Dr. A. Polvorinos (Universidad de Sevilla) por sus valiosas aportaciones, siendo nosotros los únicos responsables de los posibles errores cometidos.

BIBLIOGRAFÍA

BABOT, M.P. y APELLA, M.C. 2003. Maize and bone: residues of grinding in northwestern Argentina. Archaeometry 45, 1, p. 121–132.

BARTSIOKAS, A. y MIDDLETON, A.P. 1992. Characterization and dating of recent and fossil bone by X-ray diffraction. *Journal of Archaeological Science*, 19, p. 63-72.

BENNET, J.L. 1999. Thermal alteration of buried bone, *Journal of Archaeological Science*, 26, 1-8.

BLASCO, C. [Ed]. 1994. *El horizonte campaniforme de la región de Madrid en el centenario de Ciempozuelos*, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.

CLOP, X. 2000. Gestió de la matèria primera i produccions campaniformes al nord-est de la Península Ibèrica, in Institut d'estudis ceretans [Ed]: *Pirineus i venís al 3r Mil·lenni AC, XII col·loqui internacional d'arqueologia de Puigcerdà*, Institut d'estudis ceretans, 475-486.

COVERTINI, F. 1996. *Production et signification de la céramique campaniforme à la fin du 3ème millénaire av.J.-C. dans le Sud et le Centre Ouest de la France et en Suisse occidentale*. BAR international series 656. Oxford.

DAUPHIN, Y. 1993. Potential of the diffuse Infrared Fourier Transform (DRIFT) method in paleonthological studies of bone. *Applied Spectroscopy*, vol. 47 (1), 52-55.

FARMER, V.C. 1974. "The infrared spectra of minerals", Mineralogical Society, Monograph 4, Londres.

FERNÁNDEZ-JALVO, F., SÁNCHEZ-CHILLÓN, B., ANDREWS, P., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, S. y ALCALÁ MARTÍNEZ, L. 2002. Morphological taphonomic transformations of fossil bones in continental environments, and repercussions on their chemical composition. *Archaeometry* 44(3), p.353-361.

FOWLER, B.O. 1974. Infrared studies of apatites, *Inorganic Chemistry*, vol. 13 (1), 194-207.

GRUPE, G. y HUMMEL, S.1991. Trace elements studies on experimentally cremated bone. I. Alteration of chemical composition at high temperatures. *Journal of Archaeological Science*, 18, p. 177-186.

GHERDÁN, K., BIRÓ, K.T., SZAKMÁNY, G., TÓTH, M. y SÓLYMOS, K.G. 2005. Analysis of incrusted pottery from Vörs, Southwest Hungary, Isabel Prudencio, M., Isabel Dias, M. y Warenbourgh, J.C. (Eds.): "*Understanding people through their pottery. Proceedings of the 7th European Meeting on Ancient Ceramics (EMAC'03)*", Trabalhos de Arqueologia 42, 103-110.

HURTADO, V. 1984. " *El yacimiento calcolítico de La Pijotilla. Estudio de relaciones culturales*". Tesis doctoral inédita.

HURTADO, V. 1995. Interpretación sobre la dinámica cultural en la Cuenca Media del Guadiana (IV-II milenios A.N.E.*), Extremadura Arqueológica* V, 53-80.

HURTADO, V. 1999. "Los inicios de la complejización social y el campaniforme en Extremadura" *Spa*l 8: 47- 85.

HURTADO, V. 2004. El asentamiento fortificado de San Blas (Cheles, Badajoz). III milenio AC." *Trabajos de Prehistoria* 61, nº1:141-155.

KINGERY, D. 1996. Introduction a Kingery [Ed]: *Learning from things. Methods and Theory of Material Culture studies.* Smithsonian Institution, Washington.

KOUTSOPOULOS, S. 2002. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review on the analytical methods, *Journal of Biomedical Research*, 62(4): 600-612.

LAZARICH, M. 1999. "*El Campaniforme en Andalucía Occidental*." Tesis doctoral en microficha. Universidad de Cádiz. Cádiz.

LEE-THORP, J.A. y VAN DER MERWE, N.J. 1991. Aspects of the chemistry of modern and fossil biological apatites. *Journal of Archaeological Science*, 18, p. 343-354.

LEMONNIER, P. 1993. *Introduction to Technological choices. Transformations in material cultures since the Neolithic*. In Lemonnier [Ed]. Routledge, London.

MARTIN, R. y DELIBES, G. 1989. *La cultura del vaso campaniforme en las campiñas meridionales del Duero: el enterramiento de Fuente-Olmedo*, Junta de Castilla y León, Valladolid.

MORZADECH, H. 1995. Petro-archaeologie des céramiques armoricaines du Néolithique a la fin de l'Age du Fer. *Travaux du laboratoire d'anthropologie de Rennes*, Université de Rennes, Rennes.

REICHE, I., VIGNAUD, C. y MENU, M. 2002. The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmisión electrón microscopy. *Journal of Archaeological Science*, 44(3), p. 447-459.

P.M. Rice. 1987. *Pottery analysis a sourcebook*. The University of Chicago Press. Chicago.

SALANOVA, L. 2000. *La question du campaniforme en France et dans les îles anglo-normandes. Production et rôles d'un standard céramique*. CTHS: Société préhistorique française. Paris.

SCHIFFER, M.B. 1976. *Behavioural archaeology*. Academic Press, New York.

SCHIFFER, M.B. y SKIBO, J. 1997. The explanation of artefact variability. *American Antiquity*, vol. 62, Nº 1, p. 27-50.

SCHERRAT, A. 1987. Cups that cheered. En Waldren y Kennard [Eds.]: *Bell Beakers of the western Mediterranean. Definitions, interpretation, theory and new site data*. The Oxford International Conference 1986. BAR international series 331(1). Oxford.

SOLVEIG, S., GOLDBERG, P., PFRETZSCHNER, H.A. y CONARD, N.J. 2003. Palaeolithic burnt bone horizons from the Swabian Jura : Distinguishing between in situ fireplaces and dumping areas. *Geoarchaeology*, 18(5), P. 541-565.

SZIKI, G.A., BIRÓ, K.T., UZONYI, I., DOBOS, E. y KISS, A.Z. 2003. Investigation of incrusted pottery found in the territory of Hungary by micro-PIXE method, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 210, 478-482.

TITE, M.S. 1999. Pottery production, distribution and consumption-The contribution of physical science. *Journal of Archaeological Methods and Theory*, 6(3), p. 181-233.

DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE COZEDURA DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS: LUMINESCÊNCIA - POTENCIALIDADES E LIMITAÇÕES

DETERMINATION OF THE FIRING TEMPERATURES OF ARCHAEOLOGICAL CERAMICS: THERMOLUMINESCENCE - POTENTIALITIES AND LIMITATIONS

G. O. Cardoso[1], M. I. Prudêncio[1], A. Zink[2], M. I. Dias[1], J. C. Waerenborgh[1]
1. Instituto Tecnológico e Nuclear. Sacavem, Portugal.
2. C2RMF - Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France. Palais du Louvre, Paris, France.

RESUMO

Um projecto mais vasto sobre cerâmicas pré-históricas permitiu já determinar proveniências e tecnologias de produção para uma rede de povoados da Beira-Alta, Portugal. Nesses trabalhos, o estabe-lecimento das temperaturas de cozedura por difracção de raios-X levantou uma série de questões, nomeadamente quando foram identificadas fases de baixa tem-peratura num grande grupo de amostras. Pretende-se com este trabalho contribuir para uma melhor definição das tem-peraturas de cozedura atingidas na pro-dução de cerâmicas arqueológicas.

Recorreu-se à difracção por raios-X (DRX) da amostra total e da fracção argilosa, ao método instrumental de análise por activação com neutrões (AAN), à espectroscopia de Mössbauer (EM), e à termoluminescência (TL).

A identificação de minerais argilosos em algumas cerâmicas, bem como a presença significativa de óxidos de ferro (essen-cialmente hematite) com granulometria nanométrica, sugere que, ou a cerâmica não foi aquecida a temperaturas superiores a 500ºC, ou houve alterações pós-deposicionais. Os resultados até agora obtidos para a TL, foram mais escla-recedores, observando-se dois tipos de comportamento, um que reflecte tem-peraturas máximas atingidas durante o processo de cozedura inferiores a 550ºC, e outro que para além de apontar também para esta temperatura de cozedura, apresenta modificações na rede cristalina que poderão traduzir fenómenos naturais, como alterações pós deposicionais.

PALAVRAS CHAVE: tecnologias de produção; cerâmica arqueológica; termoluminescência; difracção de raios-X; Espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

A more general project regarding Portuguese prehistoric ceramics, has already allowed the establishment of pottery provenance and production technologies. In that work, the establishment of firing temperatures by X-ray diffraction has pointed out several questions, particularly when low temperature phases have been identified in a great group of samples. In this work we intend to contribute for a better definition of firing temperatures of archaeological ceramics.

Methodology includes X-ray diffraction (XRD) of the bulk sample and the clay fraction, instrumental neutron activation analysis (INAA), Mössbauer spectroscopy (MS), and thermoluminescence (TL).

The identification of clay minerals in some ceramics, as well as the significant presence of iron oxides (essentially hematite) with nanometre granulometry, suggests that pottery was not fired at temperatures above 500ºC, or had had post-burial alterations. The already obtained TL results have been more enlightening, with the differentiation of two types of behaviour, one reflecting maximum firing temperatures lower than 550ºC, and other that also points to that firing temperature, but in addition presents modifications in the crystalline net that could reflect post-burial alterations.

KEYWORDS: production technologies; archaeological ceramics; thermoluminescence; X-ray diffraction; Mössbauer spectroscopy.

INTRODUÇÃO

O estudo de cerâmicas é um instrumento muito importante no esta-belecimento de considerações sobre o sistema económico, social e cultural das sociedades Pré-Históricas. A cerâmica é, pois, uma importante fonte de informação arqueológica, como elemento de datação e documento das tecnologias de produção, constituindo um bom testemunho das condições sócio-económicas das comunidades indígenas.

O estabelecimento de temperaturas de cozedura de cerâmicas é um dos critérios importantes na evolução da tecnologia de produção. Tem sido particularmente estabelecido com base em métodos de identificação de fases minerais, sendo por vezes questionado devido a possíveis contaminações pós-deposicionais, ou seja, a existência de fases de baixa temperatura, pode não ser indicador de temperaturas de cozeduras baixas, mas sim devida à presença de minerais de argila e óxidos de ferro formados durante o enterramento da cerâmica.

Note-se que, vários estudos de datações por termoluminescência, mostraram que os tratamentos térmicos efectuados nos materiais, como o quartzo ou o feldspato, podem induzir alterações significativas nas propriedades dos materiais: espectro de emissão, forma da curva de luminescência, ou o aumento de TL em laboratório (David e Sunta, 1981). O grau de modificação nas propriedades dos minerais está relacionado com a natureza do material em estudo, com a dose fornecida antes do tratamento térmico (pré dose) e ainda com as condições físicas desse tratamento (temperatura, atmosfera, duração, etc.) (David e Sunta, 1983).

Estudos anteriores de peças cerâmicas dos sítios arqueológicos de uma rede de povoados pré-históricos identificados na Beira Alta, Portugal, e de potenciais matérias-primas regionais (Dias et al, 2005, 2003, 2002, 2000 a, b) permitiram identificar produções locais e respectivas matérias-primas utilizadas, bem como importações. Para além disso, fez-se um estudo diacrónico das tecnologias de produção na região, tendo-se estabelecido métodos de fabrico. Nesses trabalhos, para o estabelecimento das temperaturas de cozedura recorreu-se à difracção de raios-X, tendo-se questionado a sua aplicação, em particular quando foram identificadas fases de baixa temperatura num grande grupo de amostras.

Pretende-se com este trabalho contribuir para o estabelecimento de uma metodologia em que o efeito dos fenómenos pós-deposicionais seja minimizado, facilitando a sua identificação, tendo-se estudado cerâmicas de dois sítios arqueológicos da rede de povoados acima mencionada, para o que se utilizou a termoluminescência, da qual se obtém a temperatura máxima atingida na cozedura. Este método foi complementado com a identificação de fases minerais por difracção de raios-X e a identificação dos óxidos de ferro, em particular os que possuem baixo grau de cristalinidade ou de pequena granulometria, por espectroscopia de Mössbauer.

MÉTODOS E MATERIAIS ESTUDADOS

MÉTODOS

Difracção de Raios X (DRX)

A composição mineralógica foi obtida por difracção de raios-X (DRX) à amostra total e à fracção argilosa, preparada respectivamente em agregado não orientado e em agregado orientado ao natural, aquecido a 500ºC e glicolado (etileno glicol). Os difractogramas foram obtidos num aparelho Philips PW 1710 (APD-version 3.6j) utilizando a radiação Kα Cu a 40 Kv e 30 mA, a 0.02º 2θ e tempo de contagem de 1.250s.

Espectroscopia Mössbauer (EM)

Prepararam-se absorvedores de amostras seleccionadas de fragmentos cerâmicos reduzidos a pó, contendo aproximadamante 5mg de Fe/cm^2. Os espectros de transmissão foram obtidos usando uma fonte de ^{57}Co com uma actividade de 25m Ci. As medidas a baixa temperatura foram obtidas recorrendo a um criostato de fluxo de hélio líquido. Os espectros foram analisados ajustando um somatório de lorentzianas por um método de regressão não linear (Waerenborgh et al, 1994).

Método instrumental de análise por activação com neutrões (AAN)

As análises químicas foram realizadas pelo método instrumental de análise por activação com neutrões (AAN), utilizando-se o Reactor Português de Investigação – RPI (Sacavém) como fonte de neutrões. Os materiais de referência usados foram o GSD-9 (sedimento) e o GSS-1 (solo) do "Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting" (IGGE). As amostras e os padrões foram irradiados no RPI a um fluxo térmico de 3.34 x 10^{12}n cm^{-2}s^{-1}; ϕ_{epi}/ϕ_{th}= 1.4%; ϕ_{th}/ϕ_{fast}=12.1, durante 2 minutos (irradiação curta) e durante sete horas (irradiação longa). Esta análise permitiu a obtenção dos seguintes elementos: Na, K, Fe, Sc, Cr, Mn, Co, Zn, Ga, As, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U. Os valores de referência foram obtidos dos dados tabulados por Govindaraju (1994). Dois espectrómetros γ foram usados: (1) um consistindo de um detector de Ge coaxial de 150cm^3 conectado através de um

amplificador Canberra 2020 a um analisador multi-canal Accuspec B (Canberra). Este sistema apresenta uma FWHM de 1.9 keV a 1.33 MeV; e (2) o outro consiste num detector de baixas energias (LEPD) conectado através de um amplificador Canberra 2020 a um analisador multicanal Accuspec B (Canberra). Este sistema apresenta uma FWHM de 300 eV a 5.9 keV e 550 eV a 122 keV.

As correcções para a interferência espectral dos produtos de fissão do U na determinação das concentrações do bário, terras raras e zircão foram efectuadas de acordo com os procedimentos de Gouveia et al, 1987 e Martinho et al, 1991.

Termoluminescência (TL)

Amostras de fragmentos cerâmicos reduzidos a pó foram pré-tratadas com uma solução de HCl a 10% e de H_2O_2 a 30%, para remoção do carbonato de cálcio e de materiais orgânicos que possam existir, seguidas de crivagem para obtenção de grãos com dimensões entre 100-160 mm (Cardoso, 2005).

Prepararam-se diferentes alíquotas de uma mesma amostra de cerâmica para medições de TL. Neste estudo, estas foram efectuadas segundo dois processos (1) "Característica da Activação Térmica" – *TAC* (Aitken. 1985) e (2) *Annealing* (Roque, et al. 2004), que consistem respectivamente em:

TAC

a) pré aquecimento da amostra a temperaturas definidas (com inter-valos de 25ºC) de 200ºC a 675ºC;
b) irradiação da amostra a 25 Gy;
c) aquecimento até 200ºC (medição da intensidade do sinal de luminescência do pico de 110ºC);
b) repetição do ponto a), com Ti + 25ºC.

Annealing

a) divide-se a amostra em 7 sub-amostras (alíquotas);
b) alíquota 1: aquecer até 650ºC (TL natural);
c) alíquota 2: irradiar a 20 Gy;
d) aquecer a 650ºC (TL Nat + 20 Gy);
e) alíquotas 3 a 7: aquecer (*annealing*) a amostra a temperatura Ti, onde i refere-se ao número de sub amostras de 200 a 600ºC, em intervalos de 100ºC;
f) irradiar todas as alíquotas a 20 Gy;
e) aquecer a 650ºC (TL Nat + TL de *annealing* + 20 Gy).

As alíquotas são colocadas em discos de inox, com a ajuda de silicone, para uma melhor adesão, sendo as medições efectuadas num leitor RISØ TL-DA-15.

A medição por TL é efectuada nos grãos de quartzo e feldspato, em simultâneo, utilizando um filtro para lâmpadas de halogéneo, Corn 7-59, acoplado a um tubo foto multiplicador EMI 9635 QA. Para a irradiação β recorreu-se a uma fonte 25 mCi 90Sr/90Y.

Os resultados obtidos foram tratados por um software específico – Analyst, RISØ.

Estes dois processos de medida de TL permitiram-nos construir curvas de Luminescência *versus* temperatura. No caso das representações gráficas obtidas pelo processo *TAC*, cada ponto reflecte a resposta do pico a 110ºC, para uma mesma dose, mas após vários pré aquecimentos diferentes. A variação corresponde assim, à sensibilidade do pico de 110ºC, sendo que, como primeira aproximação, a variação da sensibilidade reflecte a variação na ordem local (da temperatura). O processo de *Annealing* dános curvas de comportamento do sinal de luminescência para cada temperatura de pré aquecimento de 100ºC em 100ºC, sendo a temperatura máxima atingida traduzida por inflexões nas curvas das temperaturas em causa.

MATERIAIS ESTUDADOS

Os materiais cerâmicos estudados provêm de dois sítios arqueológicos pertencentes a uma rede de povoados de Fornos de Algodres (Beira Alta, Portugal): Fraga da Pena (Calcolítico Final– Bronze Inicial) e Malhada (Calcolítico) (Valera, 1995, 1997, 2003). Para os estudos detalhados por termoluminescência seleccionaram-se treze fragmentos cerâmicos, com base na sua composição mineralógica (presença/ausência de minerais de argila e de óxidos de ferro) e química (teor em ferro). Nove amostras são provenientes da Fraga da Pena e quatro da Malhada.

RESULTADOS

COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

Estudos anteriores (Dias et al., 2000a, 2003) revelaram que as matérias primas utilizadas no fabrico da generalidade das cerâmicas da rede de povoamento regional foram os materiais decorrentes da alteração dos granitos, que são os mais disponíveis na região. Também foram usadas argilas decorrentes da alteração dos doleritos, com a adição de têmpera de natureza dominantemente granítica. Realce-se que no caso dos dois sítios aqui estudados (Malhada e Fraga da Pena) nas cerâmicas da ocupação Calcolítica, para além do uso dos granitos, também os doleritos foram muito utilizados, nomeadamente na produção de cerâmicas mais finas e com tecnologias de produção mais cuidadas (Dias et al, 2005), ao que não será alheio o facto de junto aos dois sítios ocorrerem extensos filões de doleritos.

Dos materiais alterados amostrados, os doleritos são os mais argilosos, como aliás se pode constatar nas associações mineralógicas predominantes da amostra total, onde os filossilicatos assumem uma proporção significativa (Doleritos: Quartzo ≥ filossilicatos > feldspatos alcalinos > micas > plagioclases > piroxenas > goethite > ilmenite > hematite; Granitos: Quartzo > feldspatos alcalinos > plagioclases > micas > filossilicatos > vestígios de goethite), destacando-se dos granitos também pela presença de piroxenas e óxidos de ferro. Como seria de esperar a composição mineralógica da fracção argilosa é distinta, apresentando os materiais decorrentes da alteração dos granitos uma associação mineralógica predominante do tipo: caulinite > esmectite > ilite > vestígios de interestratificados, e os doleritos uma associação do tipo: esmectite > caulinite > ilite > clorite > interestratificados > óxidos de ferro (Dias et al, 2000a, 2003).

A composição mineralógica das cerâmicas estudadas é semelhante, sendo que as associações predominantes observadas são do tipo: quartzo > feldspatos potássicos > plagioclase > filossilicatos > hematite, ocorrendo também vestígios de clorite e/ou esmectite. (Dias et al. 2002, 2005).

Foi a presença destes minerais argilosos em algumas cerâmicas, que levantou a questão se seriam indicadores de baixas temperaturas de cozedura, ou se seriam devidos a fenómenos pós deposicionais.

CRISTALOQUÍMICA DO FERRO

Os espectros Mössbauer de todas as amostras estudadas por esta técnica são semelhantes (**Fig. 1**). Foram analisados considerando um sexteto, cujos parâmetros são atribuíveis à hematite e dois dobletos devidos a Fe^{3+} e Fe^{2+} paramagnéticos. Os parâmetros do Fe paramagnético são compatíveis com os do Fe^{3+} e Fe^{2+} na estrutura de silicatos. No entanto no caso do Fe^{3+} à temperatura ambiente a contribuição de óxidos cujos domínios monocristalinos tenham dimen-sões da ordem dos 10 nm pode estar sobreposta à do Fe^{3+} em silicatos, uma vez que esses óxidos têm um comportamento superparamagnético, com uma relaxação das direcções dos momentos magnéticos mais rápida do que o tempo de observação da espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente (Vandenberghe et al. 2000). A 4K a temperatura é suficientemente baixa para que a diminuição da frequência de relaxação permita a observação das interacções magnéticas, isto é, a observação de um sexteto nos espectros. No caso das amostras da Fraga da Pena o claro aumento da área relativa do sexteto observado a 4K relativamente ao observado a 300K evidencia a presença significativa de óxidos, neste caso de hematite, com granulometria nanométrica. Este facto por sua vez sugere que, ou a cerâmica não foi aquecida a temperaturas superiores a 500ºC, ou houve alterações pós-deposicionais (Wagner e Wagner 2004).

Deste modo a espectroscopia Mössbauer aponta para as mesmas questões colocadas pelos resultados obtidos por DRX.

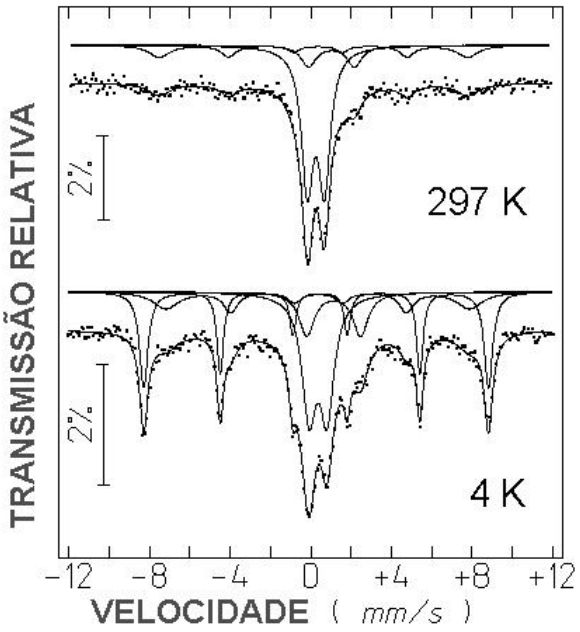


Fig. 1. Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente e a 4K de uma amostra de cerâmica da Fraga da Pena.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química das argilas estudadas reflecte a composição mineralógica, distinguindo-se os materiais resultantes da alteração dos granitos e dos doleritos, pelo teor em Na e K (feldspatos alcalinos e plagioclases), que é maior no primeiro caso, e pelas maiores proporções de elementos com afinidade geoquímica a minerais ferromagnesianos, como o Cr, Co, Sc e Fe, no caso dos doleritos (Dias et al, 2000a, 2003).

As cerâmicas dos sítios arqueológicos aqui estudados podem dividir-se em dois grandes grupos composicionais: 1) cerâmicas cuja composição química apresenta afinidades com os granitos, incluindo a generalidade das amostras Calcolíticas da Malhada e um pequeno grupo de amostras da Fraga da Pena; 2) um segundo grupo com menor número de amostras que inclui cerâmicas relacionadas com os doleritos, compreendendo essencialmente recipientes cam-

paniformes da Fraga da Pena e algumas cerâmicas Calcolíticas da Malhada (Dias et al. 2005).

CARACTERIZAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA

Neste trabalho aplicou-se o método da luminescência, não para datar, mas sim para inferir sobre temperaturas de cozedura de cerâmicas arqueológicas. Para o que se partiu do princípio base da luminescência, em que as perturbações observadas por aquecimento na rede cristalina induzem alterações nas características da luminescência do material (Aitken, 1985), e extrapolou-se que estas alterações podem traduzir temperaturas máximas atingidas pela amostra.

Optou-se também por efectuar o mesmo tipo de testes às amostras de argilas decorrentes da alteração dos granitos e dos doleritos. Dos resultados obtidos para estes materiais, como seria de esperar, não se detectou qualquer alteração na rede cristalina (**Fig. 2**), observando-se a anulação do sinal de luminescência com o aquecimento das amostras, já que, qualquer aquecimento fornecido a este tipo de amostras será necessariamente mais forte do que o fornecido anteriormente, por uma exposição solar, levando forçosamente ao esvaziamento da rede cristalina.

No conjunto de treze cerâmicas analisadas obtiveram-se dois tipos de resultados para os ensaios TL efectuados, independentemente do processo utilizado (*TAC* e *Annealing*). Num primeiro caso, num conjunto de cerâmicas, aplicando o processo *TAC*, obtém-se apenas um pico máximo de acumulação, que traduz a temperatura máxima a que a peça foi sujeita, e que varia entre os 525ºC e os 550ºC; aplicando o processo *Annealing* observa-se o mesmo tipo de leitura, com uma inflexão única das curvas de 500ºC e 600ºC, traduzindo o mesmo intervalo de temperaturas máximas atingidas. Estes resultados foram independentes dos sítios em estudo, observando-se o mesmo comportamento para as cerâmicas da Fraga da Pena (**Fig. 3** e **4**) e da Malhada (**Fig. 5** e **6**).

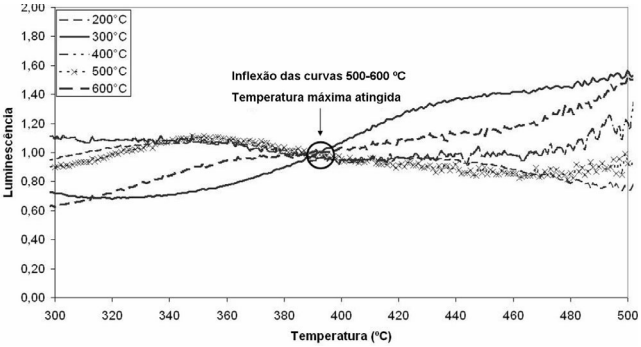


Fig. 4. Processo "Annealing" – Sinal de luminescência para uma cerâmica de Fraga da Pena (FP-1).

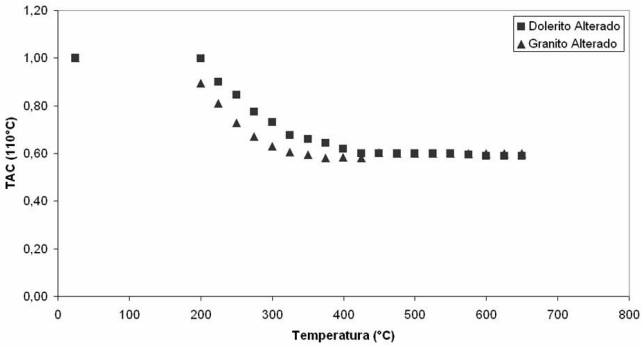


Fig. 2. Processo "TAC" – sinal de luminescência para as argilas.

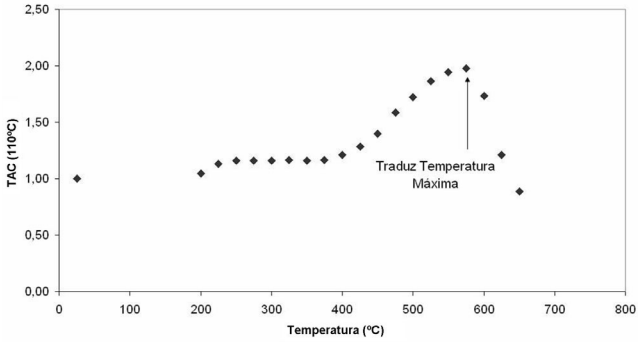


Fig. 5. Processo "TAC" – Sinal de luminescência para uma cerâmica da Malhada (Ma-3).

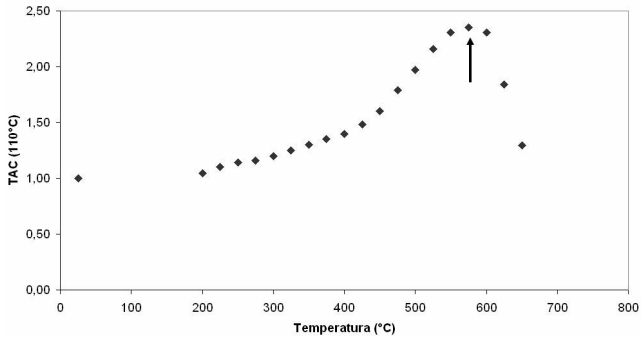


Fig. 3. Processo "TAC" – Sinal de luminescência para uma cerâmica de Fraga da Pena (FP-1).

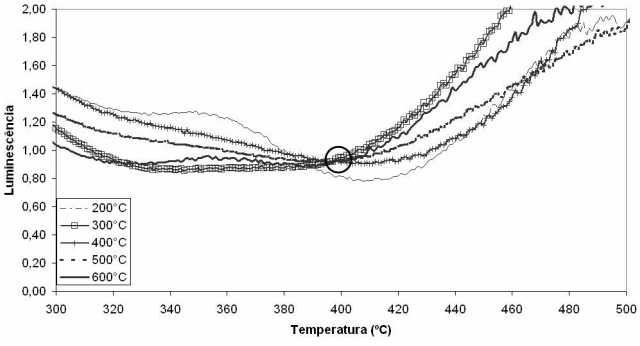


Fig. 6. Processo "Annealing" – Sinal de luminescência para uma cerâmica da Malhada (Ma-3).

Num segundo caso, as cerâmicas após sujeitas aos ensaios TL apresentaram comportamentos distintos, observando-se a presença de dois picos de acumulação do sinal de luminescência com o processo *TAC* (250ºC - 275ºC; 525ºC - 550ºC), fenómeno igualmente observado com o processo *Annealing*, onde são visíveis duas inflexões, uma correspondente às curvas de 200ºC e 300ºC, e outra às curvas de 500ºC e 600ºC. Estes resultados foram independentes dos sítios em estudo, observando-se o mesmo comportamento para as cerâmicas da Fraga da Pena (**Fig. 7** e **8**) e da Malhada (**Fig. 9** e **10**).

Existem, assim, amostras com dois tipos de comportamento quando sujeitas aos processos de medida de TL, que nos permitem retirar diferentes ilações. No primeiro caso referido, em que se observa apenas uma alteração significativa da curva de luminescência, poder-se-á inferir que essa alteração corresponde à temperatura máxima atingida durante o processo de cozedura da cerâmica, que foi necessariamente inferior a 550ºC, tendo-se assistido a uma modificação única da rede cristalina.

No segundo caso, em que se observam dois pontos de alteração do sinal de luminescência, pode, por um lado, continuar-se a apontar que a temperatura atingida durante o processo de cozedura da cerâmica foi inferior a 550ºC, já que a detecção deste pico implica que necessariamente, num primeiro momento, ocorreu uma limpeza de qualquer sinal de luminescência até essa temperatura. Contudo, atendendo a que se observa um outro pico a temperaturas mais baixas, este teve que se formar posteriormente, ocorrendo uma nova alteração da rede cristalina, que se traduziu numa alteração do sinal de luminescência a baixas energias, o que poderá significar que a cerâmica esteve sujeita a novos fenómenos, tais como alterações pós deposicionais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos com a composição mineralógica (DRX), a espectroscopia Mössbauer e os ensaios TL efectuados às cerâmicas dos sítios Calcolíticos da Fraga da Pena e da Malhada apontam todos para tecnologias de produção cerâmica que envolveram temperaturas de cozedura inferiores a 550ºC.

A hipótese de em alguns casos as temperaturas de cozedura serem ainda mais baixas, poderá ser questionada, já que para um conjunto

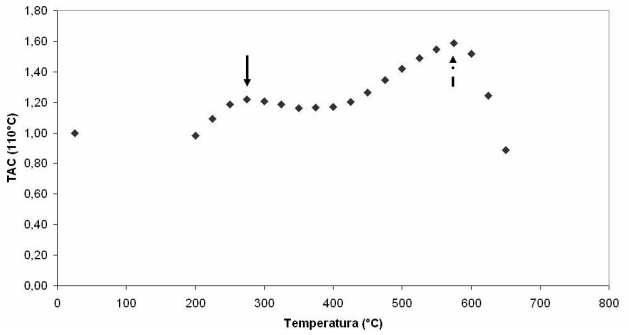


Fig. 7. Processo "TAC" – Sinal de luminescência para uma cerâmica de Fraga da Pena (FP-2). Realce-se a presença de 2 picos de acumulação do sinal de luminescência.

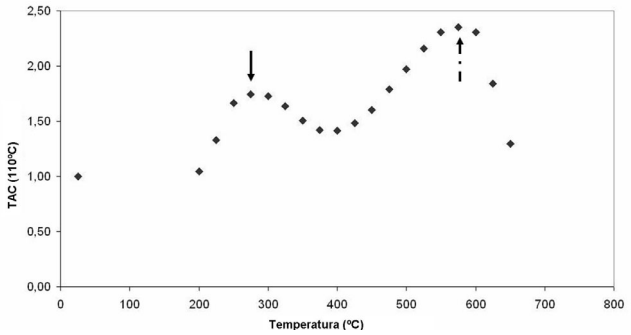


Fig. 9. Processo "TAC" – Sinal de luminescência para uma cerâmica da Malhada (Ma-1). Realce-se a presença de 2 picos de acumulação do sinal de luminescência.

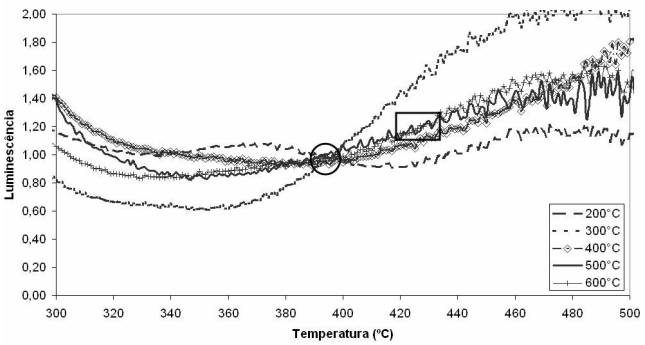


Fig. 8. Processo "Annealing" – Sinal de luminescência para uma cerâmica de Fraga da Pena (FP-2). Realce-se a presença de 2 inversões do sinal de luminescência (círculo representa as baixas temperaturas, rectângulo as altas temperaturas).

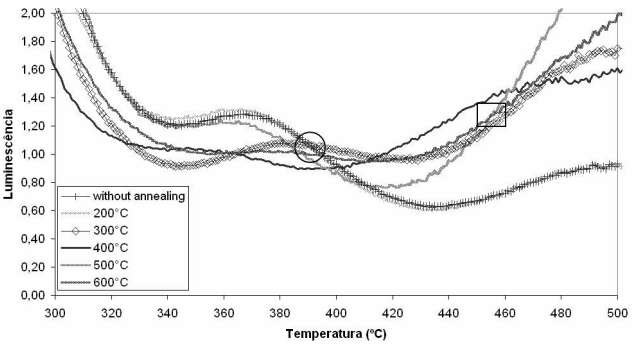


Fig. 10. Processo "Annealing" – Sinal de luminescência para uma cerâmica da Malhada (Ma-1). Realce-se a presença de 2 picos de acumulação do sinal de luminescência (círculo representa as baixas temperaturas, quadrado as altas temperaturas).

de cerâmicas, as alterações observadas no sinal de lumi-nescência também a baixas energias, reflectindo um rearranjo da rede cristalina, poderá ser explicado por fenómenos pós-deposicionais.

Estão ainda em curso mais ensaios em cerâmicas com temperaturas de cozedura controladas para uma melhor afinação do método da termoluminescência aplicado a este tipo de problemática. No entanto, este trabalho permite já constatar a utilidade do método para o estudo de tecnologias de produção na Pré-História, onde as questões relacionadas com as temperaturas de cozedura são muitas vezes relevantes à investigação arqueológica. Este método tem ainda como vantagens o facto de possibilitar determinar um intervalo da ordem dos 25ºC para uma provável temperatura de cozedura, recorrendo a uma quantidade mínima de amostra.

BIBLIOGRAFIA

AITKEN, M.J. 1985. "Thermoluminescence Dating". Academic Press INC. London.

CARDOSO, G.O. 2005. "Datação por Luminescência, uma revisão aos protocolos utilizados". ITN-Q-05/1. Sacavém.

DAVID, M., SUNTA, C.M. 1981. "Thermoluminescence of Quartz – Part VIII: Estimation of Firing Temperature in Ancient Pottery Samples". Indian Journal of Pure & Applied Physics. Bombay. Vol. 19. pp 1054-1056.

DAVID, M., SUNTA, C.M. 1983. "Thermoluminescence of Quartz – Part X: Pre-dose Sensitization Used to Evaluate the Crystallization Temperature". Indian Journal of Pure & Applied Physics. Bombay. Vol. 21. pp 659-660.

DIAS, M.I., PRUDÊNCIO, M.I., GONÇALVES, M.A., SEQUEIRA BRAGA, M.A., GOUVEIA, M.A. 2000a. "Geochemical and mineralogical diversity of clay materials in Fornos de Algodres region (Central Portugal) and its implications on provenance studies of ancient ceramics". Proc. 1st Latin American Clay Conference, Funchal 2000, Vol II, pp. 237-244.

DIAS, M.I., PRUDÊNCIO, M.I., PRATES, S., GOUVEIA, M.A., VALERA, A.C. 2000b. "Tecnologias de Produção e Proveniência de Matéra-Prima das Cerâmicas Campaniformes da Fraga da Pena (Fornos de Algodres – Portugal)". Actas do 3º Congresso de Arqueologia Peninsular, V.Real, Portugal, vol IV, ADECAP, Porto (2000) 253-268.

DIAS, M.I., PRUDÊNCIO, M.I., VALERA, A.C., SEQUEIRA BRAGA, M.A., GOUVEIA, M.A. 2002. "Provenance and Technology of Pre-Historic Pottery From Fornos de Algodres (Portugal): The Fraga da Pena archaeological site". Modern Trends in Scientific Studies on Ancient Ceramics. Edited by V. Kilikoglou, A. Hein, Y. Manniatis, British Archaeological Reports, International Series 1011, pp.253-264.

DIAS, M.I., PRUDÊNCIO, M.I., GOUVEIA, M.A. 2003. "Geochemical study of clay materials in Fornos de Algodres region (Central Portugal) in an archaeometric view". A Clay Odissey. Edited by E. Dominguez, G. Mas and F. Cravero, Universidad Nacional del Sur, Departamento de Geologia, Bahia Blanca, Argentina, Imprint: ELSEVIER, pp. 65-70.

DIAS, M.I., VALERA, A.C., PRUDÊNCIO, M.I. 2005. "Pottery production technology through out the 3rd millennium B.C. on a local settlement network in Fornos de Algodres, central Portugal. In: Understanding People Through their Pottery". EMAC'03. Trabalhos de Arqueologia, Série Monográfica Trabalhos de Arqueologia, nº 42, IPA, M.I. Prudêncio, M.I. Dias & J.C. Waerenborgh, eds., pp. 41-50.

GOUVEIA, M.A., PRUDÊNCIO, M.I., FREITAS, M. C., MARTINHO, E., CABRAL, J.M.P. 1987. "Interference from uranium fission products in the determination of rare earths, zirconium and ruthenium by instrumental neutron activation analysis in rocks and minerals". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Articles, 114, nº 2. pp. 309-318.

GOVINDARAJU, K. 1994. "Compilation of working values and sample description for 383 geostandards". Geostandards Newsletter, vol. 18: 1-& Sp. Iss. SI

MARTINHO, E., GOUVEIA, M.A., PRUDÊNCIO, M.I., REIS, M.F., CABRAL, J.M.P. 1991. "Factor for correcting the ruthenium interference in instrumental neutron activation analysis of barium in uraniferous samples". Applied Radiations and Isotopes, 42, nº 11. pp.1067-1071.

ROQUE, P.G., VARTANIAN, E., VIEILLEVIGNE, E., BECHTEL, F. 2004. "Changes in luminescence properties induced by thermal treatments; a case study at Sipan and Trujillo Moche sites (Peru)". Radiation Measurements. UK. Vol. 38. pp 119-126.

ROQUE, P.G., GUIBERT, P., DUTTINE, M., VARTANIAN, E., CHAPOULIE, R, BECHTEL, F. 2004. "Dependence of Luminescence characteristics of irradiated quartz with the thermal treatment and consequences for TL Dating". Geochronometria. Poland. Vol. 23. pp 1-8.

VALERA, A.C. 1995. "O habitat da Malhada (Fornos de Algodres - Guarda): uma análise preliminar no contexto do povoamento local durante o III milénio AC". Estudos Pré-históricos, 3, pp.121-139.

VALERA, A.C. 1997. "Fraga da Pena (Sobral Pichorro, Fornos de Algodres): uma primeira caracterização no contexto da rede local de povoamento". Estudos Pré-Históricos, V, pp.55-84.

VALERA, A.C. 2003. "Problemas da neolitização na bacia interior do Mondego a propósito de um novo contexto: a Quinta da Assentada (Fornos de Algodres, Guarda)". Estudos Pré-Históricos, Vol. X, Viseu.

VANDENBERGHE, R.E., BARRERO, C.A., DA COSTA, G.M., VAN SAN, E., DE GRAVE, E. 2000. "Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy) hydroxides: the present state of the art". Hyperf Interac 126. pp 247-259.

WAERENBORGH, J.C., FIGUEIREDO, M.O., CABRAL, J.M.P., PEREIRA, L.C.J. 1994. "Powder XRD structure refinements and 57Fe Mössbauer effect study of synthetic Zn1-xFexAl2O4 (0 < x £ 1) spinels annealed at different temperatures". Phys. Chem. Miner. Vol. 21. pp 460-468.

WAGNER, E., WAGNER, U. 2004. "Mössbauer Spectra of Clays and Ceramics Hyperfine Interactions". 154. pp 35–82.

LA TECNOLOGÍA DE LA CERÁMICA MUDÉJAR ENTRE LOS SIGLOS XIV Y XVI: LAS PRODUCCIONES ESMALTADAS DE LAS ZONAS DE TERUEL Y ZARAGOZA

THE TECHNOLOGY OF HISPANO-MORESQUE CERAMICS BETWEEN THE 14TH AND THE 16TH CENTURIES: TIN-GLAZED CERAMIC PRODUCTIONS IN THE AREAS OF TERUEL AND ZARAGOZA

J. Pérez-Arantegui[1], J. M. Ortega[2] y C.Escriche[2]
1. Dpto. Química Analítica. Universidad de Zaragoza.
2. Museo de Teruel. Teruel.

RESUMEN

A partir de las producciones esmaltadas islámicas medievales, se desarrollaron en la Península Ibérica distintas zonas de fabricación de cerámica que utilizaban los vidriados opacificados con óxido de estaño para su decoración, especialmente a partir de los siglos XIII-XIV. Una de estas zonas dentro del Reino de Aragón fue Teruel, que comenzó a producir cerámica vidriada a partir del siglo XIII y que la ha continuado hasta nuestros días. Con posterioridad, otro centro productor también muy importante desde el siglo XV fue Muel y su área de influencia, en la provincia de Zaragoza.

Para establecer las diferencias tecnológicas que pudieran existir entre estas producciones aragonesas y entre ellas y las de zonas cercanas, se estudió un conjunto de muestras procedentes de los museos de Teruel y Zaragoza. La caracterización de los esmaltes se llevó a cabo mediante Microscopia electrónica de barrido con análisis de rayos X y el análisis de las pastas se hizo por Espectrometría de emisión atómica con plasma-ICP. La composición química de pastas y esmaltes, así como las características texturales de éstos últimos, probaron que estas producciones mantienen puntos en común entre ellas, pero presentan también características que ayudan a diferenciarlas y marcan rupturas cronológicas y tecnológicas.

PALABRAS CLAVES: Cerámica, esmalte, mudéjar, Aragón, caracterización

ABSTRACT

After the medieval production of Islamic tin-glazed ceramics, several areas in the Iberian peninsula continued manufacturing ceramics using tin-glazes for the object decoration since the 13th-14th centuries. One of these areas was Teruel in the Aragon kingdom, that started glazed-ceramic production in the 13th century until nowdays. Later, another ceramic production centre also in Aragon had an important development, it was Muel and the area of Zaragoza since the 15th century.

In order to establish technological differences among these Aragonese ceramic productions, a group of samples from the Museum of Teruel and Zaragoza was studied. Tin-glaze characterisation was carried out by Scanning Electron Microscopy with X-ray Analysis, and body composition was analysed by ICP-Atomic Emission Spectrometry. The chemical compositions of bodies and glazes, and the textural characteristics of the decorations, showed some common features, but also other differences that proved important technological and chronological changes.

KEYWORDS: Ceramic, tin-glaze, Hispano-Moresque, Aragon, characterisation

INTRODUCCIÓN

TERUEL

Fundada por el rey Alfonso II de Aragón hacia 1171, Teruel se convertirá pronto en la principal entidad urbana del sur del reino. Punto de arranque de la mayoría de las expediciones para la conquista de Valencia, Teruel es también, durante toda la primera mitad del siglo XIII, la encargada de ordenar el flujo migratorio de gentes que venían desde el valle del Ebro para la colonización de nuevas tierras, asegurando así la estabilidad de las conquistas territoriales. La conquista de Levante, entre 1232 y 1245, marca sin duda algu-

na la división entre dos dinámicas bien diferentes. A partir de entonces, el alejamiento de la frontera con los musulmanes y la apertura de los mercados mediterráneos desde Tortosa y Valencia va a impulsar todo un movimiento económico que hasta entonces sólo se apuntaba tímidamente y que va a girar en Teruel en torno a la producción de algunas manufacturas y sobre todo de materias primas. Las pruebas de ese nuevo desarrollo de la segunda mitad del siglo XIII las tenemos en la techumbre de la catedral, las torres mudéjares o el códice del Fuero de Teruel y también, aunque más desconocida, en la cerámica decorada (Ortega, 2002).

Efectivamente, las primeras pruebas de la aparición de una producción de cerámica esmaltada decorada en verde, en manganeso o en verde y manganeso parecen apuntar hacia el último cuarto del siglo XIII. Con anterioridad, desde los primeros tiempos de su existencia, la villa debía contar con una producción propia de cerámica común de cocina y tal vez vidriada monocroma, de tradición almohade. Sin embargo, desde finales del siglo XIII es ya segura la producción local de escudillas hemisféricas o de borde polilobulado, abundantemente decoradas. Estas producciones comparten repertorio durante esta fase con ataifores, redomas y jarritas vidriadas en verde y melado todavía muy influenciadas por las contemporáneas producciones andalusíes.

Hacia mediados del siglo XIV la capacidad comercial de la cerámica del Teruel es tal que su distribución cubre todo el sur de Aragón y grandes áreas fronterizas de Castilla, llegando incluso a Valencia. Aparecen ahora a las series "clásicas", ricamente ornamentadas en verde y manganeso. Las piezas ahora se esmaltan y decoran profusamente con una variada gama de motivos que combinan elementos procedentes de la pintura profana cristiana, lejanamente conectada con la cultura caballeresca, con estructuras compositivas y motivos de clara raíz islámica.

A finales del siglo XIV los delicados motivos que caracterizaban la decoración de décadas anteriores tienden a hacerse cada vez más simples y esquemáticos con una disminución de todas las complejas estructuras compositivas anteriores. A esta progresiva transformación, se une la aparición de algunos cambios formales, como la desaparición de las piezas globulares con anillos soleros en favor de piezas similares, pero de fondo plano.

Durante el siglo XV se desarrolla la tendencia a la fabricación de formas abiertas de base plana o ligeramente cóncava, junto a escudillas de orejetas y platos bajos de perfil sinuoso. La decoración se caracteriza por la desaparición definitiva de todo marco para los motivos, que siempre se desarrollan a partir de un motivo central completado o no con elementos de relleno, en especial la serie de los helechos.

A finales del siglo XV la principal novedad viene dada por la aparición de algunas nuevas formas, en general copias cerámicas de la vajilla metálica de moda. En cualquier caso, es la aparición de la cerámica decorada en azul la novedad más destacable, con repertorios ornamentales muy relacionados con los de reflejo dorado valenciano.

MUEL Y OTROS ALFARES ZARAGOZANOS

La producción de cerámica en el área de Zaragoza alcanza su mayor esplendor en torno al 1500, momento de importante desarrollo económico en la zona. Parece ser que fue Muel el alfar más sobresaliente de todos los que entonces producían cerámica esmaltada en esa área, aunque también se fabricaba en otros como la propia Zaragoza, María de Huerva, Villafeliche, etc. Las estrechas relaciones entre todos estos centros tuvo como consecuencia una producción homogénea, tanto en la tipología de las piezas como en las decoraciones, por ello a veces se habla de cerámica de Muel o de "tipo Muel" (Álvaro Zamora, 2002).

Muel, población de señorío nobiliario propiedad del marquesado de Camarasa, ha sido un centro productor de cerámica en el centro de Aragón durante varios siglos, pero lo fue especialmente en el siglo XVI y hasta la expulsión de los moriscos ordenada por Felipe III en 1610. La mayoría de la población que vivía en Muel durante esa época eran musulmanes, aunque habían sido obligados a bautizarse desde 1522 y se les llamaba moriscos o "musulmanes convertidos al cristianismo", su expulsión en 1610 es considerada como un desastre para la economía de Aragón.

Fabricaban en aquella época delicados objetos esmaltados, con decoraciones en tonos dorados y cobrizos de reflejo metálico, con motivos similares a los de las vasijas en metal. Esta producción está también constatada por excavaciones arqueológicas (Álvaro Zamora, 2002). La cerámica de reflejo metálico de Muel guarda muchas similitudes con la producida en la zona de Valencia (Rose-Albrecht, 2002). Estos lazos se muestran sobre todo en las decoraciones y en las formas, por lo que la caracterización química de estas producciones se hace imprescindible para determinar y conocer sus especificidades. Entre la tipología cerámica dominaba la vajilla de mesa, con platos, cuencos, escudillas, jarras y naberas.

Durante esta misma época (siglos XV y XVI), los alfares zaragozanos produjeron también las vajillas esmaltadas decoradas en verde, manga-

neso y azul, o con distintas combinaciones de estos colores.

MATERIAL SELECCIONADO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

Los objetos elegidos para realizar el estudio pertenecen a los depósitos del Museo de Teruel y del Museo de Zaragoza. En total fueron estudiados alrededor de un centenar de fragmentos.

Los criterios seguidos en la selección de los objetos fueron el de cubrir todo el periodo a estudiar (s. XIV al XVI) y el que estuviesen incluidos los distintos tipos de decoraciones utilizadas en la cerámica esmaltada durante este tiempo.

Para el estudio de los esmaltes y vidriados se recurrió a la utilización de la Microscopia electrónica de barrido, con un sistema acoplado de microanálisis de rayos X. De esta forma era posible el estudio de la composición química de toda la capa decorativa y, al mismo tiempo, el conocimiento de su estructura y de sus características microscópicas.

Para estudiar la composición química de las pastas con las que se fabricaba la cerámica, dada su homogeneidad y su posible origen común, se utilizó la Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Se determinó así el contenido en las pastas de los siguientes elementos: sodio (Na), magnesio (Mg), aluminio (Al), potasio (K), calcio (Ca), titanio (Ti), manganeso (Mn), hierro (Fe), bario (Ba) y estroncio (Sr).

CARACTERÍSTICAS DE LAS PASTAS CERÁMICAS

Los resultados de estos análisis químicos de las pastas se resumen en la **tabla I**, incluyendo en ella sólo los grupos de muestras significativos. Los resultados analíticos sobre la composición química de las pastas se habían sometido a un tratamiento estadístico de agrupación de muestras por similitud (Hierarchical Clustering Analysis).

A la vista de los datos químicos se diferenciaron claramente dos tipos de pastas, especialmente por su contenido en calcio. El primer grupo de pastas, el mayoritario entre los objetos de Teruel, está formado por los fragmentos con contenidos en calcio entre 6 y 9% CaO. Son porcentajes en el límite que separa las pastas no-calcáreas de las calcáreas. Puede decirse que se corresponde con la composición típica de la cerámica tradicional de Teruel, de color muy rojo (el bajo contenido en calcio no favorece que el hierro se disuelva en los silicatos y éste queda en forma de óxido férrico). En este grupo están incluidas casi todas las muestras estudiadas de Teruel, en concreto todas las decoradas en verde y morado. Las diferencias en composición entre los miembros de este grupo son mínimas y son del mismo orden que la variación propia del método analítico.

El segundo tipo de pasta tiene un contenido bastante mayor en calcio (10,5-16% CaO), que llamaremos pastas calcáreas. Se corresponde con pastas de colores claros (en este caso el hierro se ha disuelto en los silicatos y sus óxidos no colorean de rojo la pasta) y en él están incluidos todos los fragmentos decorados en azul de Teruel y de Muel y la cerámica de reflejo metálico de Muel. Esta característica de estar realizadas con pastas calcáreas marca una importante ruptura tecnológica entre la cerámica esmaltada decorada en verde y morado y la decorada en azul o en reflejo metálico.

Esta división y utilización de distintas pastas según el uso posterior o el modo de decoración que correspondía a la pieza se ha observado también en otros talleres islámicos y mudéjares (Molera et al., 1996; Lapuente y Pérez-Arantegui, 1999).

Tabla I. Análisis químicos de las pastas

ORIGEN	PASTAS	Na_2O	MgO	Al_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Ba	Sr
TERUEL	Pastas poco calcáreas	0,20	1,49	15,7	3,60	7,44	0,53	0,028	4,69	433	131
	s (n = 35)	*0,07*	*0,13*	*1,4*	*0,22*	*1,00*	*0,04*	*0,009*	*0,50*	*42*	*37*
	Pastas calcáreas	0,47	1,43	16,1	2,66	13,5	0,64	0,023	4,41	428	207
	s (n = 7)	*0,05*	*0,19*	*1,9*	*0,45*	*2,2*	*0,07*	*0,009*	*0,58*	*88*	*47*
MUEL	Pastas calc. reflejo met.	0,70	3,10	17,3	2,84	13,6	0,71	0,065	6,12	677	364
	s (n=20)	*0,27*	*0,30*	*1,2*	*0,51*	*1,0*	*0,05*	*0,009*	*0,47*	*53*	*35*
	Pastas calc. decor. azul	0,94	3,05	15,5	2,50	13,2	0,75	0,073	5,73	626	311
	s (n=5)	*0,23*	*0,28*	*1,1*	*0,45*	*0,7*	*0,09*	*0,005*	*0,27*	*29*	*29*

Como puede verse en la **tabla I**, en Muel se utilizaba la misma pasta para la cerámica decorada en reflejo metálico que para la esmaltada decorada en azul cobalto. Se ha preferido mostrar los dos conjuntos por separado para ver que no existen diferencias en este caso. A pesar de que en estos dos tipos de decoraciones se utilizan siempre pastas calcáreas, podemos ver que sus composiciones se distinguen en conjunto y se separan estadísticamente porque entre los objetos producidos en Teruel y los de la zona de Muel existen claras diferencias en elementos como magnesio, manganeso, bario o estroncio, por ejemplo. Este hecho es muy significativo de cara a poder diferenciar entre objetos de ambas producciones.

COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS TEXTURALES DE LOS ESMALTES

Los recubrimientos cerámicos estudiados resultaron ser en todos los casos esmaltes plumbíferos, es decir, vidriados con plomo como fundente principal opacificados con óxido de estaño. Ni siquiera entre los fragmentos más antiguos aparecen nunca vidriados transparentes sobre engobes blancos, como se produjeron, por ejemplo, en cerámicas italianas de cronología similar (Vendrell Saz, comunicación personal). Esto confirma una vez más el hecho de que en la Península Ibérica todos los esmaltes se realizan desde época musulmana utilizando el plomo como fundente principal (Molera, 1996; Molera et al., 1999a; Molera et al., 2001; Pérez Arantegui, 1997; Pérez Arantegui et al., 1999a; Pérez Arantegui et al., 1999b; Pérez Arantegui, 2002; Pérez Arantegui et al., en prensa). Los resultados obtenidos sobre la composición química de los esmaltes quedan reflejados en la **tabla II**.

Respecto a su composición química, estos esmaltes están formados por sílice, plomo, potasio y un poco de arcilla (aparece un porcentaje importante de aluminio en su composición), pero serían siempre sílice y arcilla muy puras y blancas porque el porcentaje de hierro es muy pequeño (<0,5% FeO). Además de la composición básica del vidriado, le acompaña también el óxido de estaño causante de la opacidad con porcentajes muy irregulares. Los datos de la composición química en estos elementos ha demostrado ser significativa en otras producciones esmaltadas, tanto para diferenciar las de distintos talleres como para observar variaciones en un mismo taller a lo largo del tiempo (Molera, 1996; Molera et al., 1999a; Molera et al., 2001; Pérez Arantegui et al., 1999a).

A la vista de los resultados y también aplicando un tratamiento estadístico de agrupación de muestras por similitud (Hierarchical Clustering Analysis), se observa que los esmaltes de objetos de Teruel se agrupan por su composición química fundamentalmente en tres grupos significativos (que llamaremos A, B y C), quedando el resto de las muestras en pequeños grupos o muy diferenciadas de estos. Los elementos más significativos en la clasificación fueron el plomo y el potasio (que actuaban como fundentes), junto con el silicio, y en algunos casos el calcio.

Los grupos A y B corresponden a muestras decoradas en verde y/o morado y el grupo C a las decoradas en azul. Esta diferenciación resulta de nuevo significativa en términos de la tecnología cerámica porque implica que se llevó a cabo un cambio en la composición del esmalte al mismo tiempo que se modificaba la decoración. Los grupos A y B se diferencian especialmente por la cantidad añadida de fundentes: en el grupo B se disminuye la cantidad de plomo incluida (<40% PbO) y se aumenta la de potasio (2-3% K_2O). Esta separación en composición va también acompañada de otras diferencias en la estructura que se comentarán más adelante.

Tabla II. Composición química de los esmaltes

GRUPO		Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	SnO_2	PbO
TER-A	(n=23)	< 0,50	4,07	41,8	1,63	0,61	8,48	43,1
	s		*0,87*	*2,4*	*0,43*	*0,31*	*2,87*	*3,4*
TER-B	(n=11)	< 0,50	5,75	48,3	2,62	0,89	6,16	35,5
	s		*0,83*	*2,4*	*0,48*	*0,40*	*1,40*	*2,0*
TER-C	(n=7)	<0,50	4,50	47,4	4,63	1,63	4,88	36,4
	s		*1,20*	*2,3*	*0,38*	*0,45*	*1,34*	*1,9*
MUEL-A	(n=10)	0,71	3,11	49,4	4,96	2,36	5,79	33,7
	s	*0,18*	*0,27*	*2,3*	*0,67*	*0,39*	*0,73*	*3,1*
MUEL-B	(n=5)	0,62	2,80	44,8	3,05	2,06	6,45	39,6
	s	*0,09*	*0,23*	*0,8*	*0,41*	*0,91*	*0,73*	*1,9*
MUEL-C	(n=5)	0,83	4,09	53,8	4,58	2,14	4,24	29,6
	s	*0,43*	*0,51*	*1,8*	*1,15*	*0,65*	*1,03*	*2,2*

El grupo C posee una composición media de 36,4% PbO, 47,4% SiO_2 y 4,63% K_2O, junto a un mayor porcentaje de calcio (1,63% CaO). Esta última característica puede deberse simplemente a que en la fabricación de estos objetos se usaron pastas con un mayor contenido en calcio, como ya se ha explicado, por lo que la simple difusión de este elemento desde la pasta al esmalte durante la cocción puede haber hecho que su porcentaje final sea ligeramente mayor. Mucho más significativo es el hecho de que el contenido en potasio se haya casi doblado (entre 4-5% K_2O) respecto a los grupos anteriores, esto marca una clara diferencia entre la forma de producción y los ingredientes utilizados en los esmaltes decorados en azul respecto a los decorados en verde y morado.

Para los fragmentos procedentes de Muel, pueden verse también en la **tabla II** los resultados de la composición química de los esmaltes. Los grupos A (mayoritario) y B corresponden a esmaltes decorados con reflejo metálico y el C a fragmentos decorados en azul, todos ellos con diferencias también en los contenidos de SiO_2 y PbO y con porcentajes altos de K_2O. Cabe destacar al comparar los objetos de Teruel y de Muel (ver **Fig. 1**) que por la composición de sus esmaltes podrían diferenciarse las cerámicas decoradas en azul producidas en Teruel (TER-C) de las de Muel (MUEL-C). Resulta además curioso que las composiciones más parecidas las presenten los esmaltes decorados en azul de Teruel (TER-C) con la del grupo mayoritario de reflejo metálico de Muel (MUEL-A), ambos cronológicamente paralelos.

Los esmaltes aparecen sobre la cerámica sin alteraciones y con espesores entre 100 y 200 micras, aunque las dimensiones habituales están en torno a las 125-150 micras (**Fig. 2**). Dado que la mayor parte de las muestras estudiadas pertenecen a platos o cuencos, estos espesores similares indican probablemente un sistema de aplicación del esmalte común para todos ellos.

En la estructura de los esmaltes aparecen dispersos pequeños cristales de óxido de estaño que producen el aspecto opaco de los esmaltes. En algunos casos se observan también inclusiones de sílice (cuarzo), propias de la materia prima utilizada en la fabricación del esmalte, y otros minerales. Las características de estos dos elementos marcan ya unas diferencias tecnológicas.

Respecto a la aparición de distintas inclusiones en el esmalte, se han observado unas características interesantes en las muestras de Teruel. Se encuentra un primer conjunto de esmaltes con una estructura heterogénea, con muchas inclusiones, algunas de tamaños comparables al espesor del esmalte, y un segundo grupo con esmaltes muy homogéneos, prácticamente sin inclusiones (ver **Fig. 2**). En el primer grupo están las muestras que componían el grupo A de composición de los esmaltes, casi todos los fragmentos incluidos en el grupo A aparecen con muchas inclusiones en su estructura.

La presencia en el esmalte de inclusiones como el cuarzo es una de las características que parece marcar también diferencias en la fabricación de los esmaltes. Así, en el caso de los producidos en época islámica en Zaragoza, Pechina (Almería) y Granada aparecen también este tipo de inclusiones de gran tamaño, que sin embargo son prácticamente inexistentes en esmaltes de la misma época de Murcia y Denia (Molera, 1996; Molera et al., 1999a; Molera et al., 2001; Pérez Arantegui et al., 1999a; Picon, comunicación personal). La existencia de estas inclusiones en el esmalte está relacionada con las materias primas que se mezclaban para su preparación, quedando sin fundir parte del cuarzo añadido, y con la mayor opacidad que producían en el esmalte, con lo que se podía ahorrar estaño en su fabricación.

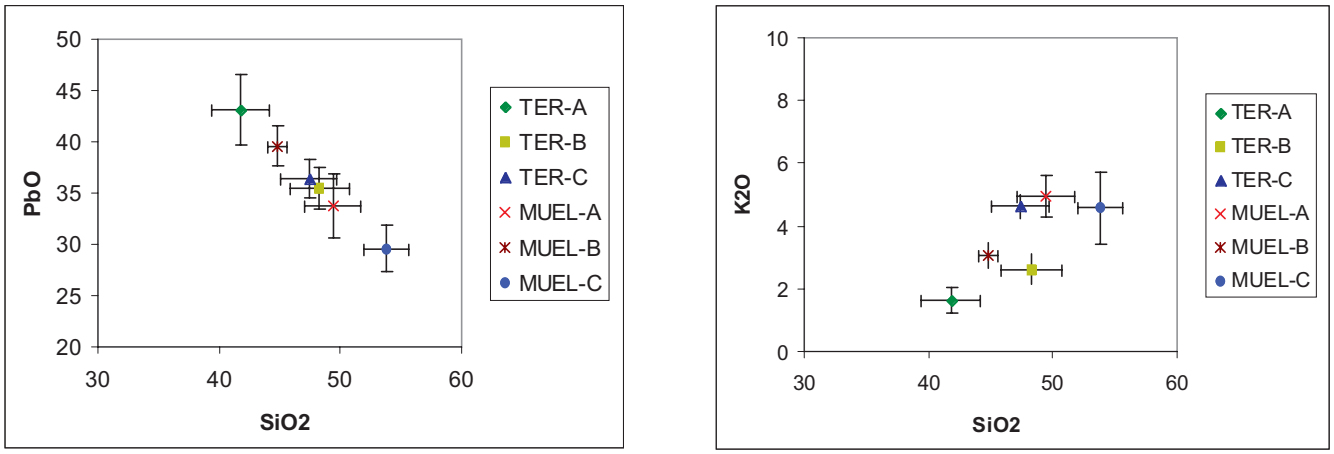


Fig. 1. Variación de los porcentajes de SiO_2, PbO y K_2O para los distintos grupos de muestras. Las barras muestras la desviación estándar de cada grupo.

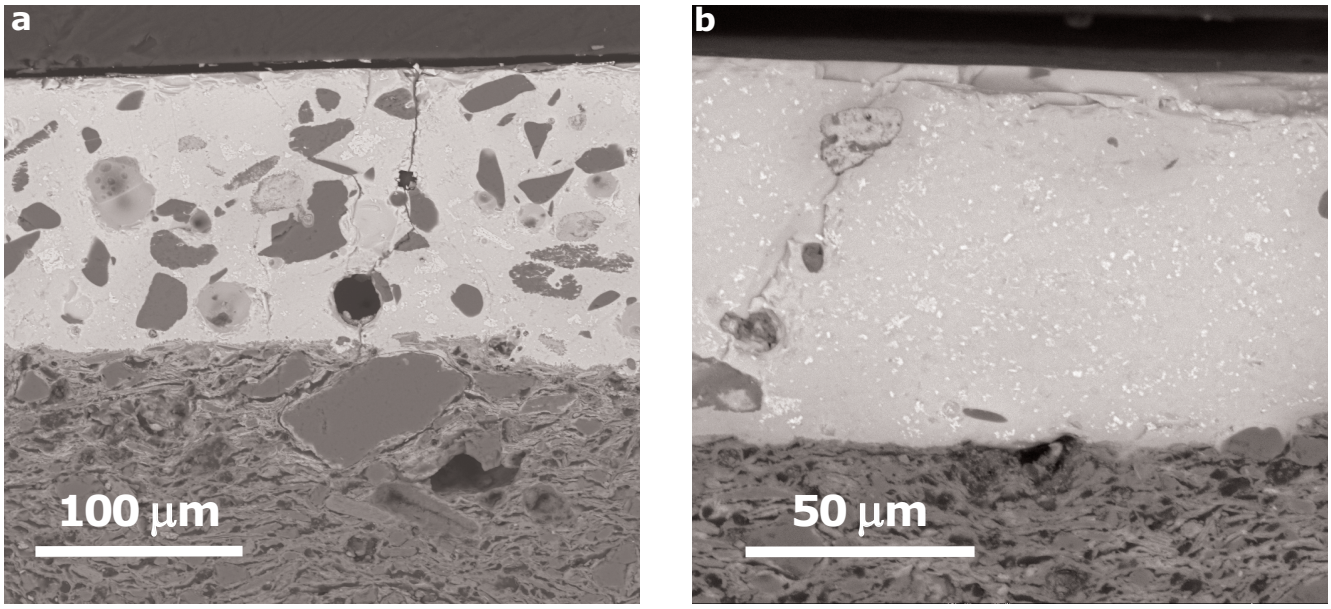


Fig. 2. Imágenes de electrones retrodispersados para dos esmaltes distintos: ***a)*** *grupo de esmaltes heterogéneos, con muchas inclusiones;* ***b)*** *grupo de esmaltes homogéneos.*

Por otra parte, existe un segundo grupo de esmaltes en Teruel con una microestructura muy homogénea (**Fig. 2b**). Es el formado por algunas muestras del grupo de composición B y las del grupo C. De estos esmaltes mucho más homogéneos cabe destacar la coincidencia total del grupo C, los fragmentos pintados en azul.

Se puede concluir, por tanto, que entre ambos grupos hubo un cambio tecnológico con la aparición o desaparición de la adición de cuarzo molido o arena muy blanca junto con la frita de plomo y estaño, posiblemente habría que hablar de desaparición si se atiende al hecho de que la cerámica decorada en azul aparece más tarde, o de dos tendencias si pudieron darse cronológicamente de forma paralela.

Entre los fragmentos de Muel, también existen algunos esmaltes algo más heterogéneos, con presencia de inclusiones, pero en este caso no hay una división clara entre las decoraciones. A pesar de ello al comparar las dos zonas de producción, lo que sí se ha observado es que los esmaltes decorados en azul de Muel son bastante heterogéneos y con muchas inclusiones, característica que de nuevo los diferenciaría de los diseños azules de Teruel.

Como ya se ha citado anteriormente, en la estructura de todos los esmaltes aparece el óxido de estaño (casiterita), hecho que causa su opacidad a la luz y, por tanto, que aparezcan con un color blanco si en la composición de la masa vítrea no aparece ningún otro elemento colorante. En este caso, los cristales de óxido de estaño que recristalizan en el esmalte cuando se enfría la pieza (Molera et al., 1999b) son, en general, de un tamaño entre 1 y 2 micras (**Fig. 2**). Este tamaño es bastante más grande que el observado en otros esmaltes islámicos estudiados, procedentes de Córdoba, Denia (Alicante), Murcia y Zaragoza (Molera, 1996; Molera et al., 1999a; Molera et al., 2001; Pérez Arantegui, 1997; Pérez Arantegui et al., 1999a), lo que indica que pudieron alcanzar una temperatura mayor durante la cocción (Molera et al., 2000). Sin embargo, el mayor tamaño de los cristales de óxido de estaño y su agrupación en pequeños conjuntos de cristales, con una distribución en el vidriado menos homogénea, es una característica común con otros esmaltes mudéjares, como por ejemplo los de Paterna (Molera, 1996; Molera et al., 1999a).

La presencia de estaño en los esmaltes, que ya de por sí es heterogénea por encontrarse este elemento cristalizado como óxido y no disuelto en el vidriado, mantiene en todos los fragmentos estudiados una distribución muy irregular en el seno del esmalte. Los cristales de casiterita no aparecen distribuidos homogéneamente por todo el esmalte, sino que aparecen agrupados en zonas (ver **Fig. 2**). Por ello los resultados obtenidos en cada muestra sobre el contenido de estaño presentan una gran dispersión (con coeficientes de variación hasta de más del 50%), encontrándose zonas con valores muy pequeños porque casi no aparecía estaño en ellas y otras con valores mucho más altos. Otra de las características observadas en algunos de los esmaltes estudiados es la presencia, no sólo de pequeños cristales de casiterita, sino también de fragmentos de óxido de estaño más grandes, que por su aspecto (tamaño, forma angulosa, etc.) parecen ser restos de casiterita tritura-

dos y que no han llegado a reaccionar. Este hecho podría significar que la preparación del esmalte se realizaba añadiendo a la frita de plomo, algo de arcilla blanca y el mineral de estaño triturado.

Todas estas características del óxido de estaño presente en las muestras hace que los resultados numéricos de los análisis posean una dispersión tan grande que su valor medio (ver **Tabla II**) sea muy poco significativo. Dependiendo de la zona del esmalte donde se realizaba el análisis, podían aparecer contenidos de óxido de estaño de 15-20% SnO_2, mientras que en otros lugares del mismo esmalte éste bajaba a 2-3% SnO_2, según si la zona tenía una agrupación de cristales de casiterita o si éste sólo estaba mayoritariamente disuelto en el esmalte. Es cierto que, a la vista de los resultados globales, puede decirse que se utilizaba una cantidad total de estaño bastante alta. Probablemente incluso esta cantidad fuese mayor que la que poseían los esmaltes de época islámica, aunque el hecho de que la casiterita esté distribuida de forma mucho más heterogénea hace que, a veces, el esmalte pierda opacidad.

En todos los fragmentos estudiados con decoración verde y morado, el esmalte aparecía sobre la pasta cerámica con una zona extremadamente estrecha de interacción (< 10 micras) entre el vidriado y la arcilla (**Fig. 2**), característica común con los esmaltes islámicos que se ha explicado por el hecho de que el esmalte se aplicaba sobre la pieza previamente bizcochada y que continuaría en las producciones mudéjares. Lo mismo ocurría con las cerámicas decoradas en reflejo metálico y en azul procedentes de Muel.

EL COLOR DE LAS DECORACIONES

Los elementos colorantes utilizados en la decoración son el cobre para el verde y el manganeso para el morado (Pérez Arantegui, 2004). Ambos elementos están disueltos en su forma iónica en el vidriado, coloreándolo. En las escudillas con trazos verdes la decoración se ha realizado sólo con cobre, a pesar de que algunas veces debido a su mayor espesor tiene una apariencia más oscura, casi negruzca. Sin embargo, en los fragmentos decorados sólo en negro aparecen ambos elementos (manganeso y cobre) como colorantes, probablemente la mezcla de los dos daba un tono algo distinto del que hubiese producido sólo el manganeso, o podría ser debido a la fuente mineral de la materia prima utilizada para el pigmento negro.

El color azul de la decoración es debido a la presencia de cobalto en muy pequeñas cantidades, generalmente entre 0,5-0,7% CoO porcentajes muy próximos al límite que puede medirse, disuelto en forma iónica en el esmalte. No obstante, el cobalto no aparecía solo, sino que estaba siempre acompañado por cantidades mayores de hierro (1-2% FeO). Ya que este elemento no pertenece a la composición básica del esmalte, donde se ha visto que es prácticamente inexistente, su aparición se debe a que acompaña al cobalto en la materia prima, por una asociación entre ambos elementos en el mineral de partida que sirvió para preparar el pigmento azul. Un estudio de los elementos traza que acompañan al cobalto en el pigmento azul ha revelado interesantes diferencias entre las distintas zonas de producción (Resano et al., 2005).

La observación en microscopio estereoscópico de los cortes transversales de los esmaltes también permitió ver que en las muestras decoradas en azul de Teruel la mayor parte del pigmento se situaba en la interfase entre la pasta y el esmalte. Este hecho también quedaba patente en los análisis del esmalte. Por tanto, podría ser que el pigmento se colocase primero y que el cobalto difundiese a través del esmalte hasta la superficie, dando como resultado el tono azul pálido de la decoración, en las cerámicas decoradas en azul en Teruel hasta el siglo XVI. Debido a que la investigación se centró en los periodos más antiguos de producción de la cerámica esmaltada en Teruel (de finales s. XIII a finales s. XV - principios s. XVI), la cerámica decorada en azul era minoritaria en el muestreo realizado frente a la decorada en verde y/o morado, por lo que el hecho de una posible decoración bajo cubierta en Teruel debe completarse con producciones posteriores.

En el caso de la cerámica de reflejo metálico de Muel, los elementos colorantes que aparecían en el análisis eran el cobre y la plata, aunque el color final es una situación compleja que depende de muchos factores, no sólo de composición sino también estructurales, cuyo tratamiento ha merecido numerosos estudios (Pérez Arantegui et al., 2001; Pérez Arantegui y Larrea, 2003; Pérez Arantegui et al., 2004).

AGRADECIMIENTOS

Este estudio está financiado en parte por el proyecto CTPR4/2003 de la Comunidad de Trabajo de los Pirineos (Aragón-Cataluña-Midi-Pyrénées-Aquitaine). Se agradece también la colaboración en el préstamo de las muestras de los Museos de Teruel y Zaragoza.

BIBLIOGRAFÍA

ALVARO ZAMORA, I. 2002. "Cerámica aragonesa". Vol. 1, 2 & 3. Ibercaja, Zaragoza.

LAPUENTE, P., PÉREZ-ARANTEGUI, J. 1999. "Characterisation and Technology from Studies of Clay Bodies of Local Islamic Production in Zaragoza (Spain)". J. European Ceram. Soc. 19, 1835-1846.

MOLERA, J. 1996. "Evolució mineralògica i interacció de les pastes càlciques amb els vidrats de plom: implicacions arqueomètriques". Tesis doctoral. Universidad de Barcelona.

MOLERA, J., GARCÍA-VALLÉS, M., PRADELL, T., VENDRELL, M. 1996. "Hispano-Moresque productions of the fourteenth-century workshop of the Testar del Molí (Paterna, Spain)". Archaeometry 38 [1] 67-80.

MOLERA, J., PRADELL, T., MERINO, L., GARCÍA-VALLÉS, M., GARCÍA-ORELLANA, J., SALVADÓ, N., VENDRELL-SAZ, M. 1999a. "La tecnología de la cerámica islámica y mudéjar". Caesaraugusta 73, 15-41.

MOLERA, J., PRADELL, T., VENDRELL-SAZ, M. 1999b. "Evidence of tin oxide recrystallization in opacified lead glazes". J. Am. Ceram. Soc. 82 [10] 2871-2875.

MOLERA, J., VENDRELL-SAZ, M., PÉREZ-ARANTEGUI, J. 2001. "Chemical and textural characterization of tin glazes in Islamic ceramics from eastern Spain". J. Archaeological Science 28 [3] 331-340.

ORTEGA, J. 2002. Operis Terre Turolii. La cerámica bajomedieval en Teruel. Museo de Teruel (Diputación Provincial de Teruel), Teruel.

PÉREZ-ARANTEGUI, J. 1997. "Les glaçures et les premiers émaux sur la céramique islamique en al-Andalus (Espagne)". TECHNE 6, 21-24.

PÉREZ-ARANTEGUI, J. 2002. "Características tecnológicas de los esmaltes en la cerámica de Teruel: los primeros esmaltes", pp. 207-210 en Operis Terre Turolii. La cerámica bajomedieval en Teruel. Museo de Teruel (Diputación Provincial de Teruel), Teruel.

PÉREZ-ARANTEGUI, J. 2004. "La palette des couleurs de la céramique glaçurée produite en Aragon (Espagne) pendant la Renaissance: les cas de Teruel et Muel". TECHNE 20, 77-82.

PÉREZ-ARANTEGUI, J., LARREA, A. 2003. "The secret of early nanomaterials is revealed thanks to transmission electron microscopy". TRAC-Trends in Analytical Chemistry 22 [5] 327-329.

PÉREZ-ARANTEGUI, J., LARREA, A., MOLERA, J., PRADELL, T., VENDRELL-SAZ, M. 2004. "Some aspects of the characterisation of decorations on ceramic glazes". Applied Physics A 79, 235-239.

PÉREZ-ARANTEGUI, J., MOLERA, J., LARREA, A., PRADELL, T., VENDRELL-SAZ, M., BORGIA, I., BRUNETTI, B.G., CARIATI, F., FERMO, P., MELLINI, M., SGAMELOTTI, A., VITI, C. 2001. "Luster pottery from the 13th to the 16th century: a nanostructured thin metallic film". J. Am. Ceram. Soc. 84 [2] 442-446.

PÉREZ-ARANTEGUI, J., ORTEGA, J., ESCRICHE, C. (en prensa). "The Hispano-Moresque tin-glazed ceramics produced in Terruel, Spain: A technology between two historical periods, 13th-16th c. AD", en From Mine to Microscope-Studies in honour of Mike Tite. UCL Press, London.

PÉREZ-ARANTEGUI, J., Ruiz, E., Castillo, J.R. 1999a. "La cerámica 'verde y negro' de los talleres islámicos de Zaragoza: características tecnológicas de sus recubrimientos". Caesaraugusta, 73, 43-47.

PÉREZ-ARANTEGUI, J., SOTO, M., CASTILLO, J.R. 1999b. "Examination of the 'Cuerda Seca' Decoration Technique on Islamic Ceramics from al-Andalus (Spain)". J. Archaeological Science 26, 935-941.

RESANO, M., PÉREZ-ARANTEGUI, J., GARCÍA-RUIZ, E., VANHAECKE, F. 2005. "Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the fast and direct characterization of antique glazed ceramics". J. Anal. At. Spectrom. 20, 508-514.

ROSE-ALBRECHT, J. 2002. "Aragon et Catalogne", pp.140-151 en Le calife, le prince et le potier. Les faïences à reflets métalliques. Réunion des musées nationaux, Paris.

CARACTERIZACIÓN ARQUEOMÉTRICA DE LOS PRINCIPALES CENTROS PRODUCTORES CATALANES DE CERÁMICA MAYÓLICA DE LOS SIGLOS XVI Y XVII

ARCHAEOMETRIC CHARACTERIZATION OF MAIN MAJOLICA CATALAN PRODUCTION CENTERS OF 16TH AND 17TH CENTURIES

J. Garcia Iñañez[1], A. Schwedt[1], M. Madrid i Fernández[1], J. Buxeda i Garrigós[1] & J. M. Gurt i Esparraguera[1]
1. Equip de Recerca Arqueomètrica de la Universitat de Barcelona (ERAUB), Facultat de Geografia i Història. Universitat de Barcelona.

RESUMEN

Durante los siglos XVI y XVII la mayor parte de la producción de cerámica mayólica catalana quedaba localizada en los centros productores de Barcelona, Reus y Vilafranca del Penedès. La tradición de fabricación de cerámica decorada queda ampliamente documentada en Barcelona, así como en Reus, a través de numerosos manuscritos legales y comerciales que hacen referencia a esta actividad. Igualmente, el registro arqueológico corrobora esta gran actividad ceramista con las excavaciones de los vertederos de los ceramistas barceloneses, localizados en las Drassanes de Barcelona, así como las cerámicas encontradas en los arcos del Antic Hospital de la Santa Creu de Barcelona. Además, se han efectuado diversas excavaciones arqueológicas para documentar la actividad ceramista tanto en el centro productor de Reus como en Vilafranca del Penedès. Se ha confeccionado una muestra con 131 individuos cerámicos procedentes de los citados centros productores así como del centro receptor de Mataró. Todos estos individuos han sido analizados por Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). De esta manera ha sido posible caracterizar arqueométricamente los diferentes centros productores estudiados estableciéndose con claridad dos producciones diferenciadas en Barcelona, así como una en Reus y una en Vilafranca del Penedès. Así mismo se han observado diferencias tecnológicas en las composiciones y uso de las inclusiones de los vidriados según los diferentes centros productores.

PALABRAS CLAVE: Mayólica, Vidriado, Fluorescencia de Rayos X, Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido

ABSTRACT

During the 16th and 17th centuries most of the Catalan Majolica production was done at Barcelona, Reus and Vilafranca del Penedès. Decorated Majolica making tradition is fully documented at Barcelona and Reus through written legal and commercial sources, referring to these activities. Besides, the archaeological record also witnesses this important tradition. In that sense, kiln dumps have been located at the Drassanes of Barcelona, and large collections of vessels have been recovered from the vaults of the Antic Hospital de la Santa Creu, also at Barcelona. Moreover, archaeological surveys have been conducted in the workshops of Reus and Vilafranca del Penedès. A sample of 131 individuals from the reception centre of Mataró, and Barcelona, Reus and Vilafranca del Penedès production centers have been characterized by X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). This study has enabled the characterization of the studied production centers, revealing the existence of two different productions at Barcelona, one at Reus and another one at Vilafranca del Penedès. Moreover, the study has revealed technological differences in composition and number of inclusions among glazes of these production centers.

KEYWORDS: Majolica pottery, Glaze, X-Ray Fluorescence, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy

INTRODUCCIÓN

La cerámica mayólica, también conocida como loza o *pisa*, es una vajilla cerámica fabricada normalmente con pastas calcáreas y recubierta con un vidriado opacificado blanco de plomo y estaño. Sobre esta cubierta blanca se resalta una decoración cromática, conseguida mediante la

aplicación de diversos óxidos metálicos en función de los colores deseados, según diversos motivos y estilos siguiendo las modas e influencias renacentistas de los siglos XVI y principios del XVII. Cabe apuntar que las decoraciones más comunes estaban compuestas sobretodo por los colores azul o azul y amarillo, así como también de reflejo metálico.

El origen de la cerámica mayólica se ha de remontar a las producciones cerámicas con vidriado de plomo procedentes de Oriente Medio a partir del siglo IX dC. La tecnología de producción de la cerámica mayólica se dará a conocer en la Península Ibérica a partir del siglo X debido a la influencia islámica, significando el siglo XII el momento en que se inicia una producción significativa de esta cerámica mayólica en la Península Ibérica.

Durante los siglos XVI y XVII la mayor parte de la producción de cerámica mayólica de Cataluña quedaba localizada en los centros productores de Barcelona, Reus y Vilafranca del Penedès. La tradición de fabricación de cerámica decorada queda ampliamente documentada en Barcelona, así como en Reus, a través de numerosos manuscritos legales y comerciales que hacen referencia a esta actividad. Igualmente, el registro arqueológico corrobora esta gran actividad ceramista con las excavaciones de los vertederos de los ceramistas barceloneses, localizados en las Drassanes de Barcelona, así como las cerámicas encontradas en los arcos del Antic Hospital de la Santa Creu de Barcelona. Además, se han efectuado diversas excavaciones arqueológicas para documentar la actividad ceramista tanto en el centro productor de Reus como en Vilafranca del Penedès, reflejándose en el registro arqueológico de ambas poblaciones la gran actividad de producción de cerámica mayólica llevada a cabo durante los siglos XVI y XVII. Las excavaciones arqueológicas efectuadas en la Plaça Gran de Mataró han sacado a relucir un vertedero cuyo interior contenía un gran número de cerámica decorada del siglo XVII. Este hallazgo ha supuesto una gran oportunidad para el estudio de este tipo de producciones en el centro receptor que es la ciudad de Mataró, mejorando el conocimiento de la comercialización de la cerámica mayólica catalana.

OBJETIVOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

Con el fin de caracterizar los principales centros productores catalanes y sus posibles diferencias químicas y tecnológicas, no tan sólo entre ellos sino incluso en las mismas ciudades, se ha confeccionado una muestra de 131 fragmentos de cerámica mayólica de los siglos XVI y XVII. De ésta, 35 son procedentes de Barcelona, 21 de Reus y 35 de Vilafranca del Penedès. Asimismo, han sido analizados 40 individuos procedentes de las excavaciones arqueológicas de la Plaça Gran del centro receptor de Mataró (**Fig. 1** y **Tabla I**). Con este trabajo también se pretende analizar el rol interpretado por los gremios ceramistas en los estudios de proveniencia de cerámica mayólica de los siglos XVI y XVII.

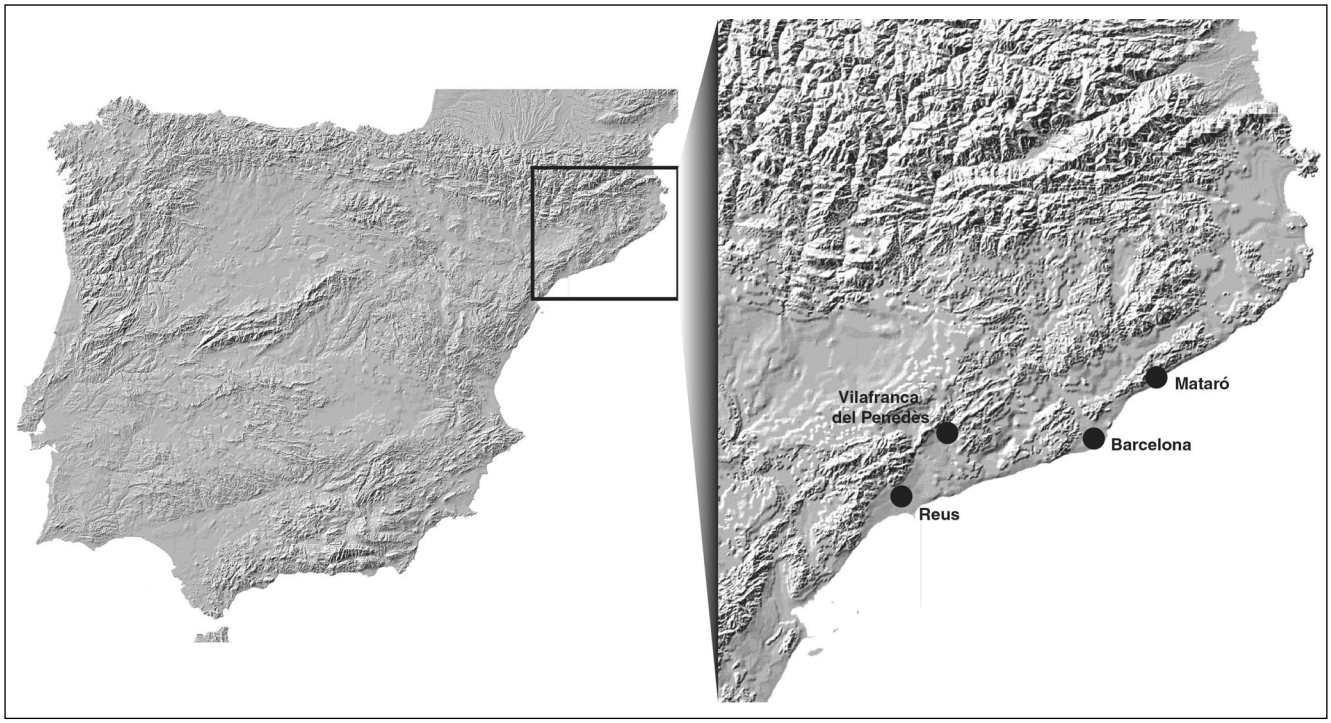


Fig. 1. Situación de los principales centros productores de cerámica mayólica de Cataluña, así como del centro receptor de Mataró

Tabla I. Cuadro resumen de los individuos analizados según el yacimiento de procedencia y la decoración exhibida

Yacimiento		Azul	Reflejo Metálico	Blanca	Otros	Total
Mataró		13	27			40
	Plaça Gran	13	27			
Reus			21			21
	Raval Pallol		8			
	Raval Santa Anna		4			
	Fondo Museu Comarcal		9			
Barcelona		1	34			35
	Drassanes	1	26			
	Hospital de la Santa Creu		8			
Vilafranca			1	31	3	35
	Jaume I		1	31	3	
Total		14	83	31	3	131

Los fragmentos cerámicos han sido analizados mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Difracción de Rayos X (DRX), mientras que los vidriados han sido estudiados por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)[1].

RESULTADOS

En el estudio de la composición química de los individuos cerámicos analizados no se han considerado los componentes Co ni W ya que, al formar parte del material de la celda del molino de bolas utilizado en la molturación y homogeneización de éstos durante el proceso analítico, son susceptibles de estar contaminados, sin que esta contaminación composicional pueda ser controlada ni corregida estadísticamente. Igualmente, el Mo ha sido excluido debido a las bajas concentraciones presentes en los individuos analizados, siempre por debajo del límite de regresión.

Además, como ya ha sido observado en otros estudios sobre cerámicas mayólicas todos los individuos presentan concentraciones muy altas de Pb y Sn en sus pastas, causado por la contaminación producida por la difusión de los vidriados en el cuerpo cerámico. El caso del plomo es especialmente grave, ya que debido a la contaminación mencionada todos los individuos analizados presentan concentraciones superiores al límite de (928 ppm). De esta manera, las interferencias producidas por el Pb respecto otros elementos no pueden ser corregidas óptimamente. Asimismo, los valores de elementos como Y, Rb y Ga se encuentran fuertemente interferidos, con lo que no pueden ser considerados en los procedimientos estadísticos. El Th, aunque a un nivel menor, también puede estar afectado por las interferencias de absorción del plomo.

Así mismo se ha detectado en un gran número de los individuos analizados una posible alteración de la fase vítrea con lixiviación de K_2O y Rb, y subsiguiente cristalización de analcima, produciéndose un enriquecimiento de Na_2O (**Fig. 2**).

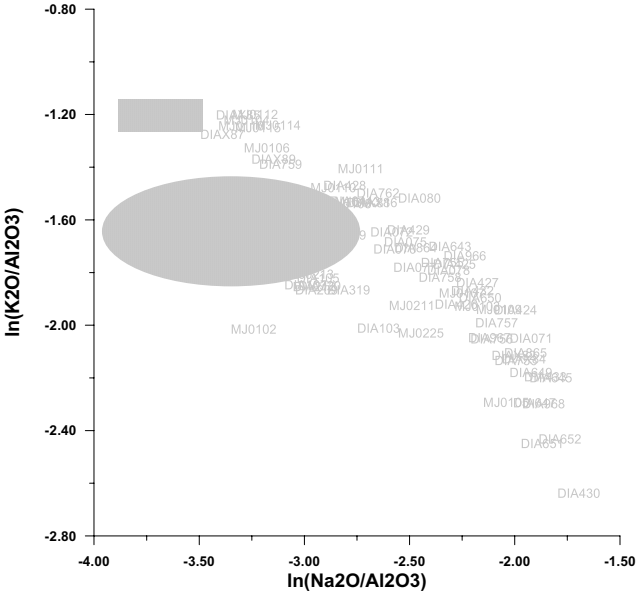


Fig. 2. Diagrama bivariante $ln(Na_2O/Al_2O_3)$–$ln(K_2O/Al_2O_3)$ Los individuos situados en el área tramada en gris corresponden a aquellos que no presentan analcima en sus difractogramas.

1. Para una descripción detallada sobre la rutina analítica utilizada en este estudio ver (Buxeda et al., 2001, Hein et al., 2002).

Como resumen gráfico del tratamiento estadístico de los resultados químicos obtenidos mediante FRX, presentamos el resultado del análisis de conglomerados realizado sobre los componentes transformados en logaritmos de razón de Fe_2O_3, MnO, TiO_2, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, SiO_2, Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni y Cr, utilizando el Al_2O_3 como divisor y mediante la distancia euclidiana al cuadrado, así como el algoritmo aglomerativo del centroide. El estudio del dendrograma resultante muestra una estructura en cuatro principales grupos químicos que pueden atribuirse a las producciones de Reus (REUS), que incluye veinte de los veintiún individuos procedentes de esta ciudad; Vilafranca del Penedès (VdP), que agrupa los treinta y cinco individuos procedentes de la misma; así como a las producciones identificadas en Barcelona Santa Creu (BCN-SC), formada por siete de los ocho individuos procedentes del Hospital de la Santa Creu, y Barcelona Drassanes (BCN-DR), que incluye los veintiséis individuos de las Drassanes, además de un individuo de la Santa Creu. En esta estructura en cuatro grupos, los individuos procedentes de la Plaça Gran de Mataró se asocian al grupo de BCN-DR, con la excepción de un individuo que se asocia al grupo de Reus (DIA074) (**Fig. 3**). Se ha de apuntar que los individuos DIA317 y MJ0104, emplazados en el extremo izquierdo del dendrograma, presentan una composición similar al resto de individuos de Reus y BCN-DR respectivamente, excepto en sus altos valores en Ba, lo cuál podría deberse a una contaminación (**Tabla II**). Igualmente, los cinco individuos que se encuentran entre el grupo de REUS y el de BCN-DR pertenecen a este último, aunque presentan pequeñas desviaciones en sus composiciones.

Tecnológicamente, todas las cerámicas analizadas en este trabajo son calcáreas, aunque se puede diferenciar los grupos BCN-DR y VdP (CaO alrededor de 14%) de los grupos REUS y BCN-SC (CaO alrededor de 26%). Estos altos contenidos en CaO, derivados de la abundancia en calcita ($CaCO_3$), son importantes en la formación de las fases de cocción y la aparición de una microestructura celular, así como sobretodo en el desarrollo de colores suaves y claros en la cerámica. Cabe remarcar que en las cerámicas mayólicas se busca un tono claro de la pasta, ya que de esta manera se suaviza la señal cromática procedente de la misma en el vidriado, lo que podría suponer un ahorro de partículas opacificantes en la cubierta blanca característica de la

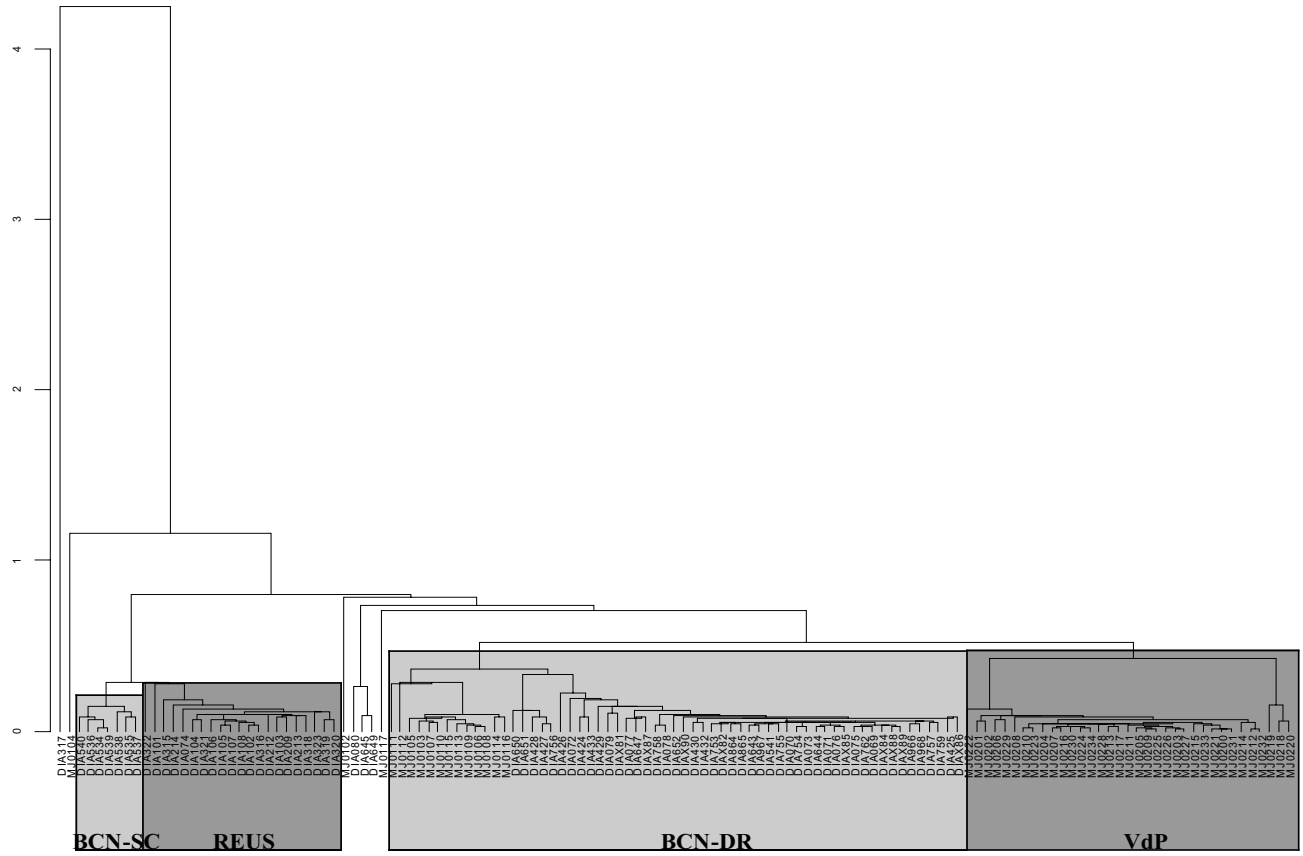


Fig. 3. Dendrograma resultante del análisis de conglomerados de los centros productores catalanes realizado sobre los componentes transformados en logaritmos de razón de Fe_2O_3, MnO, TiO_2, MgO, CaO, SiO_2, Ba, Nb, Zn, Ce, V, Zn, Ni y Cr, utilizando el Al_2O_3 como divisor y mediante la distancia euclidiana al cuadrado, así como el algoritmo aglomerativo del centroide.

Tabla II. Medias y desviaciones estándares de los valores normalizados en peso, de los cuatro grupos caracterizados

	REUS (n=22)		**BCN-SC** (n=7)		**BCN-DR** (n=67)		**VdP** (n=35)	
	Media	Desv.Est.	Media	Desv.Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.
Fe_2O_3 (%)	4.53	0.19	4.61	0.21	5.27	0.26	6.47	0.10
Al_2O_3 (%)	14.82	0.6	14.3	0.55	15.59	0.41	18.11	0.23
MnO (%)	0.06	0.01	0.06	0.01	0.07	0.01	0.09	0.01
P_2O_5 (%)	0.3	0.26	0.62	0.74	0.85	0.69	0.20	0.03
TiO_2 (%)	0.57	0.03	0.63	0.02	0.70	0.03	0.77	0.01
MgO (%)	2.49	0.26	1.92	0.14	2.25	0.26	3.58	0.10
CaO (%)	27.12	1.49	25.25	2.28	16.20	1.40	12.22	0.70
Na_2O (%)	0.71 (0.59)[a]	0.13 (0.08)[a]	0.54	0.08	1.37 (0.54)[c]	0.69 (0.12)[c]	0.60	0.26
K_2O (%)	2.67 (3.03)[a]	0.33 (0.17)[a]	2.57	0.28	2.94 (4.42)[c]	1.02 (0.23)[c]	3.62	0.37
SiO_2 (%)	45.82	1.03	48.64	1.42	54.63	1.10	54.18	0.59
Ba (ppm)	464 (361)[b]	476 (55)[b]	328	25	432	93	575	81
Nb (ppm)	9	1	9	1	12	3	19	1
Pb (ppm)	6702	2130	6716	3119	6967	2895	17496	12506
Zr (ppm)	125	8	173	9	177	16	195	15
Sr (ppm)	466	65	202	18	173	24	231	20
Ce (ppm)	47	7	50	6	61	8	60	7
V (ppm)	78	5	71	6	80	5	96	4
Zn (ppm)	93	9	100	5	137	39	152	13
Cu (ppm)	51	25	51	22	69 (57)[d]	100 (32)[d]	61	21
Ni (ppm)	38	4	33	2	38	4	52	9
Cr (ppm)	63	3	55	2	66	5	76	4

Elementos mayores y menores, expresados en óxidos, en %.
Elementos traza en partes por millón (ppm).
a- entre paréntesis, valores calculados utilizando únicamente aquellos individuos que no muestran analcima en sus difractogramas (n = 7).
b- entre paréntesis, valores calculados excluyendo el individuo DIA317 (2629 ppm, en valor normalizado) (n = 21).
c- entre paréntesis, valores calculados utilizando únicamente aquellos individuos que no muestran analcima en sus difractogramas (n = 14).
d- entre paréntesis, valores calculados excluyendo el individuo DIA649 (827 ppm, en valor normalizado) (n = 66)

mayólica, destacándose así la decoración. La evaluación de las fases minerales permite estimar las temperaturas de cocción equivalente (TCE) para las cerámicas mayólica, la cuál corresponderá a la máxima temperatura que se haya conseguido en las cocciones, ya que éstas pueden haber sido sometidas a más de una cocción. Asimismo, se ha determinado que el grupo de Reus presenta dos extremos de TCE. Por un lado, hay seis individuos (**Fig. 4** Inferior) que presentan restos de ilita-moscovita (I-M) junto a feldespato potásico (KF), cuarzo (Q), calcita (C), posiblemente anfíboles (A), hematites (H) y fases consideradas de cocción como son el diópsido (D) y la gehlenita (G). La presencia de estas últimas fases de cocción (G y D) y, sobre todo, los restos de I-M, nos permite estimar la TCE entre los 850-900ºC y los 950-1000ºC. No obstante, el hecho que el pico de 10Å (8.84º2Θ) de las I-M casi no se observe, permite estimar una TCE en la parte superior de este rango, 950-1000ºC. Por otro lado hay diez individuos (**Fig. 4** Centro) que presentan una descomposición total de las I-M y un desarrollo de D y G, así como cristalización de plagioclasa (P), posiblemente anortita, y leucita (L). Esta asociación de fases cristalinas permite una estimación de la TCE en el rango 1000-1050ºC. Además, estos individuos presentan también analcima (An) como fase secundaria. También hay cinco individuos que presentan características intermedias entre estas dos tendencias principales, lo que puede hacer suponer una TCE alrededor de los 1000ºC. Un caso especial es el individuo DIA315 (**Fig. 4** Superior), que muestra una descomposición total de la calcita junto a la presencia de wollastonita (Wo). La TCE estimada debe situarse en el rango 950-1000ºC. Los individuos del grupo BCN-SC presentan similitudes con el grupo anterior, pudiendo ser asimilados cinco de ellos con el rango de TCE superior, 1000-1050ºC. Los otros dos individuos presentan similitudes con el individuo DIA315, presentando también Wo, situándose sus TCE alrededor de los 950-1000ºC.

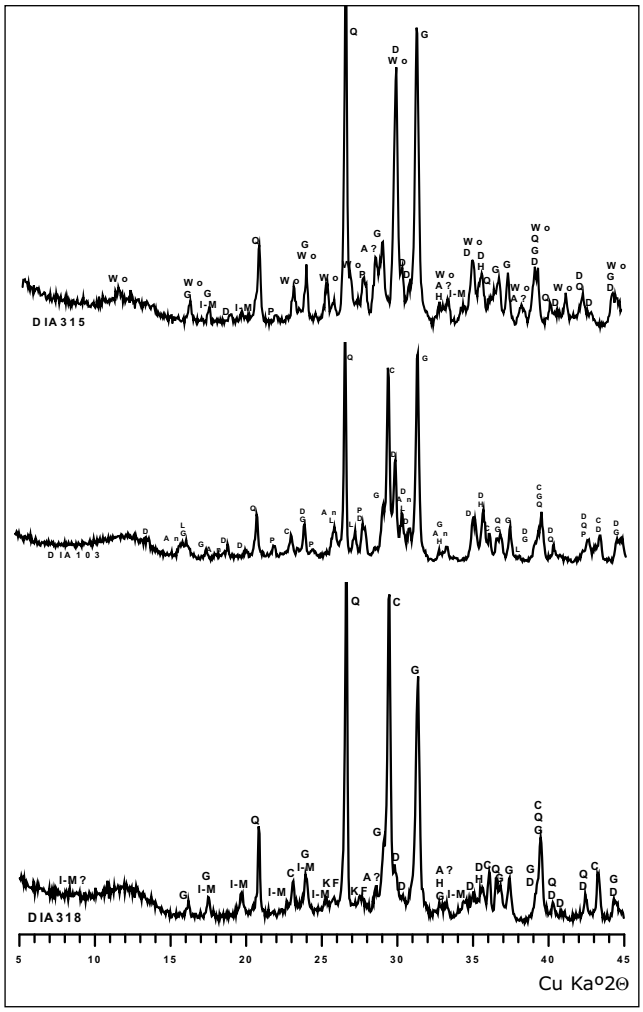


Fig. 4. Grupo de Reus. Inferior: difractograma de la muestra DIA318 representando el rango inferior de TCE; Medio: difractograma de la muestra DIA103 representando el rango superior de TCE; Superior: difractograma de la muestra DIA315 que muestra una diferente asociación de fases cristalinas. I-M = illita-moscovita; Q = cuarzo; A = anfíboles; H = hematites; C = calcita; KF = feldespato alcalino; P = plagioclasa; D = piroxeno; G = gehlenita; An = analcima; L = leucita; Wo = wollastonita

El grupo BCN-DR presenta cinco individuos (**Fig. 5** Inferior) con I-M claramente observada en su pico de 10Å (8.84º2Θ), junto con las posibles fases de cocción D y G, lo que permite estimar una TCE en el rango 850-900ºC. El resto de individuos muestra una total descomposición de la I-M, con un desarrollo claro de D y P. En algunos casos también se observa G, lo que permite estimar una TCE en el rango de 1000-1050ºC, mientras que en otros casos la G ha sido totalmente descompuesta (**Fig. 5** Superior). En estos últimos casos, la TCE estimada estaría alrededor de los 1050ºC. Se ha de destacar que todos los individuos que no presentan I-M tienen picos de An, los cuáles llegan a su máxima intensidad en aquellos que tampoco presentan G. Este hecho pone de evidencia la relación entre la existencia de una fase vítrea importante y la concurrencia de los procesos de alteración discutidos anteriormente en las cerámicas calcáreas. No se presentan resultados de DRX ni MEBR sobre los individuos procedentes del centro productor de Vilafranca al hallarse éstos en fase de estudio.

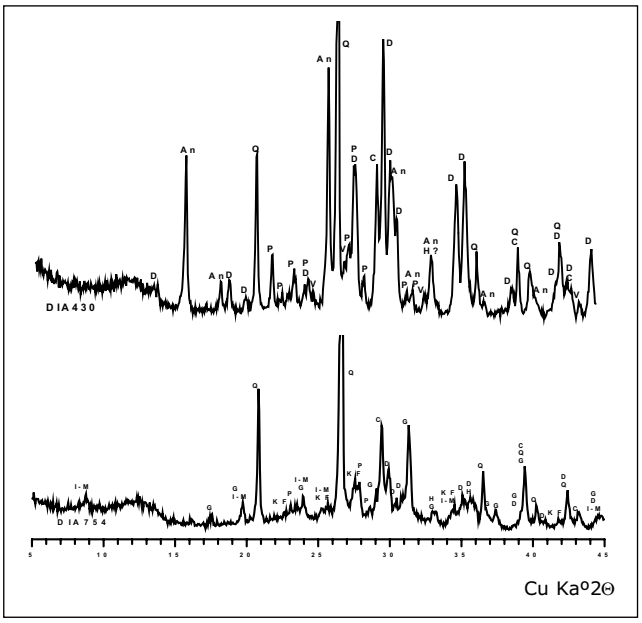


Fig. 5. Grupo BCN-DR. Inferior: difractograma del individuo DIA754 representando el rango inferior de TCE. Superior: difractograma del individuo DIA430 representando el rango superior de TCE. illita-moscovita; Q = cuarzo; A = anfíboles; H = hematites; C = calcita; KF = feldespato alcalino; P = plagioclasa; D =piroxeno; G = gehlenita; An = analcima; V = vaterita.

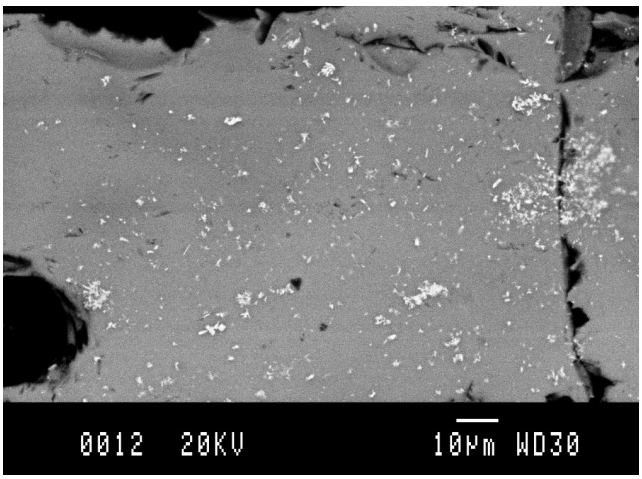


Fig. 6. Microfotografía de MEB del individuo DIA316 (grupo REUS) en la que se aprecia, como inclusiones de tamaño máximo de 2 µm de color blanquinoso, partículas de óxido de estaño (SnO_2) dispersas en el vidriado.

El estudio de los vidriados y las decoraciones se ha realizado sobre siete individuos, cinco de los cuáles son de reflejo metálico (DIA213 de REUS, DIA535 y DIA536 de BCN-SC, DIA865 y DIA078

de BCN-DR) y dos con decoración azul y amarilla (DIA643 y DIA652 de BCN-DR). El estudio de los vidriados mediante MEB-ER-EDX permite observar que el grosor de los vidriados varía aproximadamente de 100 a 200/250 μm. Igualmente evidencia que los vidriados de la cerámica mayólica están compuestos básicamente por silicio, plomo y, en menor medida, potasio. También se aprecia, en algunos casos, la presencia de aluminio y calcio, posiblemente difundidos desde la matriz cerámica durante la cocción. También se identifican partículas de óxido de estaño, dispersas en el vidriado, como inclusiones de tamaño máximo de 2 μm (**Fig. 6**). Estas partículas, conjuntamente a las intencionales o accidentales burbujas e inclusiones de cuarzo y feldespatos potásicos con tamaños alrededor de las 100 μm, son las responsables de la opacidad de los vidriados. Este efecto es debido a las dispersión de la luz incidente provocada por estas partículas, otorgando al vidriado un color blanco opaco. Las cantidades de SnO_2 existentes en los vidriados ofrecen variaciones no sólo entre las diversas producciones, sino también dentro de ellas. De esta manera, REUS presenta contenidos en SnO_2 alrededor del 4%, y 3% para BCN-DR, mientras que para BCN-SC no ha sido posible determinarlo (**Fig. 7** y **Tabla III**). Igualmente se hallan diferencias en el uso de cuarzos y feldespatos como opacificantes según los centros productores, siendo observadas estas diferencias incluso en cerámicas procedentes del mismo centro productor (**Fig. 8** y **Tabla IV**). Asimismo, el hecho de utilizar pastas calcáreas junto a vidriados alcalinos-plumbíferos de plomo reduce el riesgo de defectos como el quebramiento capilar, el estallido o la retracción, ya que tanto la cerámica como el vidriado presentan coeficientes de retracción similares.

La aplicación del vidriado sobre la pieza cerámica podría hacerse con ésta cruda o previamente bizcochada. Esta última práctica podría evitar algunos problemas al vidriado debido a la producción de gases durante la cocción de la cerámica, así como de diferentes problemas relativos a retracciones y porosidades. De esta manera, en todas las cerámicas analizadas con decoración en reflejo metálico la interfase entre el vidriado y la matriz cerámica es mínima. Esto indica que la pieza ha sido previamente bizcochada antes de la aplicación del vidriado. Contrariamente, las otras mayólicas no presentan un uso de la bicoc-

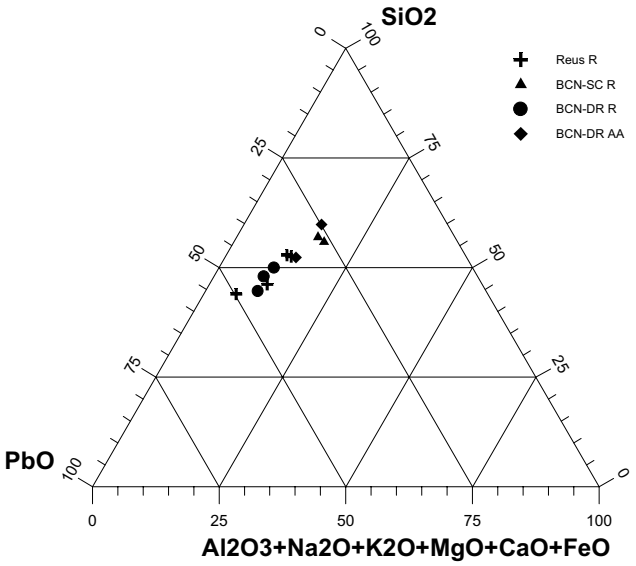


Fig. 7. Diagrama ternario representando las composiciones de los vidriados de los individuos analizados mediante MER. Reus R (Reus reflejo metálico); BCN-SC R (BCN-SC reflejo metálico); BCN-DR R (BCN-DR reflejo metálico); BCN-DR AA (BCN-DR decoración azul y amarilla).

Tabla III. Resultados químicos semicuantitativos obtenidos mediante MEB-ER-EDX sobre los vidriados de 11 individuos cerámicos pertenecientes a los grupos químicos determinados de REUS, BCN-SC y BCN-DR

	Ic	SiO_2	PbO	SnO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	TiO_2	FeO
REUS R											
	DIA213	44.10	40.55	4.45	2.32	0.62	4.85	0.29	2.25	nd	0.58
	DIA315	51.36	34.25	2.73	2.37	0.61	5.99	0.25	2.03	nd	0.41
	DIA316	50.17	33.03	4.34	2.85	0.58	5.89	0.36	2.31	nd	0.45
	DIA317	42.05	47.53	4.29	2.63	0.91	1.77	nd	0.82	nd	nd
BCN-SC R											
	DIA535	55.83	26.38	nd	5.72	0.52	7.69	0.49	2.79	nd	0.58
	DIA536	56.87	26.97	nd	3.87	0.51	7.44	0.64	2.87	0.14	0.68
BCN-DR R											
	DIA078	48.68	38.21	2.46	3.61	0.94	4.14	0.19	1.78	nd	nd
	DIA865	45.72	40.24	4.62	3.28	0.56	3.25	0.22	1.63	nd	0.47
	DIAX87	42.79	43.21	3.96	3.37	0.51	4.03	0.18	1.54	nd	0.31
BCN-DR B											
	DIA643	58.13	24.20	2.71	4.90	1.03	4.52	0.66	3.14	0.08	0.65
	DIA652	51.15	32.92	2.21	3.62	2.05	4.05	0.64	2.99	nd	0.37

R: reflejo metálico; B: decoración azul y amarilla

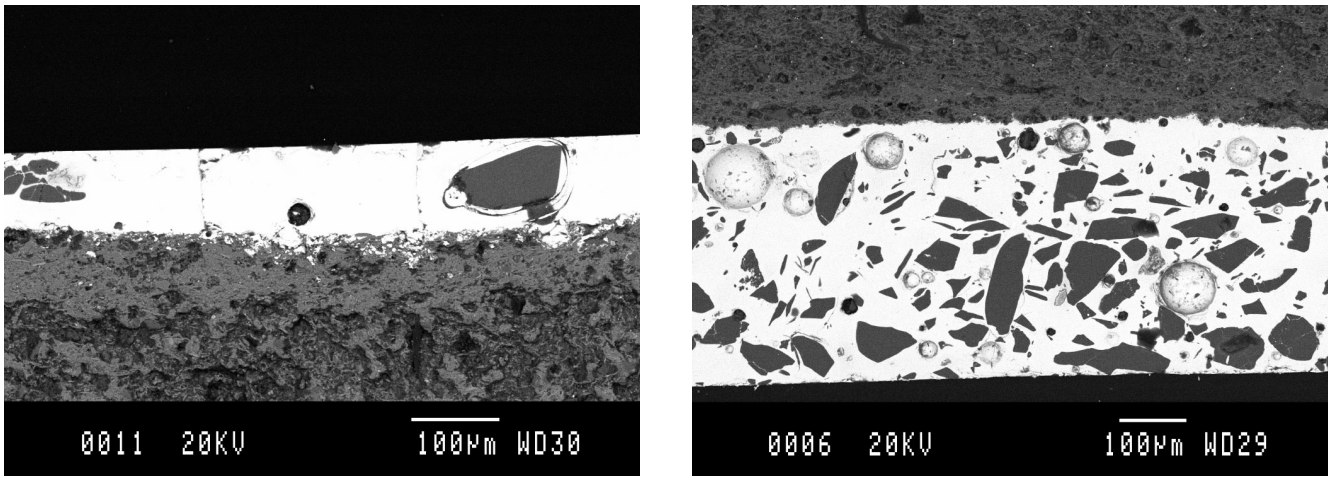


Fig. 8. Izquierda: Microfotografía de MEB del individuo DIA316 (grupo REUS) en la que se aprecian pocas inclusiones. Derecha: Microfotografía de MEB del individuo DIA317 (grupo REUS) mostrando un gran número de inclusiones en el vidriado.

Tabla IV. Número de inclusiones observable en los vidriados según los diferentes centros productores

		Q	FS
REUS			
	DIA317	880	90
	DIA316	61	28
	DIA315	40	18
	DIA213	65	11
BARCELONA			
Sta Creu	DIA535	61	386
	DIA536	25	202
Drassanes	DIA865	17	74
	DIAX87	38	507
	DIA078	56	203
	DIA643	110	108
	DIA652	8	243
	DIA077	30	400

Q = cuarzo; FS = feldespatos alcalinos

ción tan sistemático, ya que en el individuo DIA643 (**Fig. 9** Izquierda) se observa una interfase entre la matriz y el vidriado con una presencia abundante de cristalizaciones, lo que indica claramente la aplicación del vidriado sobre la pieza sin cocer; mientras que el individuo DIAX87 (**Fig. 9** Derecha) presenta una interfase que indica claramente una doble cocción. Estos datos sobre monococciones manifiestan que parte de la producción de mayólica se realizaba con una técnica cualitativamente inferior al resto, como ya se ha detectado en otros casos. No obstante, con independencia del número de cocciones, los vidriados alcalinos de plomo presentan un grado óptimo de viscosidad en el rango de 900-1000ºC, siendo su temperatura máxima de 1050ºC, a partir de la cuaál empieza a volatilizarse el plomo. Esta temperatura de maduración del vidriado se corresponde perfectamente con las TCE estimadas a partir del estudio de DRX de las mayólicas examinadas, lo que indica un gran dominio de la técnica por parte de los ceramistas de la antigüedad.

Respecto a las cerámicas decoradas con el estilo llamado de reflejo metálico, las observaciones realizadas por medio de MEB demuestran que la decoración se aplicaba siempre después de una segunda cocción, formando una capa diferenciada respecto del vidriado. En general, la composición de este tipo de decoración puede considerarse que está basada en el óxido de cobre, acompañado o no por óxido de plata, junto con óxidos de hierro o arcillas (**Fig. 10** Izquierda). Los resultados analíticos sobre este tipo de decoración de las mayólicas catalanas concuerdan con los resultados publicados por otros autores en lo relativo al uso de cobre y plata conjuntamente para la obtención del reflejo metálico. Por otro lado, la identificación de cobalto en el microanálisis de la decoración azul de las mayólicas permite asegurar el uso de este elemento, mientras que el amarillo queda representado en su microanálisis por el plomo y el antimonio, permitiendo la posible identificación de antimoniato de plomo, conocido en la antigüedad como "amarillo de Nápoles" (**Fig. 10** Derecha). De esta manera los resultados obtenidos con la caracterización de la decoración de las mayólicas, tanto azul como amarilla, están de acuerdo con los descubrimientos de otras investigaciones.

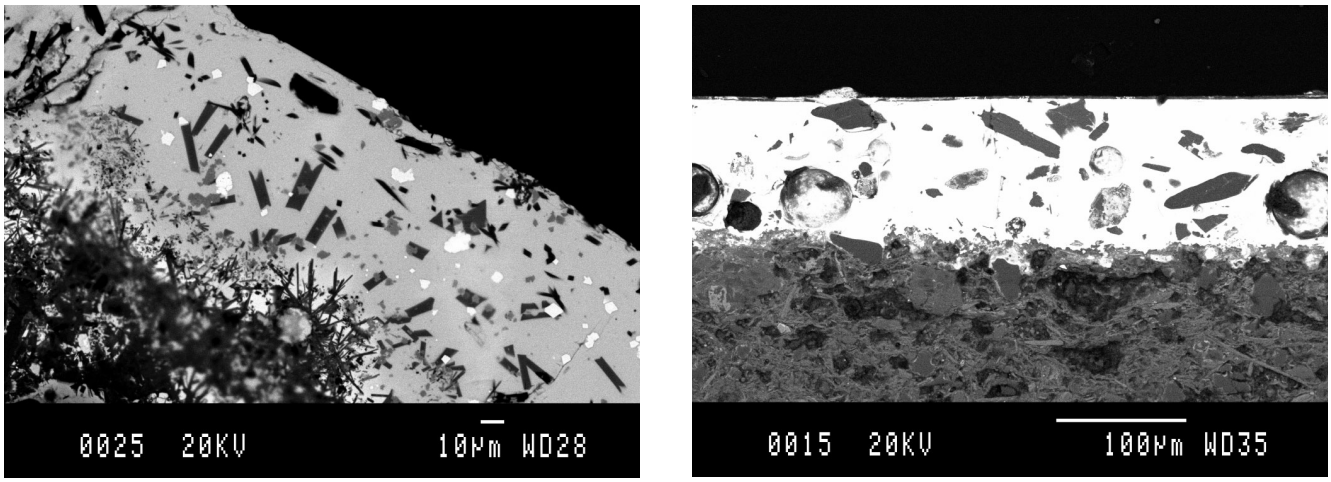


Fig. 9. Izquierda: Microfotografía de MEB del individuo DIA643 (grupo BCN-DR) mostrando una gran interacción en la interfase entre el vidriado y la matriz cerámica, reforzando la idea de una única cocción. Derecha: Microfotografía de MEB del individuo DIAX87 (grupo BCN-DR) en la que no se aprecia apenas interacción en la interfase, evidenciando un proceso de doble cocción.

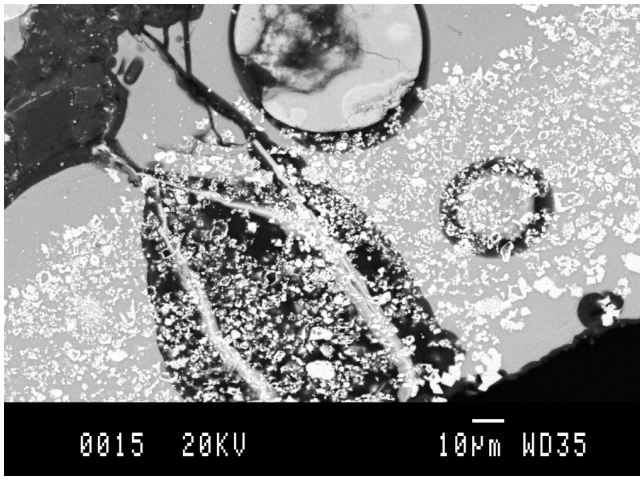


Fig. 10. Microfotografía de MEB del individuo DIA652 (grupo BCN-DR) las inclusiones blancas en el vidriado correspondientes al antimoniato de plomo de la decoración amarilla, mientras que los trazos transversales en negro corresponden a la alteración del vidriado.

CONCLUSIONES

La caracterización química de los 131 individuos que componen este estudio sobre la cerámica mayólica de los principales centros productores catalanes ha permitido determinar la existencia de cuatro grupos de referencia que corresponderían a tres centros productores diferenciados. Uno estaría asociado con Reus, otro con Vilafranca del Penedès, mientras que los dos restantes (BCN-SC y BCN-DR) con Barcelona. Asimismo, todos los individuos procedentes del centro receptor de Mataró tendrían un origen barcelonés (BCN-DR), a excepción de un individuo que pertenecería a Reus con claridad. La simplicidad química exhibida por los centros productores, demostrado por el hecho que tan sólo se encuentren un grupo composicional en Reus y otro en Vilafranca del Penedès por tan sólo dos en Barcelona, contrasta sorprendentemente sorpresivamente con la gran complejidad de obradores documentados históricamente. Con tal de responder a esta cuestión debería tenerse en consideración que en la producción preindustrial de cerámica mayólica la mayor parte de las materias primas eran proporcionadas por los gremios ceramistas a los obradores. Por consiguiente, la composición química es mucho más constante que para períodos históricos previos o para otros tipos de cerámica contemporáneas. De esta manera, los grupos químicos se pueden llegar a considerar para "diversos" talleres sin que haya ninguna diferencia química entre ellos.

Se han observado diferencias tecnológicasen la producción de cerámica mayólica entrelos diferentes centros productores, así como en producciones correspondientes al mismo centro productor, como son los diferentes procesos de cocción (monococción vs. bicocción) o los usos diferenciados de las inclusiones en los vidriados (feldespatos y cuarzos), así como las diferencias en los contenidos de óxido de estaño como principal agente opacificante. Por lo tanto, la diversidad de producciones entre talleres pertenecientes a un determinado centro productor puede ser rastreada tan sólo por sus diferencias o similitudes tecnológicas, especialmente en lo que se refiere a la tecnología de los vidriados y sus decoraciones.

El estudio tecnológico ha permitido por un lado identificar alteraciones producidas por los procesos deposicionales, que podrían haber producido una falsa determinación de los grupos químicos. De otro lado, se establecido una TCE alrededor de 1000ºC para todos los individuos analizados. Esta uniformidad en la TCE observada permite pensar en la utilización de una tecnología con un control

muy preciso del proceso de cocción y de la maduración de los vidriados. Cabe anotar que no se aprecia ninguna diferenciación en las composiciones de las pastas según las decoraciones utilizadas, ya sean azules o de reflejo metálico, con lo que se corrobora la utilización de la misma pasta para ambas decoraciones.

En todo caso, cabe esperar aún el complementar la caracterización de los centros productores, con la consideración de los que aún restan por identificar. Sin embargo, por lo que atañe a la estructura de producción de cada centro productor, el trabajo ha realizar parece casi inacabable, ya que es obvio que los diferentes obradores producirían cerámicas de diferentes calidades. Pero sólo un trabajo más a fondo sobre estas calidades permitirá interpretar correctamente la estructura de producción y, especialmente, la de consumo.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se enmarca en el proyecto CERAMED financiado por la Comunidad Europea (ICA-3-CT-2002-10018). Los autores han de agradecer tanto al Museu de la Ceràmica de Barcelona, al Museo Comarcal Salvador Vilaseca de Reus, como al de Vilafranca del Penedès, las facilidades y atención ofrecidas para el análisis de cerámicas mayólicas catalanas procedentes de sus fondos museísticos. Igualmente uno de los autores, Javier Garcia Iñañez, ha de agradecer el apoyo del "Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya y del Fondo Social Europeo".

BIBLIOGRAFÍA

AGUILERA, J., GARCIA, J.M. y POU, J. 1990. Memòria de la campanya d'excavació del núm. 10 de la Plaça Jaume I (Vilafranca del Penedès, Alt Penedès), maig 1990., 197. Servei d'Arqueologia del Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya (inédito).

AINAUD DE LASARTE, J. 1941. Loza dorada y alfarería barcelonesa. Siglos XV - XVI, *Anales y Boletín de los Museos de Arte de Barcelona. Arte Antiguo*, 1, 89 - 104.

AITCHISON, J. 1992. On Criteria for Measures of Compositional Difference. *Mathematical Geology*, 24, 365-379.

BUXEDA I GARRIGÓS, J. 1999. *Alteration and contamination of archaeological ceramics: The perturbation problem*. Journal of Archaeological Science. 26, 295-313.

BUXEDA I GARRIGÓS, J., MADRID I FERNÁNDEZ, M. y GURT I ESPARRAGUERA, J.M. 2001. "Provinença i tecnologia de les ceràmiques de pisa i d'obra de Manises del dipòsit de la Plaça Gran de Mataró", pp. 155 - 170 en *La ceràmica catalana del segle XVII trobada a la plaça Gran (Mataró).* J. A. Cerdà, Associació Catalana de Ceràmica Decorada i Terrissa, Barcelona.

BUXEDA I GARRIGÓS, J., MADRID I FERNÁNDEZ, M. y GARCIA IÑAÑEZ, J. 2003, *Estudio de caracterización arqueométrica de las producciones de cerámica vidriada de Talavera*, Informe del proyecto FBG 301873, ERAUB, Universitat de Barcelona, Barcelona (inédito).

CAIGER-SMITH, A. 1973. *Tin-glazed pottery*, Faber and Faber, London.

CERDÀ, J.A. 2001. *La ceràmica catalana del segle XVII trobada a la plaça Gran (Mataró)*. Associació Catalana de Ceàmica Decorada i Terrissa, Barcelona.

FARWELL, R., PIERCE, D. y PLEGUEZUELO, A. 2003. *Cerámica y Cultura. The Story of Spanish Mexican Mayólica*. University of New Mexico Press, Albuquerque.

GARCIA, J. 1990, Memòria de la campanya d'excavacions del núm. 10 de la Plaça Jaume I (Vilafranca del Penedès, Alt Penedès). L'excavació d'una escombrera ceràmica al sector II., 206. Servei d'Arqueologia del Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya (inédito).

HEIN, A., TSOLAKIDOU, A., ILIOPOULOS, I., MOMMSEN, H., BUXEDA I GARRIGÓS, J., MONTANA, G. y KILIKOGLOU, V. 2002. *Standardisation of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: an inter laboratory calibration study.* Analyst. 127, 542-553.

MANIATIS, Y., SIMOPOULOS, A. y KOSTIKAS, A. 1981. *Moessbäuer study of the effect of calcium content on iron oxide transformations in fired clays*. Journal American Ceramic Society. 64, 263 - 269.

MARTÍNEZ-CAVIRÓ, B. 1997. "Cerámica Hispanomusulmana", pp. 91 - 134 en *Cerámica española*. 42, Summa Artis. Ed. T. Sánchez-Pacheco, Espasa Calpe, S.A., Madrid.

MASON, R.B. y TITE, M.S. 1997. Early opaque glazes and the beginnings of tin-opacification. *Archaeometry*. 39, 41 -58.

MOLERA, J., PRADELL, T., MERINO, L., GARCÍA, M., GARCÍA, J., SALVADÓ, N. y VENDRELL, M. 1997. La tecnología de la cerámica islámica y mudéjar. Caesaraugusta. 73, 15 - 41.

MOLERA, J., PRADELL, T., VENDRELL, M. 1998. *The colours of Ca-rich ceramic pastes: origin and characterization.* Applied Clay Science. 13, 187-202.

PÉREZ-ARANTEGUI, J., MOLERA, J., LARREA, A., PRADELL, T., VENDRELL, M., BORGIA, I., BRUNETTI, B., CARIATI, F., FERMO, P., MELLINI, M., SGAMELLOTTI, A. y VITI, C. 2001. Luster pottery from the Thirteenth century to de Sixteenth century: a nanostructured thin metallic film. *Journal American Ceramic Society*. 84, 442 - 446.

PLEGUEZUELO, A. 2003. "Centers of traditional Spanish mayolica", pp. 24 - 47 en *Cerámica y Cultura. The Story of Spanish Mexican Mayólica.* Ed. R. Farwell, D. Pierce y A. Pleguezuelo, University of New Mexico Press, Albuquerque.

RAMÓN, E., CARBONELL, M.D.C. y BRAVO, P., 2003, El barri dels escudellers de Reus. Excavacions arqueològiques al raval del Pallol, a *II Congrés d'Arqueologia Medieval i Moderna a Catalunya,* I, Ed. Associació Catalana per a la Recerca en Arqueologia Medieval (ACRAM), Sant Cugat del Vallès.

ROLDÁN, C., COLL, J., FERRERO, L. y JUANES, D. 2004. Identification of overglaze and underglaze cobalt decoration of ceramics from Valencia (Spain) by portable EDXRF spectrometry. *X-Ray Spectrometry.* 33, 28-32.

SPITZER-ARONSON, M. 1986. "Laser, X-ray microfluorescence and microscopic studies of metallic luster on ancient overglazed ceramics", pp. 419 - 429 en *Proceedings of the 24th International Archaeometry Symposium.* Ed. J. S. Olin y M. J. Blacman, Smithsonian Institution Press, Washington DC.

TELESE, A. 1991. *La vaixella blava catalana de 1570 a 1670. Repertori, catalogació i proposta per a la seva nomenclatura.* Barcelona.

TITE, M.S., FREESTONE, I.C., MASON, I., MOLERA, J., VENDRELL, M. y WORD, N. 1998. Lead glazes in antiquity - Methods of production and reasons for use. *Archaeometry.* 40, 241 - 260.

VILASECA, L. 1964. *Los alfareros y la cerámica de reflejos metálicos de Reus.* Rosa de Reus, Reus

VITI, C., BORGIA, I., BRUNETTI, B., SGAMELLOTTI, A. y MELLINI, M. 2003. Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *Journal of Cultural Heritage.* 4, 199-210.

LA CERÁMICA DORADA DEL MAS LLORENS DE SALT

LUSTRE POTTERY FROM MAS LLORENS OF SALT

J. Molera[1, 2], T. Pradell[3], J. Farjas[1], P. Roura[1], M. Sureda[4], X. Alberch[4] & J. Burch[4]
1. Grup de Recerca de Materials i Termodinàmica. Universitat de Girona
2. GRMA. Escola Politècnica Superior. Universitat de Vic.
3. Dept. Física i Enginyeria Nuclear, ESAB. Universitat Politècnica de Catalunya
4. Institut del Patrimoni Cultural. Universitat de Girona

RESUMEN

El conjunto cerámico del Mas Llorens constituye una de las colecciones de cerámica dorada moderna (finales del s.XVI- primer tercio del s.XVII) más interesantes de Cataluña, puesto que se trata de una colección homogénea de más de 200 piezas de vajilla dorada, casi enteras, enterradas en un mismo momento. Este conjunto de cerámica dorada constituye un elemento de referencia para el conocimiento y datación de las producciones más tardías de cerámica dorada, no sólo por el número de piezas encontradas o por el hecho de que sean piezas casi enteras, sino también por su homogeneidad que hace de dicho conjunto un elemento de referencia para el conocimiento y datación de la cerámica dorada de época moderna.

Se han analizado la composición química y mineralógica de las pastas cerámicas y la composición y microestructura de los esmaltes de la cerámica dorada así como de platos verdes y platos melados monocromos y vajilla decorada en azul encontrados en el mismo contexto arqueológico. Se ha analizado una muestra representativa de platos, escudillas con orejas y escudillas sin orejas, cada tipología lleva un tipo de decoración en dorado característica. Los resultados indican una gran homogeneidad en la composición de las pastas de la cerámica dorada. La comparación con otros grupos de cerámica dorada analizada por otros autores muestra que este conjunto de piezas tiene una composición muy similar a las cerámicas doradas atribuidas al centro de Barcelona-Drassanes, por lo que de momento no parece posible establecer un grupo de referencia de producción propia de Girona, sino que se trataría de una producción de Barcelona. La cerámica con barniz monocromo tiene una composición claramente diferente a la cerámica dorada y podría ser una producción local de Girona, pero sin un estudio de producciones de talleres es imposible establecer la provenencia.

PALABRAS CLAVE: técnica del lustre, cerámica dorada, cerámica catalana del s. XVI-XVII.

ABSTRACT

The ceramic of Mas Llorens of Salt constitutes one of most interesting collections of lustre pottery from Catalunya (to the end of 16th to first third of 17th). It is an homogenous collection of 200 enterely dishes and bowls, buried in the same place and at the same moment. This set of lustre pottery is an element of reference not only by the number of pieces found, but also by its homogeneity that makes them an element of reference for the knowledge and dating of the lustre pottery of modern time. The chemical and mineralogica composition of pastes ceramics and the glaze composition have been analyzed by FRX, DRX, UV-Vis. Microstructures of enamels were observed with electron microscopy (SEM). The results indicate a great homogeneity in the composition of lustre pastes. The comparison with other groups of catalan lustre pottery analyzed by other authors shows that this set of pieces has a composition very similar to lustre pottery attributed to the center of Barcelona-Drassanes. Morever, lustre paintings are also very similiar to BCN-DR. Therefore, since non lustre workshops were found in Girona, seems possible to attribute Salt lustre pottery to BCN-DR workshop. The ceramics with monochrome lead glaze has a composition clearly different from lustre pottery and could be a local production of Girona, but without archaoleogical findings of workhops in Girona, and analyzing clays and a reference group is not posible to establish the exact provenence.

KEYWORDS: lustre technic, catalan glazed ceramic 16th -17th centuries

INTRODUCCIÓN

Durante las excavaciones arqueológicas del Mas Llorens de Salt (Gironès) dirigidas por el Dr. Burch y el Dr. Alberch 1988-1993, se halló un conjunto de cerámicas doradas y monocromas en un pozo adosado al edificio. El conjunto cerámico fue objeto de un minucioso proceso de catalogación durante el año 2003 (Alberch et al., 1995). El edificio, actualmente rehabilitado como sede del "Museu de l'Aigua" de Salt, fue un importante cortijo de la familia Llorens. Hay documentación de dicha familia en la población desde el año 1217, cuando Pere Llorens entró en posesión de diversos terrenos de Salt. A partir de este momento las posesiones de la familia fueron en aumento hasta llegar a su máximo esplendor en el s.XVI (Alberch et al., 1991). Gaspar Llorens heredó, a la muerte de su padre, en el año el 1605, el conjunto de propiedades y dejó como heredera a su hija Maria que se casó con Narcís Cortada y se mudó a una propiedad de los Cortada en Santa Eugènia. A la muerte de Gaspar Llorens, en 1633, el cortijo dejó de ser el centro de una gran explotación y pasó a ser una masoveria.

El conjunto cerámico, de más de 200 piezas enteras, se halló en un depósito adosado a una de las paredes principales del cortijo, además se encontraron diversos objetos domésticos de vidrio (copas, botellas, etc.) y algunos restos de fauna, básicamente ovípara. Por lo que respecta a la cerámica, se trata de un conjunto bastante homogéneo tanto por lo que se refiere al punto de vista tipológico, como formal, estilístico y cronológico. La cerámica más abundante corresponde a pisa dorada, seguida de cerámica monocroma (color miel o color verde oscuro) y en menor cantidad cerámica esmaltada decorada en azul. También apareció cerámica de cocina (ollas y cazuelas) de cocción reductora. Las formas más abundantes de la cerámica dorada son las escudillas sin o con orejas y los platos con alas o sin alas. Estilísticamente, predominan las combinaciones decorativas formadas por elementos geométricos, las ornamentaciones vegetales y en menor grado las representaciones zoomorfas y humanas, formadas básicamente por el dibujo de rostros en perfil. Como elemento estilístico más destacado hay que señalar el uso abundante y repetitivo del triple pincel pinta en las escudillas sin orejas. Las formas de la cerámica vidriada monocroma son los platos, además de jarras, bacines, una quesera y un brasero.

Cronológicamente, la vajilla dorada corresponde a producciones de finales del s. XVI y seguramente se vertió en un único momento hacia finales del primer tercio del s. XVII, coincidiendo en el tiempo con la muerte de Gaspar Llorens (Alberch et al. 1995).

El objetivo del presente trabajo es comprobar si la gran homogeneidad estilistíca y formal del conjunto de la vajilla dorada se corresponde a una homogeneidad química de las pastas que indiquen una sola procedencia o existen diferentes procedencias. Para ver posibles diferencias técnicas entre producciones también se realiza un estudio de la composición del vidriado y su microestructura.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se ha realizado un muestreo selectivo de las cerámicas doradas de Salt a partir del estudio arqueológico del material, y se han analizado 11 fragmentos de pisa dorada, 6 de las cuales son platos y 5 son escudillas (3 con orejas y 2 sin orejas). Además se han analizado 4 fragmentos de pisa azul que aparecen en el mismo contexto arqueológico y 6 platos con barniz monocromo de los cuales 3 son verdes y 3 de color miel.

La composición química de las pastas cerámicas se ha determinado mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) en los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona (SCT-UB). La composición mineralógica se ha determinado mediante Difracción de Rayos X en los Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona (STR-UdG), para evaluar el grado de cocción y alteración de las pastas. Los esmaltes y vidriados se han analizado al microscopio electrónico de barrido (SEM) de STR-UdG y mediante microsonda electrónica de SCT-UB.

Se ha estudiado la microestructura del vidriado mediante cortes transversales pasta-vidriado. Las probetas se han pulido especularmente para poder reconocer el grado de interacción pasta-vidrio, ver la microestructura al microscopio electrónico de barrido (SEM) y poder analizar el vidriado por microsonda electrónica (WDS). El contenido en estaño no se ha podido medir globalmente, ya que se encuentra en forma de cristales de casiterita (SnO_2) distribuidos heterogéneamente en la matriz vítrea. El diámetro del haz de electrones de la microsonda es de 2 micras, y para tener un análisis del contenido en estaño total debería ser 100 veces mayor.

Igualmente se ha analizado por microsonda electrónica (WDS) la composición química de las decoraciones doradas. La decoración dorada consiste en una delgada capa superficial de nanocristales de cobre y plata inmersa en el propio vidrio (Pérez-Arantegui et al. 2001). Esta decoración tiene entre 200 y 1000 nm de espesor, y es demasiado delgada para poder ser analizada en un corte transversal en la microsonda electrónica. Es por ello, que la composición de la decoración

dorada se ha analizado sobre la superficie de la cerámica y no en el corte transversal. Este tipo de análisis a partir de la superficie de la cerámica conlleva que se analice además de la propia capa de la decoración dorada, una parte del vidrio subyacente (Pradell et al. 2005).

RESULTADOS

Las cerámicas doradas y los platos con decoraciones en azul se caracterizan por tener una pastas de tonos claros o ligeramente rosadas, mientras que los platos con barniz monocromo verde o melado son pastas rojas o de color marrón rojizo. El color de las pastas está relacionado con la composición química y mineralógica de las pastas y con el grado y atmósfera de cocción. En el diagrama triangular SiO_2-Al_2O_3-CaO de la **Figura 1** se puede ver que las cerámicas doradas y azules corresponden a pastas cálcicas y que las monocromas tienen menor contenido en CaO. La composición química de las cerámicas doradas analizadas es bastante homogénea y corresponde a pastas cálcicas, 15,4% de CaO (% en peso), alrededor de 54% de SiO_2, 15,5% de Al_2O_3 y un contenido medio en Fe_2O_3 (5,3%) (**Tabla I**). En cambio, las cerámicas azules analizadas muestran una mayor variabilidad en su composición, dos de ellas tienen composiciones muy similares a las cerámicas doradas y las otras dos son pastas más cálcicas. En concreto la muestra policroma Salt-21 tiene un 18.6% de CaO, un 2.59% de MgO y menor contenido en Al_2O_3 y Fe_2O_3 respecto las cerámicas decoradas únicamente en azul. Finalmente, las cerámicas monocromas presentan también mayor variabilidad en su composición que el grupo de cerámicas doradas, con contenidos en CaO que varía de 10.5 a 13.2%.

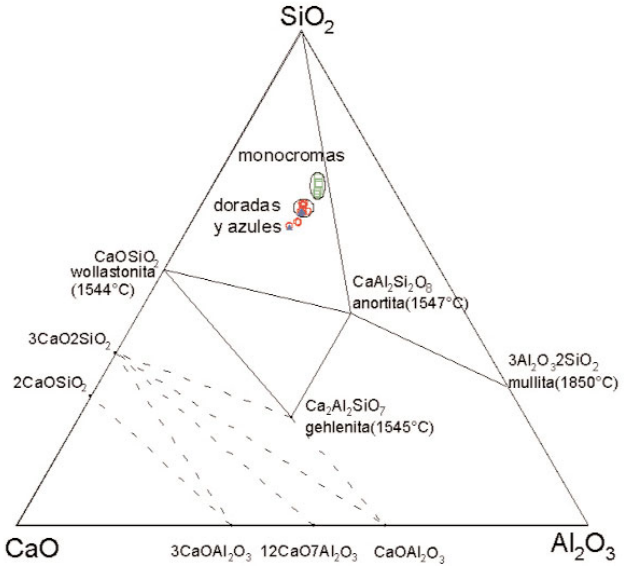


Fig. 1. Diagrama triangular SiO_2-CaO-Al_2O_3 de las pastas cerámicas de Salt. En verde se han representado las cerámicas con barniz monocromo, en rojo las cerámicas doradas y en azul las cerámicas con decoración azul y policroma.

Tabla I. Composición química de las pastas cerámicas

REF.	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	CaO	K_2O	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O
SALT-1	5,45	0,06	0,72	14,91	2,10	2,63	55,53	14,96	2,15	1,48
SALT-2	5,16	0,08	0,70	14,79	2,78	6,38	52,28	14,82	1,89	1,13
SALT-3	4,98	0,06	0,66	17,83	2,15	7,16	49,50	14,30	1,80	1,58
SALT-4	5,21	0,07	0,71	15,16	3,29	2,86	54,41	15,32	2,06	0,92
SALT-5	5,10	0,07	0,70	15,70	3,43	2,76	54,07	15,34	2,05	0,78
SALT-6	5,12	0,07	0,68	16,59	2,21	5,68	50,80	15,30	1,96	1,59
SALT-7	5,31	0,08	0,71	17,05	3,17	2,33	52,24	15,95	2,22	0,95
SALT-8	5,52	0,08	0,71	14,76	1,89	1,77	54,69	16,57	2,12	1,90
SALT-9	5,41	0,06	0,74	15,12	2,36	1,07	56,11	15,50	2,12	1,49
SALT-10	5,49	0,05	0,69	14,58	3,55	1,74	55,72	15,30	1,98	0,88
SALT-11	5,11	0,07	0,70	15,56	3,08	2,64	53,95	15,80	2,09	1,01
SALT-12	5,41	0,08	0,77	11,88	3,45	3,52	56,75	16,21	1,53	0,42
SALT-13	5,58	0,05	0,77	11,50	3,24	2,36	58,22	16,33	1,52	0,43
SALT-14	5,43	0,06	0,71	11,74	3,30	2,79	57,57	16,37	1,47	0,56
SALT-15	6,16	0,07	0,78	13,18	3,36	1,65	55,78	17,07	1,68	0,27
SALT-16	5,42	0,06	0,74	10,51	3,09	1,36	61,35	15,48	1,37	0,61
SALT-17	5,78	0,09	0,80	10,82	3,22	1,39	60,31	15,84	1,48	0,27
SALT-18	5,28	0,06	0,70	15,49	2,16	2,77	54,13	15,75	2,03	1,61
SALT-19	5,18	0,08	0,71	15,05	2,39	8,46	51,06	14,84	1,41	0,83
SALT-20	5,60	0,08	0,70	15,59	3,29	2,58	53,83	15,42	1,93	0,96
SALT-21	4,91	0,09	0,68	18,61	2,14	4,01	51,13	15,01	2,59	0,84

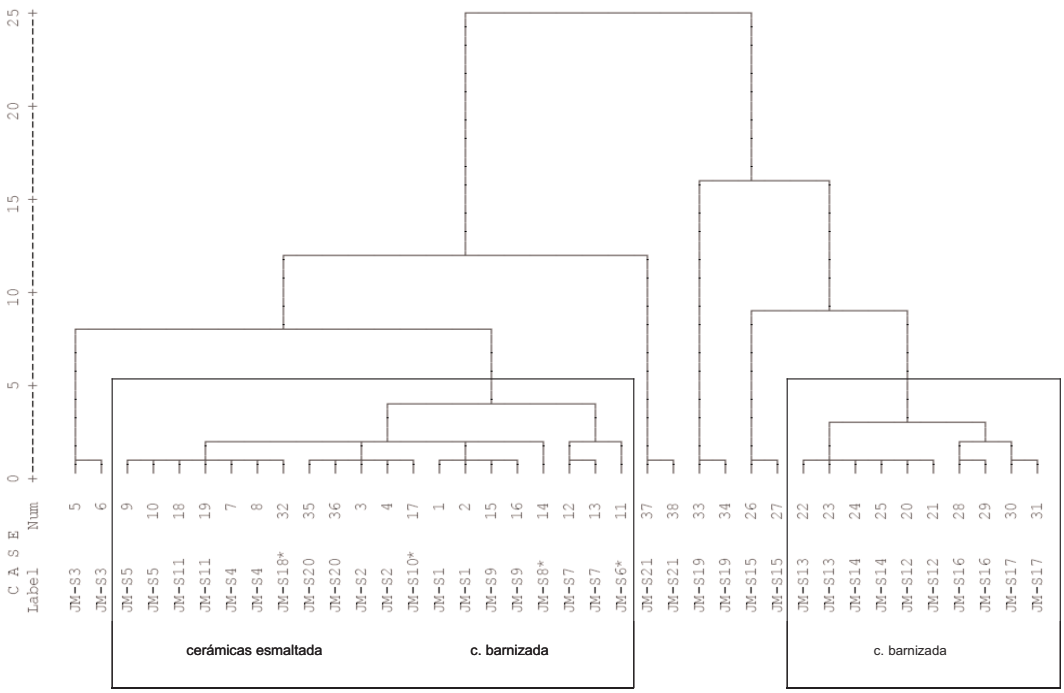


Fig. 2. Dendograma que muestra la similitud entre las pastas cerámicas a partir de la distancia euclidea del Log de la concentración de Fe_2O_3, MgO, TiO_2, Al_2O_3 y CaO dividida por Log (SiO_2). En el dendograma se muestran dos análisis distintos por cada muestra.

A partir de la composición química de las pastas cerámicas se ha realizado un análisis estadístico multivariante a partir del logaritmo de las concentraciones de los elementos divido por el componente principal, el Si. En el dendograma de la **Figura 2** se puede ver claramente la existencia de dos grandes grupos: la cerámica esmaltada y la cerámica barnizada. El grupo de cerámica esmaltada comprende las muestras: Salt-1, Salt-2, Salt-4, Salt-5, Salt-6, Salt-7, Salt-8, Salt-9, Salt-10, Salt-11, Salt-18 y Salt-20. Únicamente el plato dorado Salt-3 presenta claras diferencias del resto de la cerámica dorada y no forma parte del grupo anterior. Y en cuanto a la cerámica azul, el plato Salt-19 y el fragmento policromo Salt-21 tampoco forman parte del grupo anterior.

Por lo que respecta a las cerámicas monocromas se observan dos grupos diferenciados: por un lado las piezas con barniz verde, con el contenido más bajo en CaO (10.66%) mientras que las meladas tienen contenidos ligeramente superiores en CaO (11.62%). Dadas las pocas muestras analizadas es difícil poder establecer si se trata de dos producciones diferentes o son una misma producción. Cabe decir que la muestra Salt-15 se separa significativamente del resto de las muestras, pero seguramente es un artefacto ya que se analizó una inclusión de la pasta de tono claro y tamaño considerable que afecta claramente su composición final.

En la **Tabla II** se muestra la mediana y desviaciones estándares de la composición química mayoritaria de los distintos tipos de cerámica agrupados en función de su tipología y decoración sin tener en cuenta la muestra dorada Salt-3. En dicha tabla se puede observar que las diferencias de composición entre platos, escudillas con orejas y escudillas sin orejas, todos ellos con decoración dorada, es pequeña y que están dentro del margen de las desviaciones estándar de cada grupo. Este grupo de cerámica dorada presenta una composición química muy habitual en cerámicas medievales con esmaltes blancos ya que el alto contenido en CaO favorece que las pastas tengan un color más claro (Molera, et al. 1998). En dichas pastas cálcicas durante la cocción se desarrollan silicatos cálcicos que incorporan Fe en su estructura disminuyendo la cantidad final de óxidos de hierro que pueden cristalizar en forma de hematites responsables del color rojizo de las cerámicas. Cuanto más elevada es la temperatura de cocción más Fe entra en los silicatos de Ca-Fe tipo piroxeno (diópsido y fassaita). El tono claro de las pastas es muy adecuado para no tener que opacificar el vidriado con un alto porcentaje en estaño (componente caro del esmalte), de modo que los esmaltes pueden ser más delgados o contener menos estaño sobre una pasta de tonos claros que en una pasta roja (Vendrell et al. 2000). Por otro lado la expansión de las pastas cálcicas es menor que las pastas rojas con bajos contenidos en carbonato cálcico y más adecuado para los esmaltes con estaño que también tienen una menor contracción (Tite, et al 1998).

Finalmente, cabe señalar que las pastas más claras de las cerámicas doradas y azules presen-

tan un mayor grado de alteración y una menor dureza que las rosadas. El grado de alteración está directamente relacionado con la presencia de analcima, un mineral neoformado durante el enterramiento y que aparece en cerámicas antiguas (Buxeda 1999) y por el alto contenido en fósforo. La analcima $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ aparece en las muestras que alcanzaron mayor temperatura, como se puede observar en los difractogramas de la **Figura 3** en la que se ha representado la muestra Salt 2, representativa de las cerámicas con abundante analcima, anortita y diópsidos, y la muestra Salt 5, con mayor presencia de calcita y menos anortita y priroxenos, indicando una menor temperatura de cocción. El contenido en fósforo es muy variable y es claramente un elemento de contaminación debido al lugar donde se hallaban las cerámicas, una fosa, junto a restos de huesos de aves.

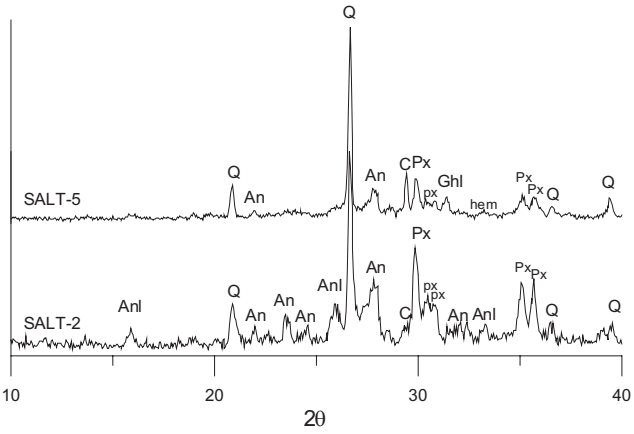


Fig. 3. Difractogramas de las pastas de las cerámicas doradas Salt-2 y Salt 5. Q: cuarzo, An: anortita, Anl: analcima, C: calcita, Px: piroxenos, Ghl: gehlenita y Hem: hematites.

En resumen, la composición química de las cerámicas doradas analizadas, excepto la Salt-3, es parecida y no se aprecian diferencias en el tipo de pasta (química y mineralógica) entre los distintas tipologías, platos, escudillas con orejas y escudillas sin orejas de la cerámica dorada. Este resultado lleva a pensar que se trata de una producción homogénea de un mismo taller que fabricaría platos, escudillas con orejas y escudillas sin orejas con el mismo tipo de pasta cerámica cálcica, decorando cada tipo de tipología con una decoración particular: los platos con decoraciones florales, aves centrales, escudos, etc; las escudillas con orejas con decoraciones geométricas y elementos repetitivos; y finalmente las escudillas sin orejas decorada con triple pincel pinta. Más allá de pequeñas variaciones en el contenido en CaO es muy difícil ver más diferencias entre tipologías sin analizar un mayor número de muestras y tener un análisis más completo de elementos minoritarios traza, más aún cuando las muestras presentan claras evidencias de alteración durante el enterramiento.

Si comparamos estas pastas con producciones contemporáneas del área de Barcelona, Reus y Vilafranca analizadas por Buxeda et al (2001) en su estudio de la cerámica dorada y pisa azul hallada en la Plaça Gran de Mataró podemos ver que el grupo determinado como una producción Barcelona – Drassanes tienen una composición muy parecida a las cerámicas doradas de Salt. En la **Tabla II** se muestra la composición promedio y desviación estándar del grupo BCN-DR determinado por Buxeda et al (2001) junto con la composición promedio de la cerámica dorada de Salt (en negrilla). La gran similitud química de las pastas

Tabla II. Composición química y desviación estándar de las distintas tipologías de cerámica de Salt

En negrita corresponde al grupo de cerámicas doradas excepto Salt-3 y en rojo el grupo de referencia BCN-DR determinado por Buxeda et al. (2001)

	MONOCROMAS		DORADAS				AZULES	BARCELONA
REF.	barniz verde	barniz melado	platos	escudillas con alas	escudilla sin alas=mitjana	doradas	azules	BCN-DR
Fe_2O_3	5,60(0,26)	5,50(0,11)	5,30(0,19)	5,23(0,16)	5,35(0,22)	**5,26(0,17)**	5,35(0,22)	5,25(0,20)
MnO	0,08(0,02)	0,06(0,01)	0,07(0,01)	0,07(0,01)	0,06(0,01)	**0,07(0,01)**	0,07(0,02)	0,07(0,01)
TiO_2	0,77(0,05)	0,74(0,05)	0,71(0,01)	0,71(0,03)	0,70(0,03)	**0,71(0,02)**	0,71(0,01)	0,70(0,02)
CaO	10,66(0,22)	11,62(0,17)	15,80(1,01)	15,16(0,39)	14,87(0,31)	**15,14(0,82)**	15,38(0,29)	15,85(1,22)
K_2O	3,15(0,09)	3,27(0,04)	2,56(0,69)	2,74(0,36)	3,42(0,51)	**2,93(0,60)**	2,61(0,60)	2,70(0,55)
P_2O_5	1,38(0,02)	2,57(0,31)	3,03(1,53)	3,36(2,72)	2,30(1,11)	**2,63(1,71)**	4,60(3,34)	3,76(2,22)
SiO_2	60,83(0,74)	57,90(0,46)	53,47(1,92)	54,11(1,92)	55,06(1,53)	**54,24(1,72)**	53,01(1,69)	53,21(1,98)
Al_2O_3	15,66(0,25)	16,35(0,03)	15,62(0,64)	15,37(0,50)	15,31(0,21)	**15,33(0,51)**	15,34(0,46)	15,29(0,51)
MgO	1,43(0,08)	1,50(0,03)	2,10(0,10)	2,03(0,13)	2,02(0,02)	**2,07(0,10)**	1,79(0,34)	2,03(0,26)
Na_2O	0,44(0,24)	0,49(0,09)	1,34(0,46)	1,21(0,25)	0,90(0,34)	**1,07(0,37)**	1,14(0,42)	1,15(0,34)

cerámicas y de las decoraciones de las piezas doradas encontradas en Salt y Mataró (Cerdà 2001) hace suponer que se tratan de producciones realizadas en los mismo talleres y que según los estudios de Buxeda serían producciones barcelonesas del barrio de Drassanes.

VIDRIADOS

Los esmaltes de las muestras doradas y azules son vidriados de plomo con estaño, pero su composición (**Tabla III**) se puede ver afectada por la alteración durante el enterramiento. Normalmente el esmalte blanco presenta mayor alteración que las zonas con decoración dorada, ya que el propio lustre actúa de temple químico aumentando la dureza y resistencia a la alteración del esmalte. Los contenidos en PbO de las muestras menos alteradas van del 30 al 38% y tienen un contenido en SiO_2 que varía entre 21 y 24%, mientras que las muestras más alteradas como la Salt-3 y la Salt-6 tienen contenidos de PbO del 23 y del 18% respectivamente. En estas muestras más alteradas el contenido en CaO es el doble que en las demás muestras.

En cuanto a la decoración dorada podemos ver que el contenido en Cu siempre es superior al contenido en Ag, pero la relación Ag/Cu es muy variable y depende mucho de la zona analizada. En la **Figura 4** se han representado las relaciones atómicas Na+K/Ag+Cu de las muestras Salt-2,

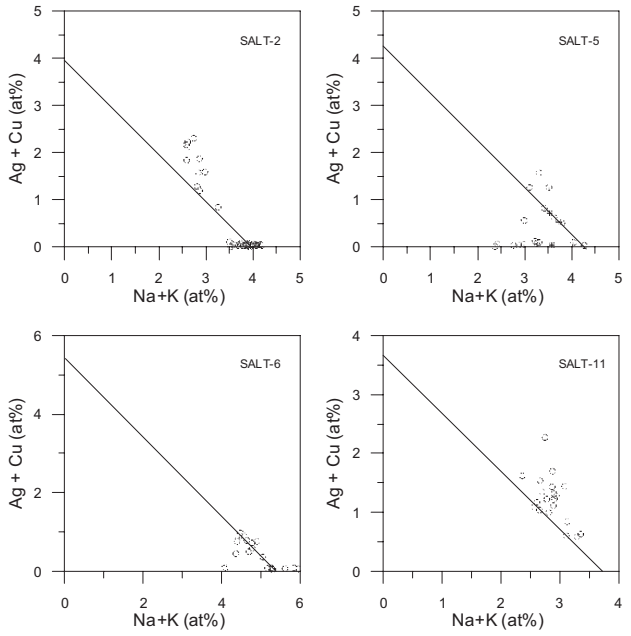


Fig. 4. Diagramas bivariantes Na+K/Ag+Cu del lustre y del esmaltes de las cerámicas doradas de Salt.

Tabla III. Composición química de los esmaltes (V.b) y de la decoración dorada (Lustre) de las cerámicas doradas, determinada por WDS sobre la superficie de las muestras y sobre 20 puntos por muestra

		Salt 1	Salt 2	Salt 3	Salt 4	Salt 5	salt 6	Salt 7	Salt 8	Salt 9	Salt 10	Salt 11
Na	V.b	0,51(0,15)	0,76(0,06)	1,06(0,07)	0,65(0,03)	0,55(0,01)	1,34(0,34)	0,25(0,05)	0,70(0,05)	0,38(0,12)		0,25(0,01)
	Lustre	0,33(0,06)	0,30(0,07)	0,59(0,09)	0,30(0,07)	0,35(0,07)	0,95(0,12)	0,29(0,05)	0,42(0,14)	0,28(0,06)	0,37(0,24)	0,26(0,05)
Mg	V.b	0,16(0,03)	0,12(0,03)	0,20(0,02)	0,10(0,03)	0,21(0,01)	0,34(0,05)	0,10(0,02)	0,16(0,02)	0,14(0,01)		0,03(0,01)
	Lustre	0,11(0,01)	0,09(0,01)	0,17(0,01)	0,09(0,02)	0,18(0,04)	0,36(0,05)	0,11(0,01)	0,13(0,02)	0,08(0,01)	0,18(0,02)	0,06(0,02)
Al	V.b	1,42(0,12)	1,58(0,09)	1,84(0,11)	1,22(0,06)	1,71(0,16)	1,65(0,12)	1,16(0,03)	1,35(0,03)	1,42(0,07)		1,38(0,04)
	Lustre	1,26(0,04)	1,54(0,05)	1,90(0,09)	1,18(0,15)	1,47(0,10)	1,50(0,18)	0,99(0,08)	1,32(0,10)	1,10(0,05)	1,55(0,16)	1,19(0,14)
Si	V.b	24,38(0,47)	21,41(0,46)	25,23(0,54)	22,66(0,33)	22,58(0,16)	27,73(0,49)	23,13(0,43)	21,42(0,19)	23,47(0,21)		16,36(0,01)
	Lustre	23,16(0,57)	20,87(0,44)	23,90(0,58)	21,60(0,36)	20,55(0,54)	27,15(0,38)	21,62(0,25)	20,84(0,43)	18,28(0,72)	22,86(0,92)	20,90(1,04)
Ca	V.b	1,25(0,17)	1,34(0,16)	2,22(0,10)	0,92(0,10)	1,81(0,32)	2,39(0,35)	0,71(0,05)	1,10(0,02)	1,45(0,08)		0,33(0,05)
	Lustre	0,79(0,09)	1,11(0,09)	2,27(0,08)	0,89(0,01)	1,75(0,22)	2,79(0,36)	0,80(0,01)	1,08(0,04)	1,33(0,30)	1,08(0,56)	0,39(0,09)
Fe	V.b	0,36(0,09)	0,19(0,03)	0,37(0,06)	0,20(0,09)	0,47(0,06)	0,37(0,06)	0,19(0,04)	0,31(0,04)	0,26(0,04)		0,17(0,01)
	Lustre	0,23(0,05)	0,20(0,04)	0,33(0,05)	0,18(0,05)	0,34(0,07)	0,43(0,17)	0,19(0,03)	0,29(0,03)	0,20(0,04)	0,19(0,04)	0,17(0,04)
K	V.b	4,18(0,25)	3,53(0,13)	6,11(0,10)	3,86(0,24)	4,38(0,14)	5,58(0,31)	3,53(0,14)	3,46(0,03)	2,62(0,63)		2,76(0,06)
	Lustre	3,67(0,13)	2,81(0,16)	5,40(0,19)	3,21(0,14)	3,48(0,25)	5,07(0,25)	3,38(0,05)	3,19(0,22)	2,49(0,15)	3,25(0,81)	2,81(0,19)
Ag	V.b	0,03(0,04)	0,04(0,03)	0,01(0,01)	0,004(0,01)	0,03(0,04)	0,01(0,02)	0,46(0,18)	0,02(0,03)	0,01(0,02)		0,61(0,03)
	Lustre	0,51(0,43)	0,71(0,25)	0,59(0,55)	0,29(0,12)	0,71(0,57)	0,19(0,17)	0,46(0,19)	0,23(0,22)	0,34(0,16)	1,53(0,36)	0,86(0,31)
Cu	V.b	0,08(0,06)	0,06(0,04)	0,06(0,02)	0,07(0,03)	0,13(0,08)	0,16(0,03)	0,63(0,50)	0,12(0,04)	0,05(0,03)		0,59(0,03)
	Lustre	1,58(0,62)	2,92(0,77)	1,67(0,55)	1,69(0,47)	1,11(0,65)	1,40(0,52)	2,77(0,06)	1,03(0,71)	1,81(0,24)	3,50(0,51)	1,92(0,53)
Pb	V.b	30,14(0,78)	38,26(1,14)	23,29(0,31)	36,59(1,06)	35,50(1,56)	18,05(0,58)	33,53(0,79)	35,18(0,27)	32,73(1,09)		38,31(0,62)
	Lustre	32,40(0,34)	37,88(0,56)	22,31(0,73)	37,10(1,13)	38,20(1,20)	18,26(0,93)	34,08(0,85)	34,38(0,56)	37,40(1,33)	27,52(0,82)	37,94(1,31)
Sn	V.b	0,86(0,09)	1,36(2,09)	1,92(0,05)	1,01(0,21)	1.00(0,01)	0,90(0,39)	0,71(0,41)	1,37(0,54)	0,89(0,06)		1,36(0,04)
	Lustre	0,73(0,05)	0,84(0,08)	2,53(1,47)	1,33(0,93)	0,96(0,08)	0,91(0,20)	0,89(0,11)	1,43(0,45)	0,78(0,12)	0,84(0,08)	1,43(1,33)
O	V.b	33,43(0,60)	30,85(0,31)	35,56(0,57)	31,58(0,39)	32,47(0,28)	37,71(0,31)	31,55(0,35)	30,36(0,22)	32,26(0,20)		24,22(0,07)
	Lustre	31,82(0,66)	30,02(0,47)	34,11(0,50)	30,40(0,36)	29,95(0,62)	37,06(0,36)	30,05(0,27)	29,66(0,50)	26,47(0,78)	31,81(0,80)	29,46(1,12)

Salt-5, Salt-6 y Salt-11, y en todas ellas se aprecia que el mecanismo por el cual entra el Cu y la Ag en el esmalte es el intercambio iónico con el Na y el K del esmalte (Pradell et al., 2005). Dado que los esmaltes tienen mayor concentración en K que en Na, el intercambio iónico más habitual en estas muestras es el K por el Cu, aunque el intercambio más idóneo sea Na-Ag.

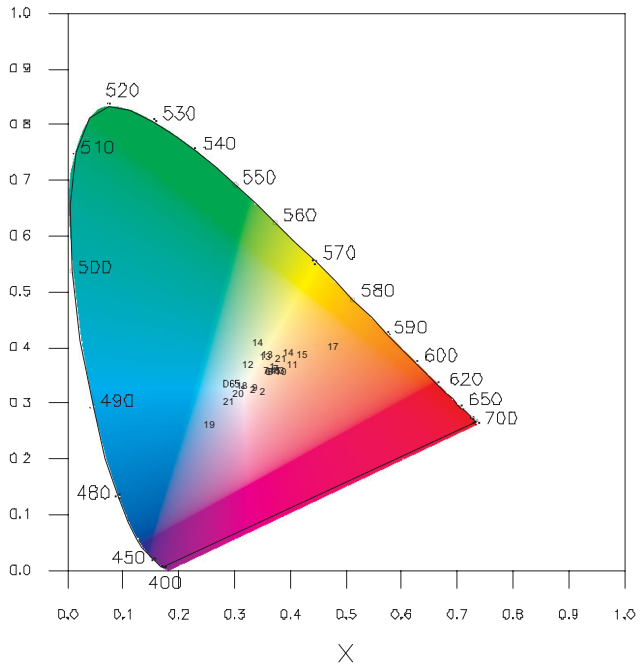


Fig. 5. Diagrama CIE 1931 del color de las cerámicas de Salt (el número representa la referencia de cada muestra).

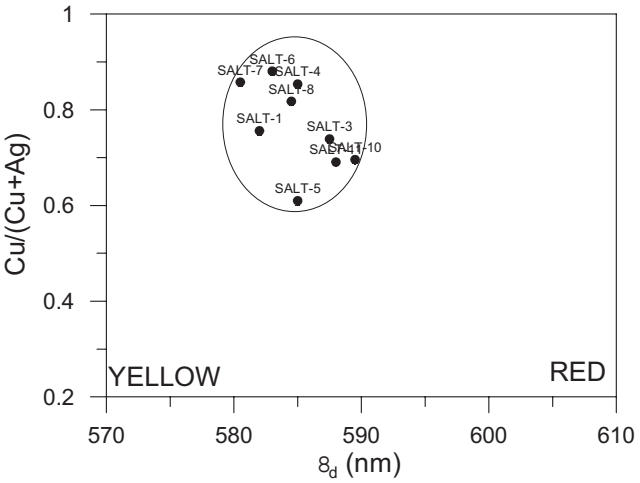


Fig. 6. Diagrama en el que se representa la longitud de onda dominante con respecto al contenido en Ag y Cu de la decoración dorada.

En las **Tablas IV** y **V** se puede observar el espectro UV-Vis de las decoraciones doradas y de los esmaltes azules y barnices verdes y melados. El color en coordenadas CIE 1931 se ha representado en la **Figura 5** y en la **Figura 6** se pone de manifiesto que no hay una relación clara entre el contenido de Ag y Cu y el color el lustre final. Las muestras Salt-2 y Salt-9 no están representadas porque el color final calculado no es un color espectral, de hecho son muestras que presentan iridiscencias azules y púrpuras. El color del lustre está condicionado por el tamaño y distribución de las nanopartículas de Cu y Ag.

En la **Tabla IV** y **Tabla V** se muestra la microestructura de los esmaltes y barnices respectivamente, a partir de las imágenes tomadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM) de los cortes transversales de los vidriados. En dichas imágenes se pueden observar algunas diferencias significativas entre muestras. La mayoría de muestras presentan una interfase delgada entre el esmalte y la pasta, indicativa de un proceso de doble cocción, es decir, que el esmalte se aplicaba sobre la pieza bizcochada. Pero las muestras Salt-2 y Salt-11, muestran una interfase más desarrollada, característica de una monocción pasta-esmalte o dado que estas muestras presentan fases minerales que indican temperaturas de cocción superior a las demás muestras, pudiera ser que durante la segunda cocción se alcanzara mayor temperatura que en la primera cocción y por ello se hayan desarrollado los cristales de feldespato K-Pb en la interfase (Molera et al., 2001) aún tratándose de una doble cocción.

Las cerámicas azules también presentan interfases delgadas propias de una doble cochura. Las cerámicas azules Salt-19 y Salt-21 presentan muchas inclusiones de cuarzo y feldespato en el esmalte, además en las dos muestras hay presencia de cristales de antimoniato de plomo, que se utilizaba en las decoraciones en amarillo. En la muestra Salt-21 el antimoniato de plomo aparece claramente en la zona amarilla y en la muestra Salt 19 aparece en pequeños grupos de cristales a la superficie el esmalte. Dadas las diferencias químicas entre esta muestra azul y las dos restantes (Salt-18 y Salt-20) y visto que aparecen cristales de antimoniato de plomo en el esmalte, y visto que la microestructura es más parecida a la muestra Salt-21, parece ser que esta muestra presenta claras diferencias con el grupo de doradas y que se trata de una producción distinta. El colorante azul es Cobalto aplicado sobrecubierta como lo demuestran los perfiles de concentración en los cortes transversales de los esmaltes. Es interesante destacar la relación Fe-Co en el pigmento azul, ya que el Fe incrementa proporcionalmente al contenido en Co como se puede ver en la **Figura 7** y en la **Tabla VI**. La muestra Salt 20 tiene una proporción más alta de Co respecto el Fe que las muestras Salt-18 y Salt 19, que podría ser un indicativo de distintas procedencias del compuesto de cobalto utilizado.

Tabla IV. Fotografías de las muestras esmaltadas de Salt, imágenes de la microestructura al SEM y espectro UV-Vis del barniz

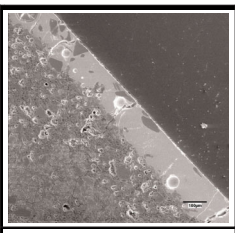
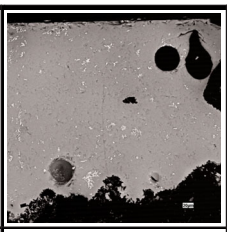
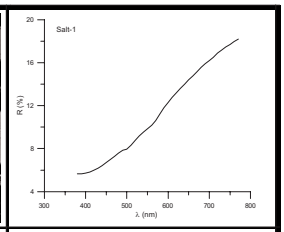
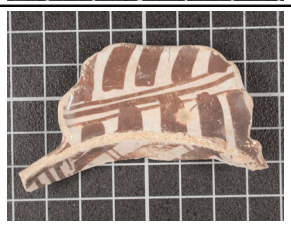
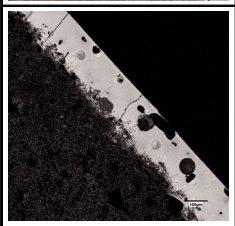
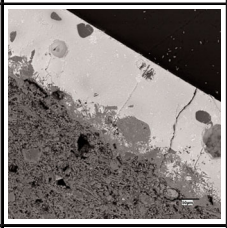
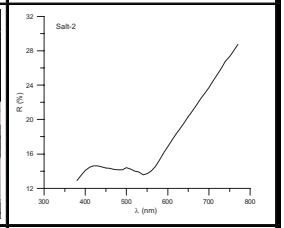
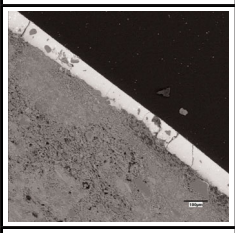
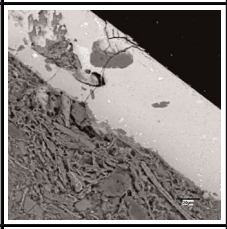
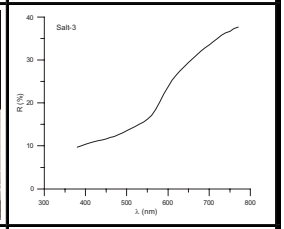
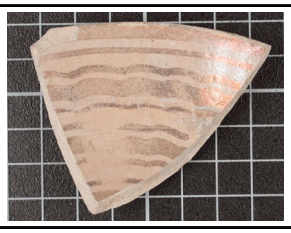
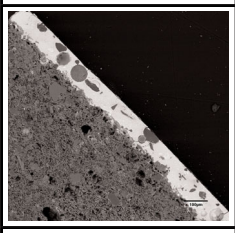
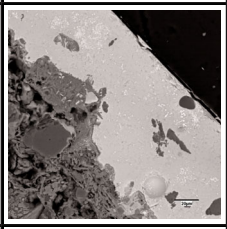
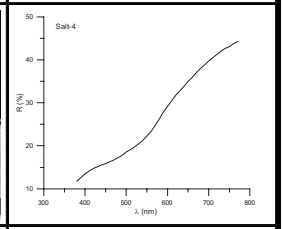
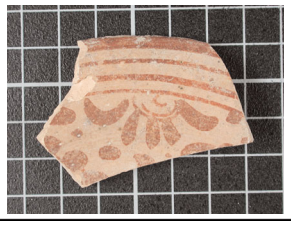
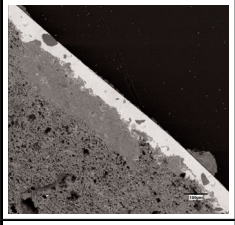
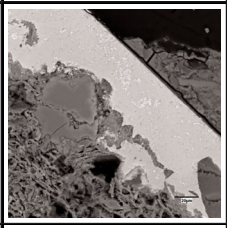
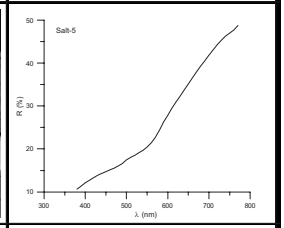
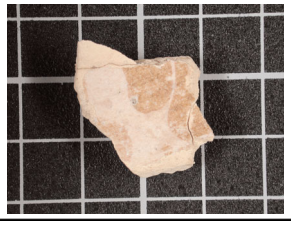
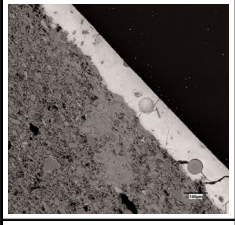
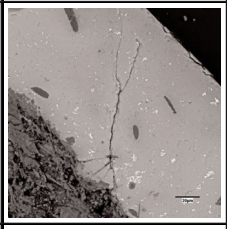
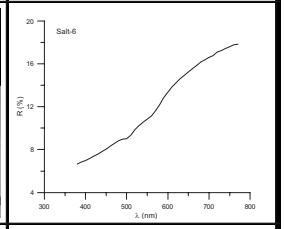
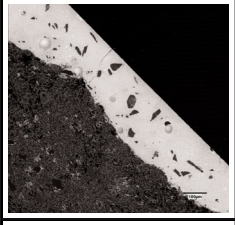
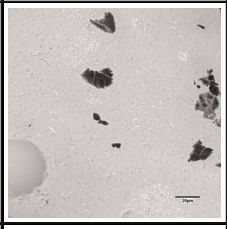
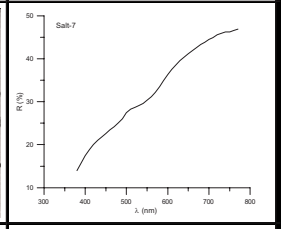
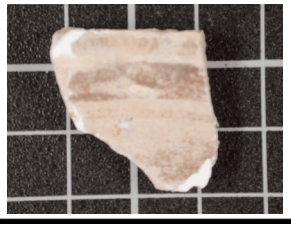
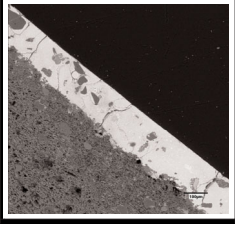
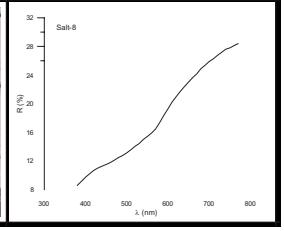
SALT-1 plato				
SALT-2 escudilla con alas				
SALT-3 plato				
SALT-4 escudilla decorada a triple pincel pinta				
SALT-5 plato				
SALT-6 plato				
SALT-7 plato				
SALT-8 plato decorado con escudo con una R				

Tabla IV- continuación. Fotografías de las muestras esmaltadas de Salt, imágenes de la microestructura al SEM y espectro UV-Vis del barniz

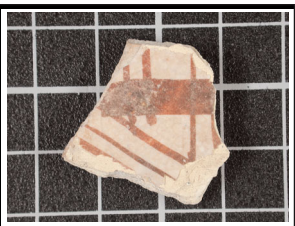
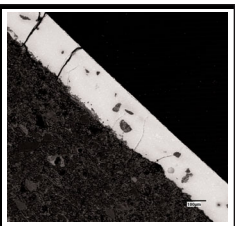
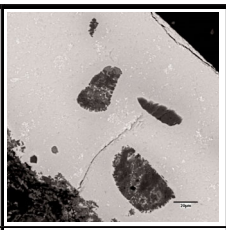
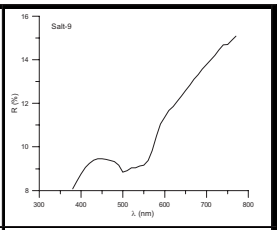
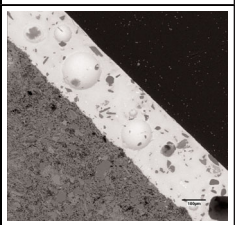
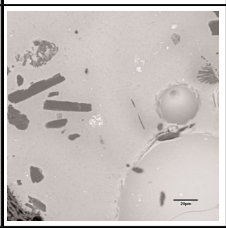
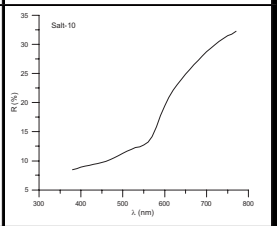
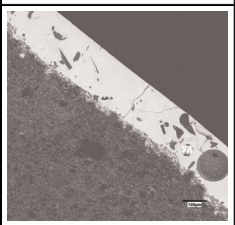
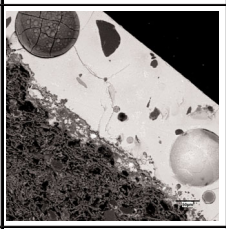
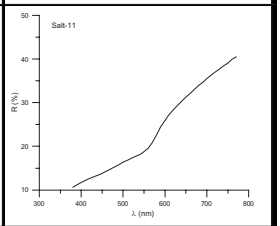
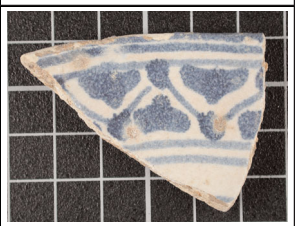
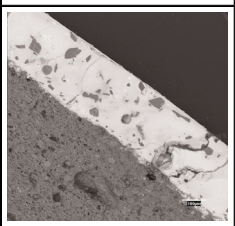
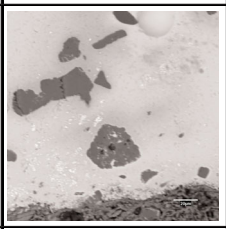
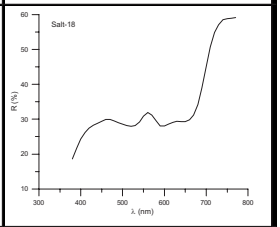
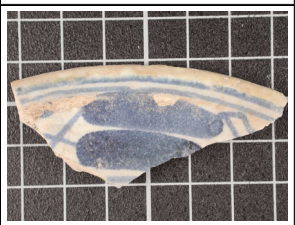
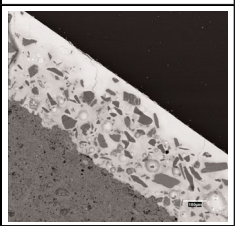
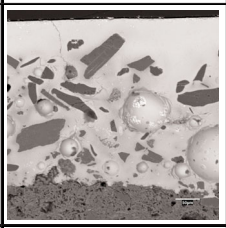
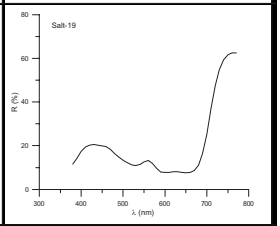
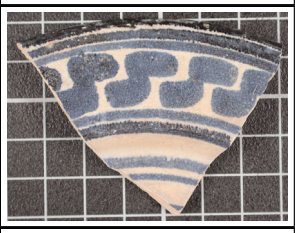
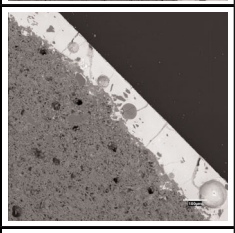
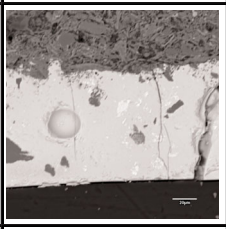
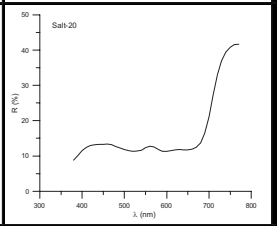
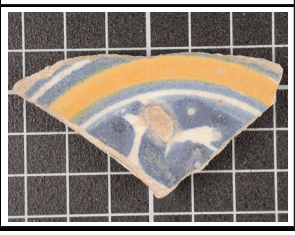
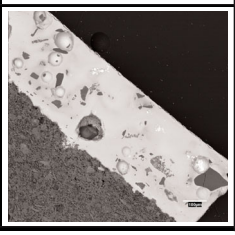
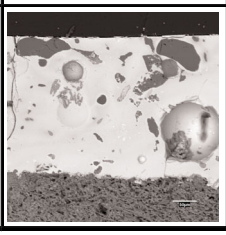
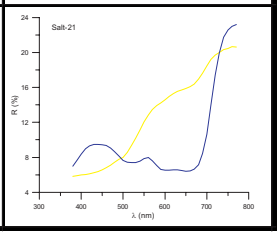
SALT-9 escudilla con alas				
SALT-10 escudilla				
SALT-11 escudilla con alas				
SALT-18 plato				
SALT-19 plato				
SALT-20 plato				
SALT-21 plato				

Tabla V. Fotografías de las muestras de Salt con barniz monocromo, imágenes de la microestructura al SEM y espectro UV-Vis del barniz

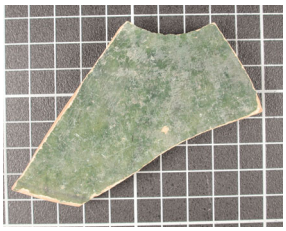
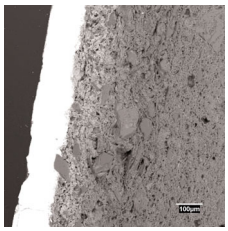
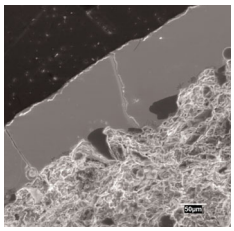
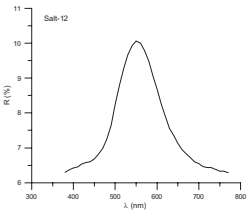
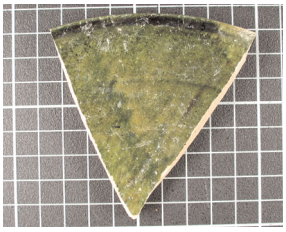
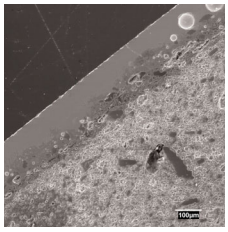
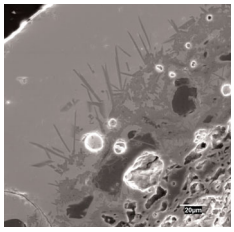
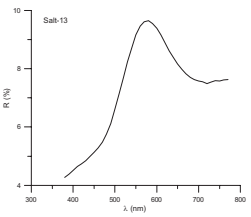
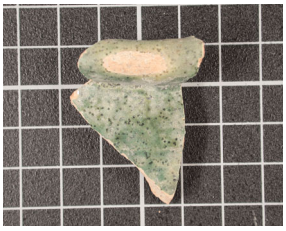
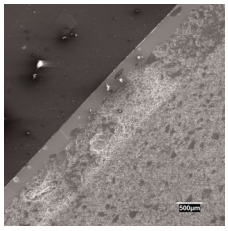
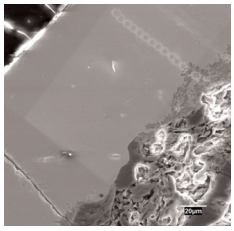
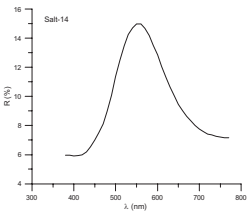
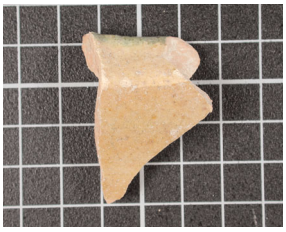
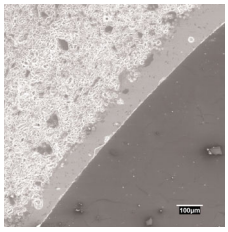
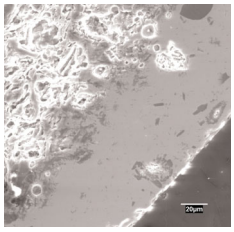
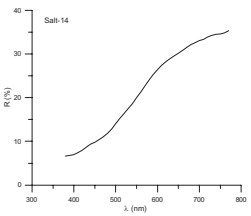
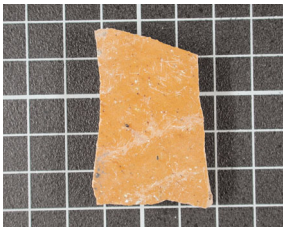
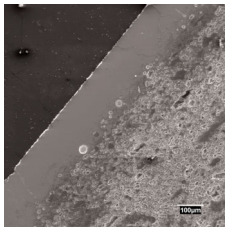
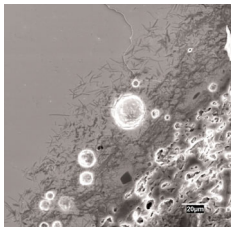
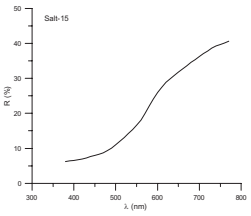
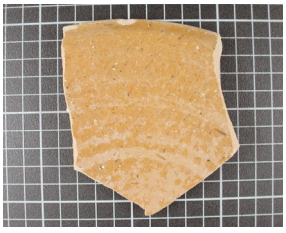
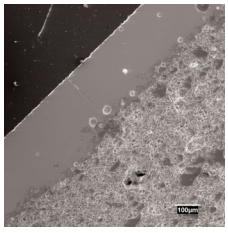
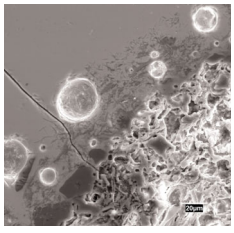
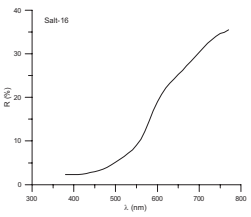
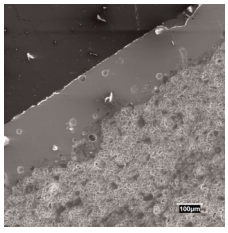
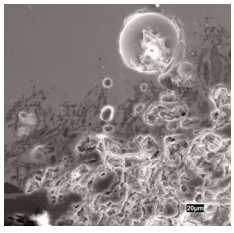
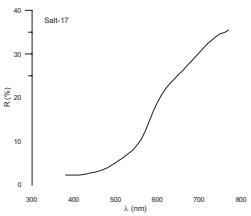
SALT-12 plato grande				
SALT-13 plato grande				
SALT-14 jarrita cara exterior				
SALT-14 jarrita cara interior				
SALT-15 plato grande				
SALT-16 plato grande				
SALT-17 plato grande				

Tabla VI. Composición química en % en peso de los esmaltes de la cerámica azul y policroma

perfil interior vidriat wt%	Salt 12	Salt 13	Salt 14	Salt 14	Salt 15	Salt 16 superior	Salt 16 inferior	Salt 17
wt%	verde	verde	melado	verde	melado	melado	melado	melado
Na	0.11(0.04)	0.20(0.09)	0.11(0.05)	0.14(0.04)	0.11(0.07)	0.14(0.03)	0.21(0.04)	0.11(0.03)
Mg	0.15(0.01)	0.25(0.02)	0.18(0.02)	0.22(0.02)	0.39(0.02)	0.29(0.03)	0.29(0.01)	0.32(0.03)
Al	2.31(0.36)	3.63(0.62)	2.05(0.40)	1.77(0.66)	3.43(0.64)	2.64(0.33)	4.09(0.15)	3.21(0.54)
Si	13.39(0.47)	16.05(0.73)	16.70(0.39)	16.80(0.25)	16.27(0.24)	16.46(0.57)	18.39(0.03)	16.35(0.63)
Ca	0.76(0.03)	0.37(0.03)	2.59(0.13)	0.86(0.04)	3.72(0.21)	3.11(0.14)	3.58(0.10)	3.12(0.12)
Ti	0.17(0.04)	0.27(0.07)	0.14(0.02)	0.12(0.04)	0.20(0.02)	0.18(0.03)	0.16(0.04)	0.21(0.04)
Fe	0.84(0.07)	1.15(0.08)	1.31(0.07)	0.74(0.11)	1.87(0.06)	1.73(0.14)	1.51(0.05)	1.67(0.10)
K	0.42(0.07)	0.96(0.56)	0.64(0.07)	0.54(0.10)	1.05(0.44)	0.78(0.10)	1.18(0.08)	0.78(0.13)
Cu	1.75(0.29)	1.69(0.20)	0.06(0.03)	0.99(0.13)	0.03(0.04)	0.04(0.03)	0.03(0.02)	0.05(0.04)
Pb	56.21(0.91)	46.28(2.85)	48.66(0.54)	50.95(0.62)	42.22(2.43)	46.01(2.13)	38.47(0.72)	44.91(1.96)
O	22.87(0.75)	26.57(1.26)	26.59(0.19)	25.84(0.35)	27.80(0.65)	27.17(0.79)	30.25(0.11)	27.48(1.04)

Tabla VII. Composición química en % en peso de los barnices de las cerámicas monocromas

Ref.	Salt 18	Salt 18	Salt 19	Salt 19	Salt 19	Salt 20	Salt 20	Salt 21
Wt%	amarillo	azul	global	perfil interior	superficie	global	superficie	amarillo
Na	1,21(0,10)	1,28(0,04)	0,91(0,08)	0,94(0,08)	0,87(0,07)	1,00(0,06)	0,98(0,03)	0,92(0,09)
Mg	0,29(0,07)	0,34(0,02)	0,25(0,09)	0,31(0,08)	0,18(0,04)	0,12(0,04)	0,09(0,03)	0,35(0,08)
Al	1,51(0,52)	1,63(0,42)	1,54(0,53)	1,90(0,43)	1,19(0,36)	1,20(0,25)	1,04(0,03)	1,84(0,35)
Si	22,88(0,57)	24,18(0,68)	21,39(1,65)	22,68(0,72)	20,10(1,23)	19,11(3,02)	17,19(0,76)	20,57(0,90)
K	3,04(0,17)	3,29(0,14)	2,90(0,33)	3,14(0,27)	2,65(0,18)	2,85(0,28)	2,67(0,12)	3,15(0,21)
Ca	1,55(0,27)	2,15(0,03)	1,15(0,40)	1,39(0,44)	0,92(0,13)	1,07(0,17)	1,13(0,13)	1,62(0,38)
Fe	0,62(0,19)	1,09(0,09)	1,02(0,42)	0,67(0,27)	1,36(0,17)	1,35(0,35)	1,55(0,07)	1,13(0,60)
Co	0,21(0,11)	0,51(0,06)	0,47(0,26)	0,26(0,19)	0,68(0,09)	1,04(0,20)	1,15(0,06)	0,03(0,03)
Cu	0,02(0,02)	0,02(0,04)	0,03(0,04)	0,02(0,03)	0,05(0,04)	0,03(0,03)	0,04(0,03)	0,03(0,03)
Sn	1,33(0,33)	1,19(0,07)	0,60(0,32)	0,84(0,25)	0,35(0,12)	0,56(0,16)	0,49(0,07)	0,69(0,22)
Pb	31,37(2,46)	26,33(0,89)	33,13(5,64)	28,61(3,90)	37,65(2,53)	40,17(6,22)	43,95(1,86)	33,77(1,85)
O	32,28(0,45)	34,00(0,37)	30,42(1,91)	31,96(0,90)	28,88(1,24)	28,21(3,09)	26,21(0,76)	30,04(1,07)

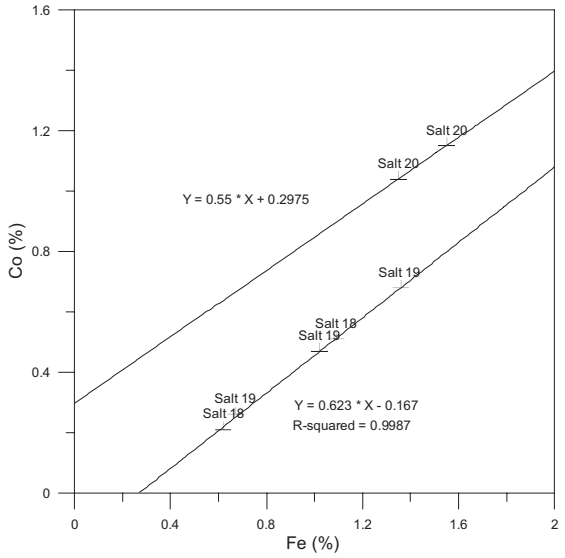


Fig. 7. Diagrama bivariante Fe-Co (% en peso) del pigmento de las cerámicas azules.

Finalmente, las cerámicas con barniz monocromo tienen interfases de un espesor medio indicativas de monococción. Los vidriados tienen pocas inclusiones, presentan burbujas en la zona de interfase y revelan una buena fusión del barniz. Los barnices verdes tienen Cu^{2+}como elemento cromóforo y el verde más amarillento de la muestra Salt-13 es debido a un contenido mayor en Fe^{3+} (**Tabla VII**). La muestra Salt-14 presenta una capa de engobe en la cara exterior de la jarrita, visible en la imagen de SEM de la **Tabla V** y los barnices melados tienen contenidos en Fe entre 1,5 y 1,9% responsables del color miel.

CONCLUSIONES

El conjunto cerámico del Mas Llorens constituye uno de los conjuntos de cerámica moderna más interesantes de Cataluña, no sólo por el

número de piezas encontradas o por el hecho de que sean piezas casi enteras, sino también por su homogeneidad que hace de dicho conjunto un elemento de referencia para el conocimiento y datación de la cerámica dorada de época moderna.

El estudio químico y mineralógico de las pastas y vidriados pone de manifiesto que el conjunto de cerámica dorada es químicamente homogéneo, lo que indicaría una misma producción. Los estudios comparativos con producciones de cerámica dorada de la misma época, ponen de relieve la gran similitud entre el grupo de cerámicas de Salt y el grupo de referencia Barcelona-Drassanes (BCN-DR) determinado por Buxeda et al. (2001). Por lo que en vistas de no haberse encontrado aún los alfares en la zona de Girona y la gran semejanza con el grupo BCN-DR, las cerámicas doradas de Salt serían una producción barcelonesa.

Para determinar la provinencia de las cerámicas azules y monocromas se requiere de un estudio más amplio, con mayor número de muestras y a ser posible con grupos de referencia de origen conocido.

BIBLIOGRAFÍA

ALBERCH, X. Y BURCH, J. 1991. *Els masos fortificats del Pla de Salt*. Servei Municipal de Publicacions de Salt.

ALBERCH, X. Y BURCH, J. 1995. *Salt*, Quaderns de la Revista de Girona, 55.

BUXEDA I GARRIGÓS, J. 1999. Alteration and contamination of archaeological ceramics: The perturbation problem. Journal of Archaeological Science 26, 295-313.

BUXEDA I GARRIGÓS, J., MADRID I FERNÁNDEZ, M. y GURT I ESPARRAGUERA, J.M. 2001. "Provinença i tecnologia de les ceràmiques de pisa i d'obra de Manises del dipòsit de la Plaça Gran de Mataró", pp. 155-170 en La ceràmica catalana del segle XVII trobada a la plaça Gran (Mataró). J.A. Cerdà, Associació Catalana de Ceràmica Decorada i Terrissa, Barcelona.

CERDÀ, J.A. 2001. La ceràmica catalana del segle XVII trobada a la plaça Gran (Mataró). Associació Catalana de Ceràmica Decorada i Terrissa, Barcelona.

MOLERA, J., PRADELL, T., VENDRELL, M. 1998. The colours. of Ca-rich ceramic pastes: origin and characterization. Applied Clay Science 13, 187-202.

MOLERA, J., PRADELL, T., SALVADÓ, N. AND VENDRELL-SAZ, M. (2001). Interactions between Clay bodies and Lead glazes. Journal of the American Ceramic Society, 84 [5]**,** 1120-1128.

PRADELL, T., MOLERA, J., ROQUÉ, J., SMITH, A., CRESPO, D., PANTOS, E., VENDRELL, M. (2005). Ionic-exchange mechanism in the formation of medieval luster decorations. *Journal of the American Ceramic Society.* 88 [5], 1281-1289.

PÉREZ-ARANTEGUI, J., MOLERA, J., LARREA, A., PRADELL, T., VENDRELL, M., BORGIA, I., BRUNETTI, B., CARIATI, F., FERMO, P., MELLINI, M., SGAMELLOTTI, A. y VITI, C. 2001. Luster pottery from the Thirteenth century to de Sixteenth century: a nanostructured thin metallic film. Journal American Ceramic Society 84, 442-446.

TITE, M.S., FREESTONE, I.C., MASON, I., MOLERA, J., VENDRELL, M. y WORD, N. 1998. Lead glazes in antiquity - Methods of production and reasons for use. Archaeometry. 40, 241 - 260.

VENDRELL-SAZ, M., MOLERA, J., TITE, M.S. (2000). Optical Properties of Tin Opacified Glazes. Archaeometry 42 [2], 325-340.

METALES



ESTUDIO DE LOS ANÁLISIS DE DETERIORO Y PROPUESTA DE CONSERVACIÓN/RESTAURACIÓN DE OBJETOS DE HIERRO RECUPERADOS DEL FONDO DEL MAR

STUDY OF THE DEGRADATION AND PROPOSAL OF CONSERVATION/RESTORATION OF IRON ARTIFACTS RETRIEVED FROM THE SEA

J. Barrio Martín[1], A. I. Pardo Naranjo[1], J. Chamón Fernández[1]1, M. Arroyo Macarro[1]
1. Dpto. Prehª y Arqueología, Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049. Madrid (España) joaquin.barrio@uam.es

RESUMEN

Este trabajo describe los diferentes aspectos del estudio arqueométrico realizado sobre un fragmento de casco proveniente de un conjunto de piezas de hierro localizadas en un hallazgo submarino en el Levante español. Se han empleado diversas técnicas de análisis (MEB, DRX, metalografía) con el objeto de diagnosticar su estado de deterioro y de proponer un tratamiento de conservación/restauración adecuado. Por último se expone la utilización del láser como técnica de limpieza apropiada.

PALABRAS CLAVE: Hierro submarino, MEB, DRX, metalografía, tratamiento láser.

ABSTRACT

This paper describes the different aspects of the archaeometrical study accomplished in a sample from a set of iron helmets found in a waterlogged site near the eastern coast of Spain. Several analythical methods have been employed (SEM, XRD, metallography) to find out a diagnosis of its deterioration and be able to propose an appropriated conservation/restoration treatment. At last it exposes the use of laser as appropriate cleaning method.

KEYWORDS:Waterlogged iron, SEM, XRD, metallography, laser treatment.

INTRODUCCIÓN

El cometido de nuestro trabajo es poner de relieve la importancia de la arqueometría y de los métodos y sistemas analíticos que lleva aparejados, en un ámbito cuya importancia cada vez es más relevante en la actualidad: la conservación y restauración del Patrimonio Arqueológico. La ciencia de la conservación en el siglo XXI se nos presenta como un área científica necesitada de la interdisciplinaridad y ejercida desde diversos campos si se quiere abordar el trabajo con verdaderas garantías de éxito. Hoy no es posible restaurar objetos arqueológicos llevando como único bagaje un bisturí y una brocha, ni conociendo los problemas sólo con nuestros ojos. En esta línea de la conservación científica quiere enmarcarse nuestro trabajo presentado hoy.

El objeto de las investigaciones ha sido un lote de cascos de hierro, quizás etruscos o romanos republicanos (III-II a.C.) -si bien su correcta clasificación depende de las posibilidades de limpieza-, que vendrían a la Península Ibérica en un barco que transportaría, bien a un destacamento militar, formando parte de la armadura de los soldados, bien sólo armamento producido en Italia para ser vendido en los florecientes mercados ibéricos del Levante español. Se trata de un hallazgo de gran relevancia, pues se desconoce la realidad del comercio de armamento entre los pueblos prerromanos del litoral mediterráneo.

Por la información disponible sobre el lugar de localización y sus circunstancias, se trata de un hallazgo fortuito acaecido en el año 1995, realizado por un mariscador en la zona norte del puerto de Benicarló (Castellón), a una profundidad de unos cuatro metros. Como ocurre con muchos de los hallazgos ocurridos en puertos o en lugares cercanos a la costa -caso hace años de los conocidos bronces de Rialce (Italia)-, nada se sabe de las condiciones del pecio, que nos indicaran si se trataba de la pérdida de la mercancía o del hundimiento completo del barco. De este modo también carecemos de otro material arqueológico que nos pueda ofrecer datos cronológicos o culturales más seguros para estudiar este lote de cascos.

Se extrajo del fondo del mar como un bloque único y no parece haber sufrido debido al proceso de extracción o recuperación mediante los apare-

jos de pesca; sólo el desprendimiento de algunos pequeños fragmentos que han sido muy útiles para realizar todo el trabajo de investigación arqueométrica.

La pieza bajo estudio corresponde a un fragmento de dichos cascos, los cuales permanecieron cerca de dos milenios bajo el mar (**Fig. 1**). La agresividad del medio marino y el largo periodo de permanencia en él, ha deteriorado la pieza en gran medida. El fragmento del casco presenta dos caras y una curvatura que nos indica cuál es la cara interna del casco y la externa. La parte externa está recubierta por una capa de concreciones calcáreas muy irregular de espesores que varían desde 1,4 cm a 2,6 cm en el que se aprecian restos de conchas y organismos marinos incrustados en dicha capa (**Fig. 2**). La cara interna presenta un aspecto bien distinto, bastante liso y de color negro. Además se llegan a distinguir los dobleces de forja necesarios para dar la curvatura cónica al casco. (**Fig. 3**)



Fig 1. Fotografía del aspecto de deterioro de los cascos recuperados en Benicarló (Castellón).



Fig.2. Macro de fragmento de casco. Cara exterior. Presenta una capa de concreciones marinas muy irregular, que varía con un espesor de 1,4 a 2,59 cm. Se llega a apreciar restos de fósiles y conchas incrustadas en esta capa.



Fig. 3. Macro de fragmento de casco. Cara interna. Presenta un color negro, y es deducible que estuvo en contacto con otro metal durante sus años de corrosión, pues no ha crecido una capa calcárea en esta cara. Todavía se aprecian líneas de doblado de la chapa del casco para dar su curvatura, Luego es representativo de la superficie original.

Un examen visual de la sección del casco pone de relieve su estratigrafia, que muestra su espesor original de 0,96 mm de color negro. (**Fig. 4**)



Fig. 4. Macro del fragmento estudiado, en el que se aprecia las concreciones calcáreas y el espesor original.

INTERVENCIONES PREVIAS

Hasta el momento se han efectuado algunos trabajos previos con el fin de que los cascos pudieran recuperar su aspecto inicial, desprendiéndose de la costra que les cubre por completo. El primer intento fue una limpieza electrolítica, cuyo resultado no fue efectivo, pues la ausencia de iones metálicos en el hierro de los cascos y la completa cubrición con una costra de amalgama calcárea, impidieron que el procedimiento funcionase (North/Pearson 1978; Almoraima 2001). Con posterioridad se ha abordado mediante una limpieza mecánica superficial que tampoco ha tenido el resultado esperado al día de hoy. Creemos que con un gran acierto para la seguridad de la pieza se

mantuvo ésta sumergida en agua, de otro modo podría haber ocurrido un agrietamiento y fractura de partes de la pieza por la cristalización de los cloruros de sodio (Pearson 1987: 109-110, figura 19). Se completó la tarea con un proceso de decloruración -hidróxido sódico en agua- a fin de estabilizar la pieza frente a la cristalización de los cloruros, que se suponía acertadamente muy abundantes en su interior -cuya existencia queda comprobada por nuestros análisis- tal como sucede en todos los objetos extraídos del mar. Actualmente está todo el bloque en proceso de desecación. Por tanto, éste es el estado y situación actual dentro del Centro de Conservación de la Diputación de Castellón. Si bien no ha sido posible recuperar la forma original, con estas actuaciones se ha logrado al menos estabilizar en gran medida la pieza en vistas a su conservación hasta encontrar un método de limpieza que recupere la superficie original satisfactoriamente.

ARQUEOMETRÍA Y DIAGNÓSTICO DE LOS PROBLEMAS Y PROCESOS DE DETERIORO

El objetivo prioritario de nuestro trabajo en este proyecto es el reconocimiento y definición de los procesos de deterioro y productos de corrosión que determinan éste. Sin ellos no es posible establecer los parámetros del estado de conservación, teniendo en cuenta la resistencia del hierro y la del material que lo cubre.

La investigación analítica arqueométrica inicial se ha llevado a cabo con el doble objetivo de conocer:

- el estado estructural de la lámina metálica férrea en que se hicieron las piezas y el grado de transformación de su núcleo metálico en una nueva materia mineralizada. De este modo se podría determinar la consistencia, cohesión y dureza de la materia física que en la actualidad compone los cascos, que ya en el análisis visual daba muestras de estar muy transformada en minerales propios del hierro, como sucede en todos los procesos de corrosión terminal para los objetos de este metal.
- las características compositivas de la costra de sedimentos marinos que se encontraban depositados sobre la lámina de hierro de los cascos, lo cual podría determinar su dureza y su resistencia o respuesta a ciertos tratamientos. La ineficacia de los tratamientos de limpieza fue debida seguro a la singularidad de esta capa de sedimentos depositada sobre los cascos.

A partir del simple análisis visual o mediante microscopio estereoscópico (máx. 40 x 0,63) de las muestras proporcionadas, se puede determinar con claridad la diferenciación de resistencia entre la costra calcáreo silícea y el hierro mineralizado de los cascos: alta resistencia del cemento calcáreo-silíceo frente a la fragilidad y falta de cohesión de la lámina de hierro; así como la presencia de sales de hierro y de sales de sodio como corresponde a todo hallazgo submarino. Esta diferencia de resistencia conlleva el problema de una posible fractura de la pieza al intentar eliminar la capa calcárea utilizando métodos mecánicos convencionales.

Como muestra para nuestro trabajo contábamos con un pequeño fragmento de unos 2 cm^2, recuperado de entre los numerosos fragmentos desprendidos del bloque, que nos fue proporcionado para realizar la investigación analítica. También se tomaron, a posteriori, dos pequeñas muestras de casco durante el proceso de limpieza. Las dos técnicas utilizadas para su análisis fueron:

- Microscopía electrónica de barrido (MEB) con analizador de análisis de energías dispersivas de RX (EDAX), realizadas en el SIDI de la UAM, y en el Centro de Microscopía Luis Bru.
- Difracción de RX: se han realizado en dos equipos distintos de diferentes Laboratorios: SIDI y Dpto. de Geología de la UAM.

Para la evaluación metalográfica se ha considerado la división de la muestra en tres zonas de estudio:

- **Zona A**: La capa externa calcárea compuesta principalmente por calcita y aragonito (carbonato de calcio) y partículas de cuarzo (óxido de silicio) ocluido. (**Fig. 5**).
- **Zona B**: La parte interna de color oscuro está compuesta por siderita (carbonato de hierro) formando una matriz en la que encontramos partículas de cuarzo, partículas de carbonato de calcio y microfósiles embebidas, así como zonas de óxidos de hierro. (**Fig. 6**.).

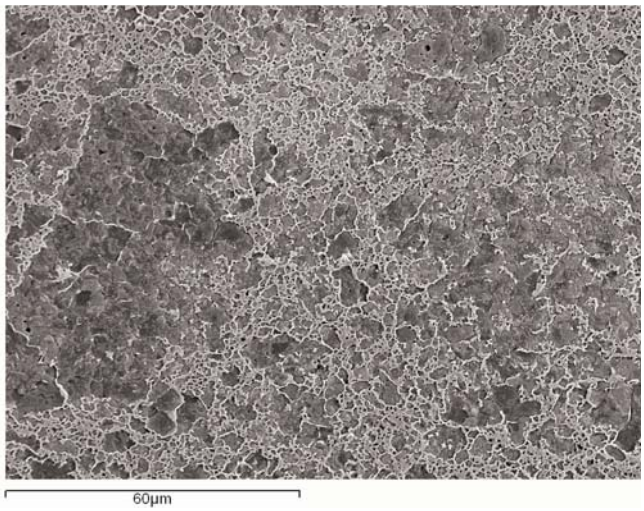


Fig. 5. Micrografía representativa de la zona A. Matriz de calcita ($CaCO_3$) con inclusiones de cuarzo (SiO_2).

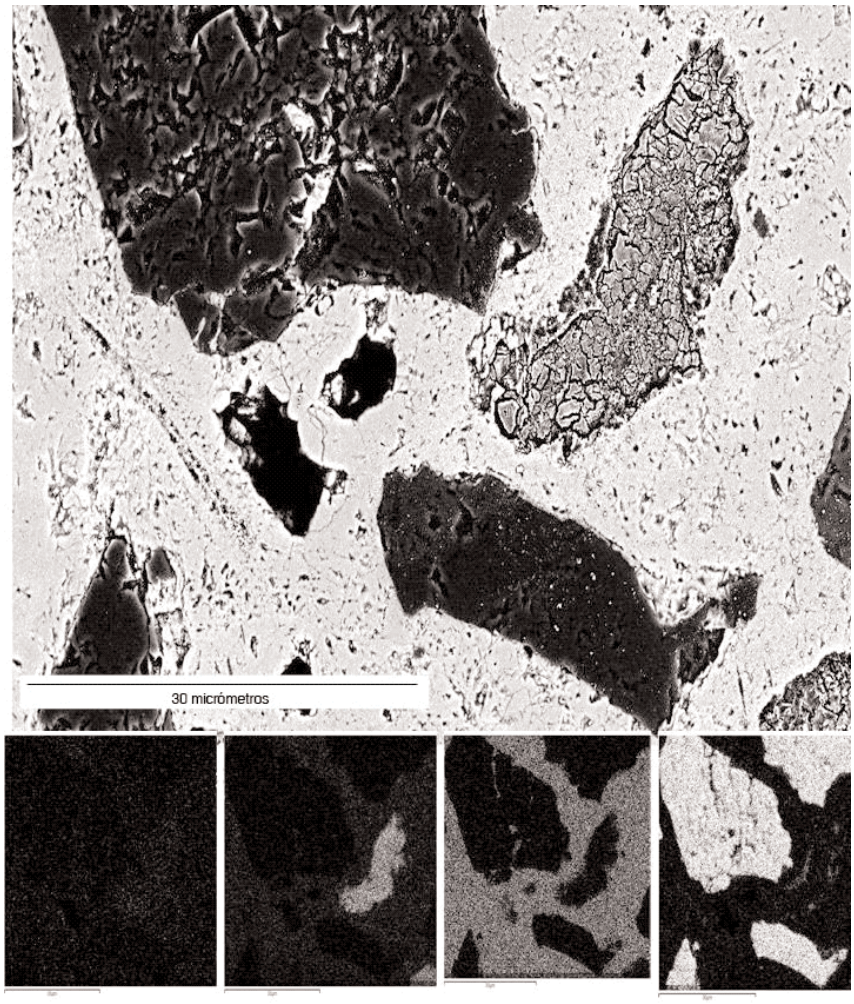


Fig. 6. Micrografía de electrones retrodispersados, representativa de la zona B. Matriz de siderita (carbonato de hierro), con inclusiones de partículas de carbonato de calcio y óxido de silicio. Debajo de la figura se encuentran el mapa análisis por elementos. De izquierda a derecha: carbono, calcio, hierro, silicio,.

- **Interfase**: Es el frente de contacto, no continuo, entre zona A y B.

El resultado de los análisis realizados sobre la zona A (MEB, EDX, RX) detecta la presencia de carbonatos, cloruros, silicatos y sulfuros, así como una impregnación generalizada de los productos de corrosión de hierro que han migrado hacia la superficie al corroerse y hacerse elementos solubles al agua. En esta capa exterior destaca una mayor presencia de materiales porosos (sedimentos de animales marinos, restos de conchas, piedras de mayor granulometría, etc.), en forma de cavernas más irregulares.

En el estudio de la zona B encontramos una presencia masiva de siderita (carbonato de hierro) con rastros de óxidos de hierro, en los que se debe de haber transformado por completo el hierro metálico, formando una matriz en la que se encuentran ocluidos granos de óxido de silício (cuarzo) y carbonato de calcio (aragonito).

En la zona de interfase se detecta un área de mayor compacidad con cavernas más pequeñas y sedimentos de menor granulometría. En la detección cualitativa se observa cuarzo (óxidos de silicio) y carbonatos, tanto de hierro (siderita) como de calcio (aragonito) y en menor medida algunos residuos de óxidos de hierro.

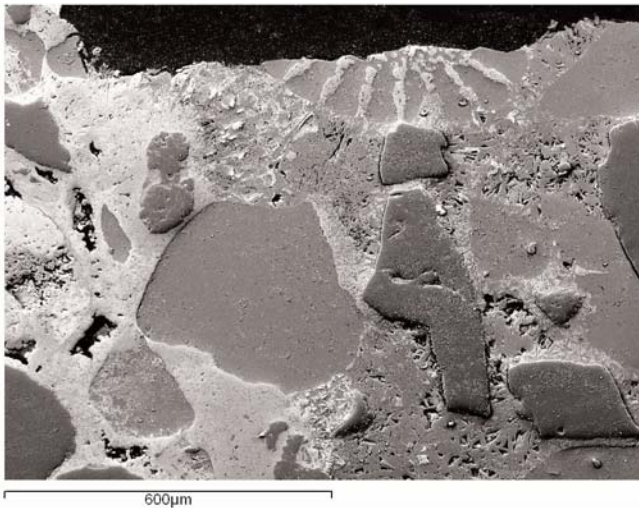


Fig. 7. Micrografía de electrones retrodispersados, en la que se muestra la diferenciación de la zona A (parte derecha) y la zona B o (parte izquierda). Se puede apreciar que atrapado, tanto en la siderita (restos del casco) como en la calcita (capa de concreciones), existen partículas de silicio e incluso microfósiles (parte superior).

De todo esto se desprende que no queda rastro alguno del núcleo férreo original, pues se ha carbonatado por completo. El volumen del carbonato es mayor que el del hierro, así que el proceso de carbonatación es capaz de atrapar partículas de arena (sílice) del fondo marino. También se puede observar microfósiles atrapados en la siderita (**Fig. 8**). La aparición de silicato de hierro (Fe_2SiO_4), se explica por una difusión de iones de hierro en partículas de cuarzo (SiO_2).



Fig. 8. Micrografía de electrones en la que se muestra uno de los numerosos microfósiles encontrados ocluidos en la siderita. Su morfología nos hace pensar en un origen vegetal, quizás un alga.

La formación de la siderita se lleva a cabo por un proceso de carbonatación en medio ácido, que se puede explicar de la siguiente manera:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

Formación del ácido carbónico.

$$H_2CO_3 <=> CO_3^{2-} + 2H^+$$

Equilibrio ácido/base.

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3$$

Formación del carbonato de hierro (siderita).

CONCLUSIONES DEL ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO

A partir del análisis visual de la pieza, completado con estos datos de los análisis arqueométricos, se puede concluir que estamos ante un conjunto de piezas de hierro completamente mineralizadas, sin ningún resto de su núcleo metálico, y por tanto la corrosión ha llevado a la transformación completa de los iones de hierro metálico en minerales del hierro. Pero con la extraordinaria ventaja de que este fenómeno corrosivo no ha provocado la disolución del hierro en el agua del mar, como suele ser muy habitual en los hallazgos de pecios, sino que los productos de esta corrosión -carbonatos, sulfatos, fosfatos, óxidos e hidróxidos de Fe- han seguido conservado la forma, el espesor, el aspectos y las características externas del objeto original. Al haberse depositado sobre el fondo marino encajados los cascos unos en otros la corrosión les ha soldado, en un grado que aún desconocemos, y que habrá que determinar en el futuro mediante técnicas radiológicas y ultrasónicas.

Este conjunto de productos de mineralización de hierro tiene la desventaja de ser frágil, deleznable y blando, en contraste con las características iniciales de los cascos de hierro. Sobre esta lámina mineralizada de los cascos se aprecia la existencia de una capa de hidróxidos, en concreto de limonita apreciada a simple vista, pulverulenta y porosa, que hace de contacto irregular con los sedimentos dispuestos sobre todo el bloque de cascos.

En lo que respecta a esta costra de productos submarinos, habitual en cualquier objeto que sale del mar, la integran silicatos, carbonatos de calcio, restos de sulfuros y fosfatos de hierro, junto a pequeños trozos de conchas de animales marinos, todo ello cementado con un muy resistente cemento calcáreo-silíceo (North / Mac Leod 1987: 77-78; Otero 1997: 210; Ouahman et al. 1997: 50-53). Estas características de los productos del sedimento hacen que la costra sea mucho más dura y compacta que la lámina de Fe, por lo cual toda intervención debe tener en cuenta el riesgo que se corre de fractura o desprendimiento del objeto original.

PROCESO DE RECUPERACIÓN DE LA SUPERFICIE ORIGINAL DEL CASCO

La propuesta de tratamiento creemos que debe plantearse en los términos y bajo los criterios que siguen:

- La recuperación de la materia física en su estado original, desde el punto de vista metálico, ya no es posible. Por lo tanto, los cambios que se produzcan durante la intervención en la estructura mineralizada de los cascos no son cruciales, pues esta ya ha perdido toda su caracterización metalográfica inicial.
- Las técnicas que se apliquen tienen que hacer posible la recuperación de la entidad física y estética de las piezas, en palabras de C. Brandi (1988), a fin de poder determinar las características formales que hagan posible su estudio cronológico e histórico, pues se trata de piezas únicas en el armamento prerromano importado en los siglos III y II a.C.

Desde nuestra óptica las posibilidades que se abren para el tratamiento se pueden resumir en estos aspectos:

- Análisis del bloque mediante radiografía de RX, para conocer con claridad el estado de los cas-

cos bajo la costra, e incluso poder reconstruir su forma inicialmente (North 1987: 248; Guilardoni 1994; Bertin et al. 1995: 380; Barrio et al. 1999: 339-342.).

- A la vista de la investigación arqueométrica presentada la realización de una desincrustración por choque térmico, con buenos resultados en la desincrustración de otros hallazgos en bloque de metales arqueológicos (Plenderleith 1967: 316-317; North 1987: 217-219; Mourey 1987: 54-57; Scharff/ Huesmann 1998: 155-158), no es posible en este caso pues podría afectar tanto a la costra calcárea como a la lámina mineralizada de hierro, transformada parcialmente en estos compuestos calcáreos. Costra de cubrición y hierro son prácticamente lo mismo desde el punto de vista mineralógico. Por tanto, esta técnica parece descartarse.
- Está desaconsejada cualquier intervención química ácida, pues no hay núcleo metálico y los óxidos de hierro que son la única materia física de los casco originales podrían disolverse con facilidad.
- Teniendo en cuenta todas las circunstancias reseñadas, se ha decidido emplear para la limpieza la técnica láser.

La limpieza láser es una técnica innovadora en fase de experimentación que presenta grandes ventajas frente a la tradicional técnica de limpieza manual. El láser es capaz de eliminar las concreciones depositadas en la pieza tras años de deterioro de forma selectiva y de recuperar en cierta manera la forma original del objeto, sin intervención manual sobre la pieza.

El fragmento de casco se sometió a su limpieza en dos fases. La primera consistió en la eliminación de la mayor parte de la capa calcárea utilizando torno con una muela de abrasión. La segunda fase fue la utilización de láser de neodímio YAG para rebajar la capa calcárea hasta llegar a la superficie original del casco.

Para el análisis de la limpieza del casco se tomaron tres muestras en distintas fases de su limpieza. La primera antes de cualquier intervención, la segunda en una fase intermedia de la limpieza con láser y la tercera al finalizar la limpieza con láser.

Las muestras se prepararon para su observación en el microscopio electrónico de barrido (JEOL 9000). Se desbastaron y pulieron de manera convencional para después hacerlas conductoras recubriéndolas con una fina capa de oro de micras de espesor. También se analizaron por la técnica de energías dispersivas de rayos X (EDS).

Aunque a priori la limpieza con láser puede parecer ideal, a la hora de llevarla a cabo nos encontramos con varias dificultades. La mayor de ellas es que la absorción de la radiación emitida por nuestro láser (λ 1054 nm) es mucho mayor en el carbonato de hierro (de color oscuro) que en el carbonato de calcio y los silicatos (de color claro). Por tanto, el efecto de la radiación es menor justamente en los compuestos que queremos eliminar. El caso es el inverso a la típica limpieza de mármol (sustrato de carbonatos blanquecinos) del que se quieren eliminar concreciones de carbonatos oscuros. Además la capa a eliminar la constituye una mezcla heterogénea de una matriz de carbonato cálcico con carbonato de hierro, algunos óxidos y sílice embebidos.

Se realizaron los primeros ensayos utilizando energías y frecuencias semejantes a las utilizadas con éxito en la limpieza de hierro arqueológico (Pasquinucci 2001), caracterizadas por una alta frecuencia (20 Hz) y una energía media (450 mJ). Para mejorar la capacidad de absorción de la radiación por parte de los carbonatos de calcio, se procedió a humectar la superficie con agua. Los resultados de limpieza fueron muy pobres, por lo que se procedió a aumentar la energía administrada, manteniendo la frecuencia, sin tampoco obtener resultados satisfactorios. Sólo cuando decidimos cambiar estos valores por otros utilizados en la limpieza pétrea, con energías altas (a partir de 600 mJ) y frecuencias muy bajas (1 Hz) se consiguió progresar con la tarea (Sabatini 2001).

El nivel de limpieza obtenido con esta técnica es un nivel muy próximo a la superficie original, con una ausencia casi total de calcita. La superficie recuperada es heterogénea, dado que por el deterioro que ha sufrido el casco la sílice ya forma parte de toda la estructura del carbonato de hierro restante del casco original (**Fig. 9**).

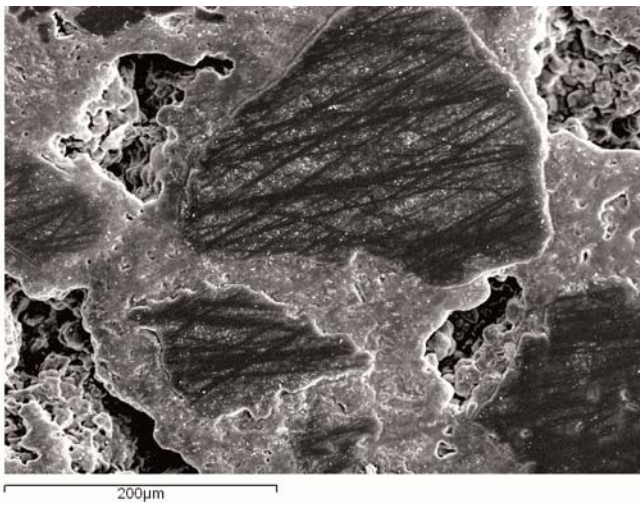


Fig. 9. Micrografía electrónica que muestra la superficie después del tratamiento con láser. Se aprecia la matriz de carbonato de hierro con granos de sílice ocluidos, que forman parte de lo que queda del objeto original.

CONCLUSIONES

- Las técnicas láser se han revelado como técnicas capaz de realizar una limpieza que no se podía llevar a cabo de modo convencional.

- El estudio previo de la pieza puso de manifiesto que la pieza estaba completamente mineralizada y fue un factor decisivo a la hora de decidir los parámetros de la limpieza.

- El conocimiento de la composición de la zona A (casco) y de la interfase permitió saber dónde parar exactamente la limpieza.

- La utilización de las técnicas láser viene influenciada por la naturaleza de los materiales a tratar. Es necesario estudiar más profundamente el comportamiento del láser ante distintos materiales.

AGRADECIMIENTOS

Todas los resultados de este trabajo se han realizado dentro de las investigaciones y aplicaciones técnicas llevadas a cabo en los proyectos "*Patrimonio Arqueológico y Conservación: aplicación de innovaciones tecnológicas a la restauración de los metales antiguos"* (06/HSE/0233 /2004), financiado por la Consejería de Educación de la Comunidad Autónoma de Madrid, y el proyecto de investigación y desarrollo tecnológico "*Conservación; restauración y tecnología de los metales dorados medievales"* (HUM-2004/ 02058).

BIBLIOGRAFÍA

ALMORAIMA, M.L. 2001. Extracción de cloruros de piezas arqueológicas recuperadas del fondo del mar, Boletín del IAPH 35, junio 2001, 87-89.

BARRIO, J. et al. 1999. "Técnicas de Radiología y estado de conservación de hierros prerromanos", *9º Congreso Nacional de END*, Vitoria, 239-247.

BERTIN et al. Restauración: armamento, orfebrería, en Desroches J.P. (Cood.) 1995. El San Diego, un tesoro bajo el mar, Catálogo de la Exposicion. Madrid.

BRAND, C. 1988. Teoría de la restauración, Ed. Alianza/ Forma, Madrid.

CLARKE, R.W. y BLACKSHAW, S.M. (eds.) 1982. Conservation of Iron, London, National Maritime Museum Monograph 53.

DESROCHES, J.P. (Coord.) 1995. El San Diego, un tesoro bajo el mar, Catalogue Exposition.

FELL,V. y WARD. M. 1998. Iron sulphides. Corrosion products on artifacts from waterlogged deposits. Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Metal 98, Draguignan, May. 1998. pp.111-115, James & James (Science Publishers).

GOODBURN-BROWN, D. 1997. Surface Studies on Metals from Waterlogged Sites, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Metal 95. Sep. 1995, Semur en Auxois, pp.61-66. James & James (Science Publishers).

HUET, N. et al. 2001. Archeologie sous-marine. La vie des objets: fouille, etudes et conservation-restauration. Archeometrie 2001. La Rochelle, Avril 2001. Resumés, p.116.

MONCRIEFF, A. et al. 1997., Science for conservators vol. 2. Cleaning. Conservation. Unit and Routledge, London.

MOUREY, W. 1987. La conservation des antiquités métalliques. De la fouille au musée. L.C.R.R.A, Draguignan. pp. 54-56.

NORTH, N.A. 1987. Conservation of Metals, en Pearson, C. (Ed.) , Conservation of Marine Archeological Objects. London, Ed. Butterworths, pp.207-252.

NORTH, N.A. y MACLEOD. 1987. Corrosion of metals, en Pearson, C.(Ed.) , Conservation of Marine Archeological Objects. London, Ed. Butterworths, pp.68-98.

NORTH, N.A. y PEARSON,C. 1978. Methods for Treating Marine Iron, ICOM-CC, 5th Triennal Meeting, Zagreb, 23/3, 1-10.

OTERO HUERTA, E. 1997. Corrosión y degradación de materiales. Ed. Síntesis

OUAHMAN et al. 1997. Application de la Microscopie Acoustique à l´Étude des Produits de Corrosion du Fer Archéologique, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation Metal 95, Semur en Auxois Sept.1995, pp.50-54). James & James (Science Publishers). p.50-51 y fig. 1.

PASQUINUCCI, M. et al. 2001. Studi sui manufatti metallici di provenienza archeologica, Tecniche e sistemi laser per il restauro dei beni culturali, Firenze, Ed. Nardini, p.71-104.

PEARSON, C. 1987., Conservation of Marine Archeological Objects. London, Ed. Butterworths.

PLENDERLEITH, H.J. 1967. La conservación de antigüedades y obras de arte. ICCR. Madrid.

SABATINI, G. et al. 2001. Studi sulle metodologie adatte ai materiali lapidei, Tecniche e sistemi laser per il restauro dei beni culturali, Firenze, Ed. Nardini, p.29-63.

SCHARFF y HUESMANN. 1998. Conservation of archeological metal artefacts. Thermal treatment methods for iron objects and temporary consolidation of fragile corrosion products with volatile binders, en Mourey /Robbiola (Eds) Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Metal 98, Draguignan, May. 1998, James & James /Science Publishers), 155-161.

SELWYN, SIROIS y ARGYROPOULOS 1999. The corrosion of excavated archeological iron with detals on weeping and akaganéite. Studies in Conservation 44, 217-232.

SELWYN, MCKINNON y ARGYROPOULOS 2001. Models for chloride ion difusion in archeological iron. Studies in Conservation 46, 109-120.

TURGOOSE, S. 1982. Post-excavation changes in iron antiquities. Studies in Conservation, 27 (3), 97-101.

TURGOOSE, S. 1985. The corrosion of archeological iron during burial and treatment. Studies in Conservation 30, 13-18.

ANÁLISIS MEDIANTE EDXRF Y ESEM DE LAS ALEACIONES DE ORO DEL TESORO DE CHESTE (S. IV-III A.C.)

EDXRF AND ESEM ANALYSIS OF THE GOLD ALLOYS OF THE TREASURE OF CHESTE (IV-III CENTURY B.C)

J. Ferrero[1], C. Roldán[1], D. Juanes[1,2] & M.L. de la Bandera[3]
1. Instituto de Ciencia de los Materiales. Universidad de Valencia.
2. Instituto de Ciencia de los Materiales. Universidad de Valencia & IPHE, Madrid.
3. Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Sevilla.

RESUMEN

Presentamos los análisis no destructivos mediante Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF) y Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) de las piezas de oro que integran el Tesoro de Cheste (Valencia) conservado en la actualidad en el Museo de Historia de Valencia. Las piezas de oro analizadas son: un collar (torques), tres colgantes y una fíbula. Este conjunto de piezas son representativas de las joyas de la sociedad ibérica de la región edetana, y su producción y uso se fecha entre los siglos IV y III a.C.

Los análisis EDXRF se han llevado a cabo "in situ" en el Museo de Historia de Valencia mediante un espectrómetro portátil. La interpretación de los espectros EDXRF y su comparación con aleaciones patrón nos ha permitido la caracterización y discriminación de las piezas que integran el tesoro a partir de las concentraciones de Au, Ag y Cu. Adicionalmente, en los laboratorios del SCSIE de la Universitat de Valencia, se han realizado análisis estructurales mediante ESEM de los diversos elementos decorativos que integran las piezas.

PALABRAS CLAVE: espectrometría EDXRF portátil, objetos de oro prerromanos, joyería

ABSTRACT

We present the non destructive analyses by means of EDXRF and ESEM of the gold pieces from the Treasure of Cheste (History Museum of Valencia). The analyzed gold pieces are: a necklace, three pending and a fibula. These pieces are representative of the jewels of the Iberian society of the Edeta region. The necklace and pending show similarities with gold productions of the Iberian world, and the fibula shows influence of the Celtic populations of the center of the Iberian Peninsula. These features and the coins found next to the treasure allow to date in the IV-III century B.C. The interpretations of the EDXRF spectra and their comparison with spectra from gold reference alloys have allowed us the characterization of the treasure from their Au, Ag and Cu concentrations. Additionally, structural analyses have been performed by ESEM.

KEY WORDS: portable EDXRF spectrometry, pre-roman gold objects, yewellery

INTRODUCCIÓN

El tesoro de Cheste que se conserva en la actualidad en el Museo de Historia de Valencia, formaba parte de un hallazgo casual ocurrido en la Huerta de la Safa (Cheste, Valencia), en 1865. Son un collar, tipo torques, tres colgantes y una fíbula de oro (**Fig. 1**). Además de estos objetos se encontraron tres aros de plata, varios brazaletes de plata en espiral, varios lingotes de plata, 48 monedas cartaginesas y amporitanas, y un denario romano que fecha la ocultación hacia el 200 a.C.

Este conjunto de piezas son representativas de las joyas de la sociedad ibérica de la región edetana, y su producción y uso se fecha entre los siglos IV y III a.C. por la cronología que proporcionan las monedas y por la morfología y el estilo, donde se mezclan los rasgos propios del mundo ibérico, en el torques trenzado y los colgantes, con las influencias de las poblaciones celtas de la región de la Meseta, en la fíbula.

DESCRIPCIÓN DE LAS PIEZAS

El torques es un collar rígido, de 11.2 cm de diámetro, realizado con un trenzado de tres alam-

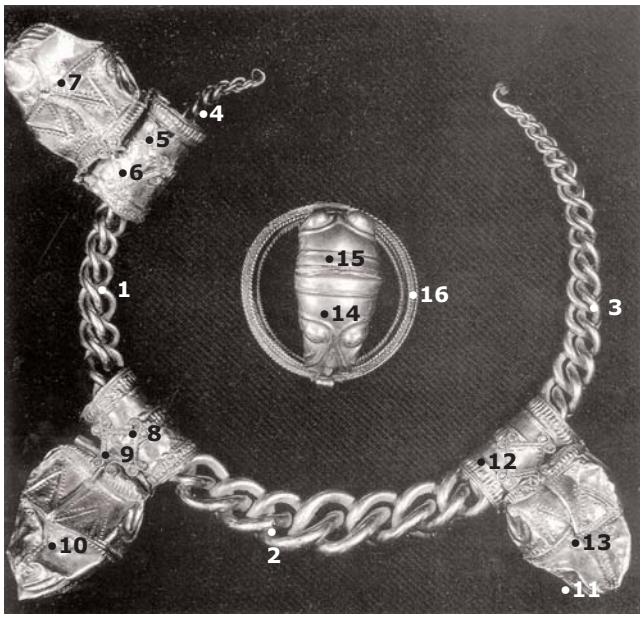


Fig. 1. Componentes del Tesoro de Cheste con indicación de los puntos analizados mediante EDXRF.

bres de sección circular y grosor decreciente hacia los extremos rematados en ganchos. El trenzado repite el estilo de los torques de plata, representativos de la cultura ibérica y de la región de Andalucía oriental (De la Bandera, 1989).

Los colgantes están formados por dos cuerpos. Un estuche laminar hueco de perfil troncocónico, en el que se modela una cabeza de serpiente mediante repujado y cincelado, cerrado en la base por otra lámina; y un cilindro de suspensión también decorado con tres bandas de líneas trasversales. Ambas partes van unidas por soldadura y por una lámina romboidal, soldada sobre ellas en la línea media, por el anverso, con los bordes marcados por hilos. El largo total de los colgantes está entre 4.6 y 5.0 cm.

La fíbula es del tipo llamado anular hispano, muy abundantes en bronce y raras en oro. Se conserva en buen estado de conservación a falta de la aguja. El aro, o cuerpo, está formado por un conjunto de siete hilos trefilados, sobre el que se desarrolla, como puente, una lámina modelada con dos cabezas contrapuestas. En la zona media entre las cabezas se eleva otra lámina formando doble cresta**,** y en la zona de las fauces se aprecian las anillitas y la lámina donde insertaba la aguja. La decoración del puente con cabeza, zoomorfa o antropomorfa (según distintos autores), muestra un estilo de tradición celta adaptado a una fíbula ibérica (Nicolini, 1990).

MATERIAL Y MÉTODOS

ANÁLISIS EDXRF

El análisis se ha realizado "in situ" en el Museo de Historia de Valencia donde se expone el *Tesoro de Cheste.* Para ello se empleó un equipo EDXRF portátil (Ferrero et al., 1999) compuesto por un tubo de rayos X EIS S.r.l. operando a un potencial de 35kV con una intensidad de corriente de 0.02mA, que proporciona un flujo continuo de rayos X procedentes de un ánodo de paladio y colimados a su salida mediante un colimador de aluminio de 5 mm de diámetro que limita la zona de análisis (**Fig. 2**). Los rayos X característicos de la muestra, incidentes en el detector de Si-PIN (AMPTEK XR – 100 CR), son amplificados y codificados en la tarjeta de adquisición MCA8000A de AMPTEK. Se fijó un tiempo de adquisición de 300 segundos, manteniendo constante la geometría tubo-muestra-detector en cada una de las medidas tomadas. En el proceso de análisis se muestrearon varios puntos a lo largo de cada pieza para detectar posibles variaciones en la composición de la aleación (**Fig. 1**).

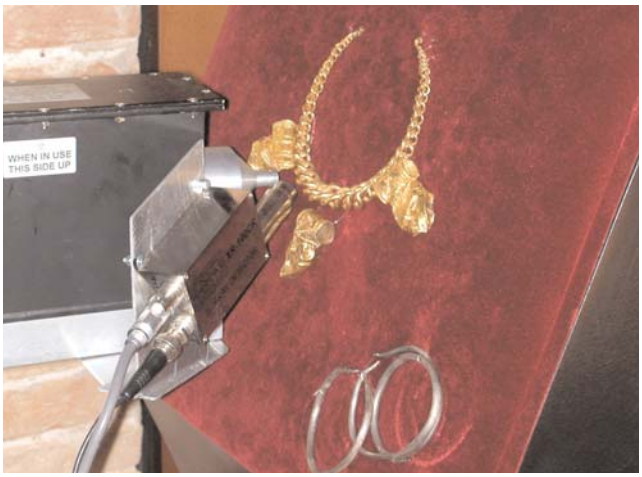


Fig. 2. Espectrómetro portátil EDXRF en la fase de análisis.

Con el fin de cuantificar los porcentajes de oro, plata y cobre presentes en las aleaciones, se prepararon un total de cuatro patrones de aleación conocida recogidos en la **tabla I**. Posteriormente, se analizó mediante EDXRF cada uno de los patrones en las mismas condiciones de tiempo, intensidad, voltaje y geometría con las que se analizaron las piezas.

ANÁLISIS ESEM

Los análisis mediante microscopía electrónica de barrido se realizaron con un microscopio de barrido ambiental PHILIPS XL30 ESEM operando a

Tabla I. Composición de los patrones utilizados

Patrón	Masa de oro (%)	Masa de plata (%)	Masa de cobre (%)
1	95	2.5	2.5
2	92.5	5	2.5
3	87.5	7.5	5
4	85	7.5	7.5

un potencial de 20 kV. A tal efecto, el Tesoro de Cheste se desplazó hasta los laboratorios del Servicios Centrales de Soporte a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia.

ANÁLISIS ARQUEOLÓGICO

Los análisis mediante microscopia electrónica de barrido nos han permitido distinguir algunas características de elaboración y decoración en los colgantes y la fíbula. En los colgantes se detecta que las dos láminas que estructuran su forma (cilindro y cabeza) han sido previamente repujadas por el reverso con buriles y punzones para delinear los rasgos de la cabeza y la decoración del cilindro (**Fig. 3**). Y en la lámina cuadrada, soldada entre las dos partes del colgante, se aprecia que se ha cortado de manera irregular y que el cordón sogueado de su perímetro es una media caña cincelada (**Fig. 4** y **5**).

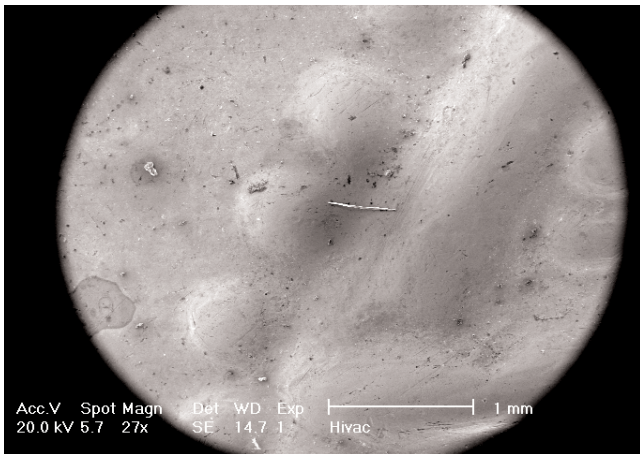


Fig. 3. Detalle del vértice del triángulo de la cabeza.

En cuanto a la fíbula, la técnica de elaboración es igualmente laminar aplicándose el modelado para dar forma a las cabezas de la lámina del puente. Los rasgos anatómicos se han remarcado por diversos grabados. En los arcos de ojos y nariz se ha cincelado un dentado profundo (**Fig. 6**) y finas líneas (**Fig. 7**). Los bordes centrales donde se adosan las cabezas presentan la misma decoración. La técnica de trefilado es la utilizada para la elaboración de los hilos que componen el anillo (**Fig. 8**).

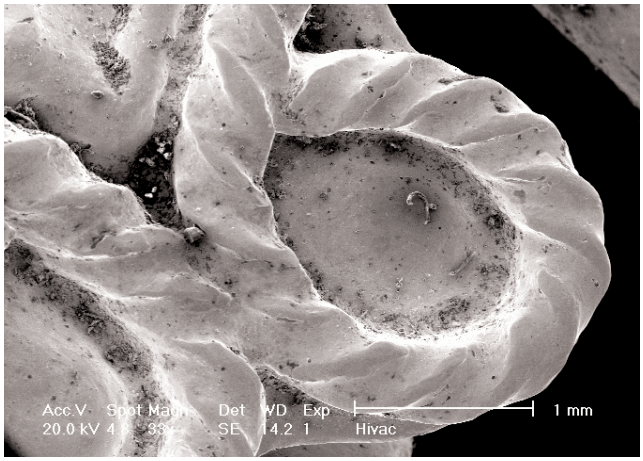


Fig. 4. Cordón del borde de la lámina cuadrada intermedia.

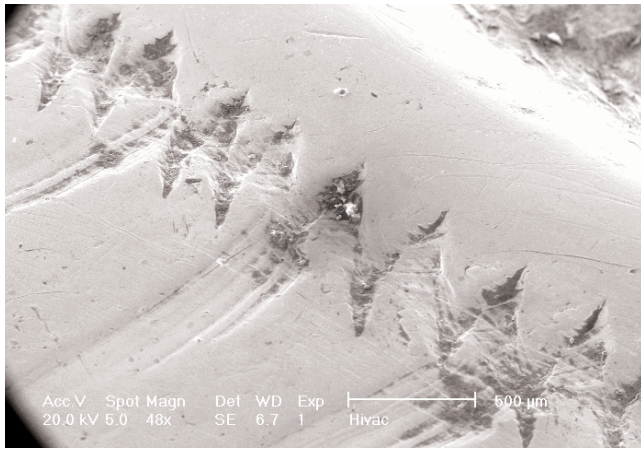


Fig. 6. Grabado en los rebordes de ojos y nariz en las cabezas de la fíbula.

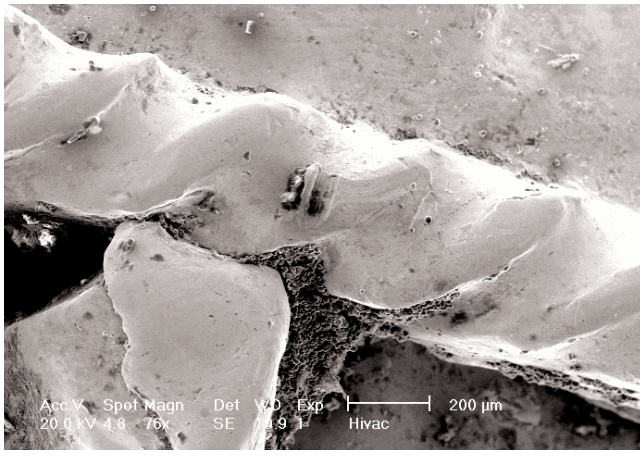


Fig. 5. Detalle de la figura 4.

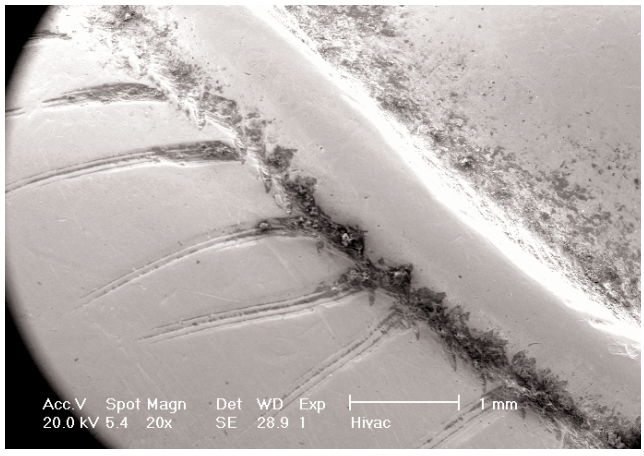


Fig. 7. Detalle del grabado de la figura 6.

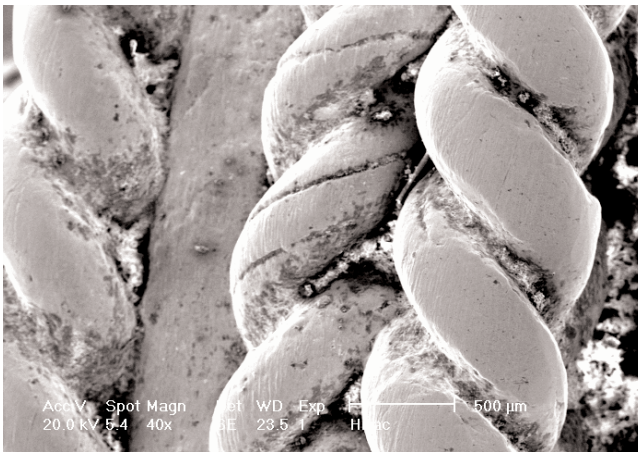


Fig. 8. Hilos del anillo de la fíbula con zonas de unión de la lámina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros EDXRF de los 16 puntos analizados muestran oro, cobre y plata como elementos constituyentes de la aleación. En la **figura 9** aparece a modo de ejemplo uno de los espectros obtenidos en los que se puede ver claramente la presencia predominante de los picos asociados a las líneas $L_{\alpha 1}$ y $L_{\beta 1}$ del oro y de picos de menor intensidad asociados a las líneas K_{α} del cobre y la plata.

La cuantificación se llevo a cabo utilizando el programa WinQXAS (software libre de la IAEA), a partir de los espectros experimentales y los espectros patrón. La cuantificación (% en peso) de las aleaciones en los diferentes puntos analizados se muestra en la **tabla II** y en el diagrama ternario de la **figura 10**.

De los resultados obtenidos se desprende que el torque y los colgantes fueron elaborados haciendo uso de una aleación de oro, plata y cobre con valores comprendidos en torno al 90% de oro, 5% de plata y 5% de cobre (**Tabla II**). Se han detectado singularidades en cuanto a la composición de la aleación en el punto 11 del torques, donde se midió una zona de soldadura (**Tabla II**). Hemos de señalar que no se ha podido acceder a otros puntos de soldadura diferentes al señalado anteriormente debido, por una parte a dificultades asociadas a sus disposiciones geométricas y por otra a un tamaño excesivo del haz comparado con la zona de soldadura que nos impedía acotar con precisión el punto de análisis. Los puntos 14, 15 y 16 que corresponden a la fíbula, presentan un aumento de la ley de la plata

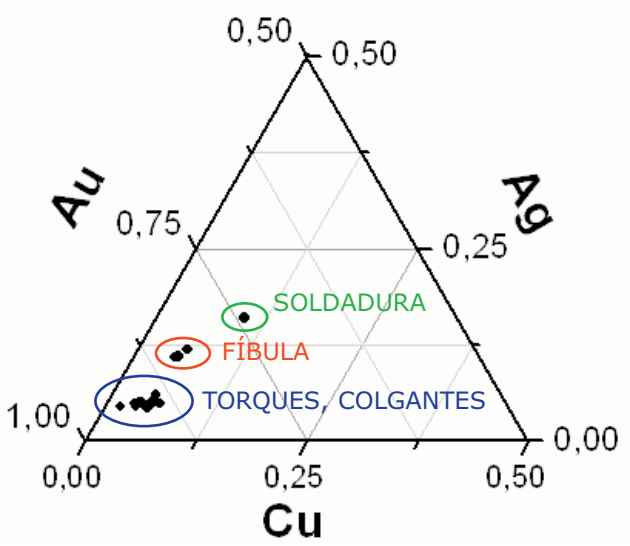


Fig. 10. Diagrama ternario de los constituyentes de la aleación del Tesoro de Cheste.

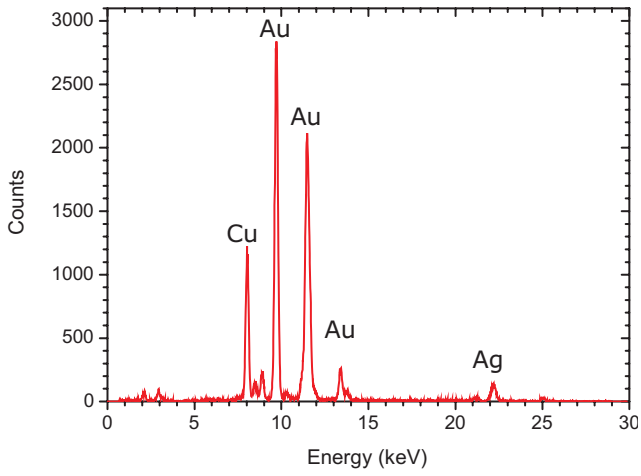


Fig. 9. Espectro EDXRF característico de la aleación Au-Cu-Ag del Tesoro de Cheste.

(11% en peso) y una disminución de la del oro (84% en peso) en comparación con las aleaciones del torques y los colgantes.

En relación con otras producciones de orfebrería de la Península Ibérica, se observa una proximidad con la producción tartésica-turdetana más tardía, con aleaciones de alto porcentaje en plata y cobre, según la pieza a elaborar. Al igual que en esas producciones, en las joyas de Cheste, se utilizaron distintas matrices sin duda por razones de elaboración y uso de las distintas piezas. Así encontramos una matriz más rica en plata y cobre para la fíbula y el torque, posiblemente para obtener, por funcionalidad, una lámina con más dureza (**Tabla II**). También en estas piezas se aplican las mismas técnicas de decoración de repujados, cincelados y grabados característicos de aquellas (De la Bandera et al., 2003). Todo ello puede deberse a un rasgo tecnológico del periodo y que se modifica por la tradición local (artesano o taller) de las distintas comunidades en el modo de elaborar el metal, las formas y el estilo. Por otra parte,

Tabla II. Composición (% en peso) de la aleación en cada uno de los puntos analizados

PUNTO	PIEZA	Cu (%)	Ag (%)	Au (%)
Cheste01	TORQUE	6 ± 1	5 ± 1	89 ± 4
Cheste02	TORQUE	5 ± 1	6 ± 1	89 ± 4
Cheste03	TORQUE	6 ± 1	5 ± 1	90 ± 4
Cheste04	TORQUE	5 ± 1	5 ± 1	89 ± 4
Cheste05	CILINDRO COLGANTE A	3,9 ± 0,6	5 ± 1	91 ± 4
Cheste06	CILINDRO COLGANTE A	1,8 ± 0,3	4,5 ± 0,8	94 ± 5
Cheste07	CUERPO COLGANTE A	3,7 ± 0,6	5 ± 1	91 ± 4
Cheste08	CUADRADO COLGANTE B	4,7 ± 0,8	4,5 ± 0,8	91 ± 4
Cheste09	CILINDRO COLGANTE B	4,9 ± 0,8	4,4 ± 0,8	91 ± 4
Cheste10	CUERPO COLGANTE B	5 ± 1	4,8 ± 1,1	90 ± 4
Cheste11	SOLDADURA COLGANTE C	10 ± 2	16 ± 3	74 ± 4
Cheste12	CILINDRO COLGANTE C	3,1 ± 0,5	5 ± 1	92 ± 5
Cheste13	CUERPO COLGANTE C	3,5 ± 10,6	4,6 ± 0,8	92 ± 5
Cheste14	CUERPO FIBULA	5,1± 0,8	11 ± 2	84 ± 4
Cheste15	CUERPO FIBULA	4,8± 0,8	11 ± 2	85 ± 4
Cheste16	AROFIBULA	5,7± 0,9	12 ± 2	83 ± 4

y a la vista de los resultados, podemos afirmar que las aleaciones del Tesoro de Cheste también concuerdan con las aleaciones de las producciones ibéricas del levante peninsular (Montero, 1991).

En una aproximación a la caracterización del oro y de su origen, poco podemos aportar a la clasificación hecha por Kalb y Hartman (Kalb y Hartmann, 1969). Según los análisis realizados por Hartmann el oro de Cheste pertenece al grupo de los oros con platino (Hartmann, 1982; tipo U), el cual identificó en otras piezas pertenecientes a la cultura ibérica (siglos IV-III a.C.) del Levante y Sudeste peninsular (Javea, La Bastida, La Albufereta, Villaricos...) y también en algunas muestras tomadas (poco representativas en número) en piezas procedentes del Suroeste peninsular, como del tesoro de Carambolo y Evora (siglos VII-VI a.C.). Como este tipo de oro no lo detectó en producciones peninsulares antes que se produjeran los contactos e influencias con Europa Central y Occidental, donde es escaso en la producción, y de la llegada de influencias orientales, propone la hipótesis de su procedencia extranjera, concretamente del Mediterráneo Oriental, sobre todo por el estilo de influencia oriental de algunas de aquellas piezas en la producción de estilo orientalizante como las de Carambolo, Evora, Javea o Cádiz. En la actualidad el volumen de piezas de oro conocidas se ha incrementado y nuevos análisis y estudios se vienen desarrollado en otros conjuntos de joyas con objetivos mas complejos, para interpretar determinados aspectos técnicos, socio-económico y religiosos (Perea, 1991). Creemos que para una caracterización de la orfebrería de la cultura ibérica, es necesario completar una información metalográfica de toda la producción, por pieza individualizada, y en relación a su estructura y estilo para formar grupos que nos lleven a detectar fases y talleres (De la Bandera et al., 2003).

CONCLUSIONES

Los análisis realizados han permitido la caracterización de un torque, tres colgantes y una fíbula del Tesoro de Cheste en base a su caracterización elemental y su estilo decorativo. La aleación del oro del torque y de los tres colgantes se sitúa en torno al 90% de Au, 5% de Ag y 5% de Cu (% en peso), mientras que la fíbula presenta un 85% de Au, 11% de Ag y 4% de Cu mostrando, con respecto al torque y colgantes, un aumento de la ley de la plata en detrimento del oro, posiblemente debido a conseguir una mayor resistencia por su carácter funcional. El único punto de soldadura al que se ha podido tener acceso (situado entre el cilindro y el cuerpo de uno de los colgantes) indica la utilización de una aleación mas rica en cobre y plata (10% Cu y 16% Ag) que la del resto de elementos. Las aleaciones de oro del Tesoro de Cheste son comparables a otras aleaciones de orfebrería prerromana del levante peninsular.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Museo de Historia de Valencia las facilidades prestadas para la realización de las medidas. Este trabajo se ha realizado con el soporte económico de la Generalitat Valenciana Proyecto Ref. GRUPOS03/192 y del Ministerio de Educación y Ciencia, Proyecto Ref. BHA2003-05800 y BHA 2002-03447.

BIBLIOGRAFÍA

DE LA BANDERA, M.L. 1989. "Estudio crítico de los torques ibérico", *Habis* 18-19 (1987-1988), pp.531-565. Revista de la Universidad de Sevilla.

DE LA BANDERA, M.L., GÓMEZ TUBIO, B.M., ONTALBA SALAMANCA, M.A., RESPALDIZA, M.A., FERNÁNDEZ GÓMEZ, F. 2003. "Estudio preliminar de orfebrería tartésica-turdetana del Valle del Guadalquivir". *Avances en arqueometría 2003*, pp. 48-55. Universidad de Cádiz.

FERRERO, J.L., ROLDÁN, C., NAVARRO, E., ARDID, M., MARZAL, M., ALMIRANTE, J., NIEVA, P., VERGARA, J. y MATA, C. 1999. "Applications of the X-ray fluorescence analysis to the cultural parimony of the Comunidad Valenciana (Spain): painting, metal and paper". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 240, No 2, pp. 523-528.

HARTMANN, A. 1982. *Prähistorische Goldfunde aus Europa II.* Studien zu den Anfängen der Metallurgie, Band 5. Berlin.

KALB, P. y HARTMANN, A. 1969. "Investigaciones espectroanalíticas sobre hallazgos hispánicos de oro". *Archivo de Prehistoria levantina, XII*, p. 93-98. Valencia.

MONTERO, I. y ROVIRA, S. 1991. "El oro y sus aleaciones en la orfebrería prerromana". *AEspA*, 64, pp.7-21.

NICOLINI, G. 1990. *Techniques des ors antiques. La bijouterie ibèrique du VIIe au IVe s*iècle, pp. 225, 477.

PEREA, A. 1991. *Orfebrería prerromana. Arqueología del oro, 1991*, Madrid.

EXPERIMENTOS DE FUNDICIÓN DE MINERALES DE HIERRO EN LA CIUDAD-ESTADO CELTIBÉRICA DE SEGEDA (MARA, ZARAGOZA)

SMELTING EXPERIMENTS OF IRON ORE IN CIUDAD-ESTADO CELTIBÉRICA DE SEGEDA (MARA, ZARAGOZA)

S. Rovira[1] & F. Burillo[2]
1. Museo Arqueológico Nacional / Univ. Autónoma de Madrid.
2. Universidad de Zaragoza.

RESUMEN

Con el fin de efectuar una aproximación a la tecnología siderúrgica prehistórica, se exponen en este trabajo los resultados de tres experimentos de fundición de mineral de hierro (hematites) en dos hornos de pozo de escoria de diferentes dimensiones. Tras el análisis de laboratorio de los productos obtenidos se discuten los diversos parámetros que influyen en el proceso de obtención del metal.

PALABRAS CLAVE: hornos de fundición, hierro, experimentos, escorias, análisis.

ABSTRACT

The aims of this work is to approach to the prehistoric iron technology by means of three smelting experiments of iron ore (hematite) using two slag-pit furnaces of different size. After analysis in the laboratory of the resulting materials, the parameters influencing metal obtaining are discussed.

KEYWORDS: smelting furnaces, iron, experiments, slags, analysis.

INTRODUCCIÓN

La importancia política y económica de la ciudad-estado de Segeda, situada en el corazón de la Celtiberia en el actual término municipal de Mara (Zaragoza), venía avalada por sus menciones en los textos latinos de la época. De su carácter beligerante se habló acaloradamente en el senado romano hasta el punto que Roma le declaró la guerra sin cuartel en el año 154 aC. A Segeda le cupo el honor de haber propiciado el cambio del inicio del año oficial, que en el cómputo romano eran los idus de marzo, fecha en la tenían lugar los nombramientos en el senado de los cargos públicos más importantes, al primero de enero para de ese modo poder poner en marcha con el tiempo suficiente la compleja operación militar romana de conquista de la Celtiberia.

Las excavaciones que desde hace varios años se vienen efectuando en las ruinas de Segeda, financiadas a través de la Fundación Segeda, y que engloba, entre otros el proyecto I+D+I BHA2001-2439, *Procesos sociales y económicos en la formación y desarrollo de la ciudad estado de Segeda* dirigido por uno de nosotros (F.B.), están confirmando con las evidencias arqueológicas los datos de las fuentes y, en particular, por lo que se refiere a temas relacionados con la economía, en el sector de la ciudad en el que se instalaron los Titos se puso al descubierto un área artesanal vinculada a la producción y trabajo del hierro, en la que se identificaron los restos de la estructura de un horno para la obtención de dicho metal, cuyo estudio arqueometalúrgico se dio a conocer no hace mucho (Rovira y Burillo, 2003).

El mencionado, horno (**Fig. 1**), clasificado como "de pozo de escoria", con paralelos en Britania, Galia y otras regiones centroeuropeas, resultaba una novedad en la Península Ibérica, donde la literatura arqueológica había generado cierto estado de confusión que recientemente y a luz de este hallazgo se intentó clarificar (Rovira, 2004). Convenía efectuar experimentos con estructuras similares a la hallada en contexto arqueológico para comprobar no sólo su eficacia funcional sino para conocer con más detalle cuestiones tales como el rendimiento, el consumo de combustible y, en general, aquellos parámetros que pudieran ser útiles para elaborar en el futuro modelos tecnológicos y económicos aplicables a una mejor evaluación de la siderurgia celtibérica.



Fig. 1. Pozo de escoria y arranque del cuerpo del horno siderúrgico de Segeda I.

La experimentación para la obtención de hierro cuenta ya con algunas experiencias positivas. Por citar alguna, además realizada con hornos de pozo de escoria de un tamaño similar al hallado en Segeda, valga como ejemplo la efectuada por Nosek (1985).

EL EXPERIMENTO Nº 1 DE SEGEDA

EL HORNO

Para este experimento se construyó en agosto de 2004 un horno a nivel del suelo con las siguientes características morfológicas:

- Diámetro interior unos 65 cm.
- Profundidad del pozo de escoria (desde el nivel del suelo), unos 35 cm.

En su construcción se emplearon cantos rodados y otras piedras del tamaño adecuado, cogidas con barro amasado con la arcilla propia del terreno. En la base se dejaron dos aberturas por las que poder introducir en su momento toberas cilíndricas de unos 8 cm de diámetro exterior y 3 cm de diámetro interior. Tras la construcción el horno presentaba el aspecto mostrado en la **figura 2**.



Fig. 2. Estructura del horno utilizado en el experimento nº 1.

EL MINERAL

El mineral procesado fue extraído de una mina a cielo abierto situada en la localidad de Codos, a unos 12 km en línea recta de Segeda, en cuyo frente abandonado se puede recoger hematites de muy buena calidad (**Fig. 3**). Antes de cargarlo en el horno fue machacado con martillos hasta fragmentos de unos 2 cm como tamaño máximo.



Fig. 3. Frente de arranque de mineral de hierro en la mina abandonada de Codos.

LA OPERACIÓN DE FUNDICIÓN Y RESULTADOS

Tras un proceso de caldeo del horno con leña a la que se iba añadiendo carbón, de aproximadamente una hora, el pozo estaba repleto de brasas hasta el nivel de las toberas. Dichas toberas, alimentadas por fuelles independientes de accionamiento manual, sobresalían de la pared del horno 2 o 3 cm. Tras el caldeo se inició el proceso de carga, con capas alternadas de mineral (de unos 2 cm de espesor) y carbón, hasta llenar el cuerpo cilíndrico del horno con unos 10 kg de mineral y unos 30 kg de carbón.



Fig. 4. Material escoriáceo obtenido en el experimento nº 1.

La operación de reducción duró unas 8 horas, tras las cuales se retiraron las toberas y se dejó enfriar el horno hasta la mañana siguiente. Al vaciar el horno observamos la formación de una

gran masa de material escoriáceo situada aproximadamente en el centro del horno, al nivel de las toberas, y otras pequeñas porciones diseminadas entre las cenizas (**Fig. 4**).

ANÁLISIS DE MATERIALES DEL EXPERIMENTO Nº 1

Para la observación y análisis en el microscopio electrónico de barrido se han extraído muestras de la gran masa de material escoriáceo compacto, de una masa nodular pequeña de escoria, de una pella de material con la superficie vidriada y del mineral original. Tras la preparación pertinente en tacos de resina y metalizado con oro, el análisis de la composición de las distintas fases en la microsonda del MEB ha arrojado los resultados de la **tabla I**.

El mineral es hematites masivo con vetillas de hematites especular (**Fig. 5**), con un contenido del 86,8% de FeO (análisis SEGEX-1-2/1 en tab. I). La ganga, generalmente dispersa, está formada por sílice y/o feldespato.

Las muestras SEGEX-1-3 y 1-4 se tomaron en dos zonas distintas de la gran masa de escoria. Como puede verse en la **tabla I**, la composición de sus fases minerales es prácticamente la misma: fayalita y dos clases de vidrio de relleno poco abundante, situadas en los intersticios de un campo en el que predomina la wustita poco alterada térmicamente (**Fig. 6**).

La muestra SEGEX-1-5 es de una escoria de aspecto nodular aunque de forma al irregular, de unos 5 cm de desarrollo máximo. Estructural-

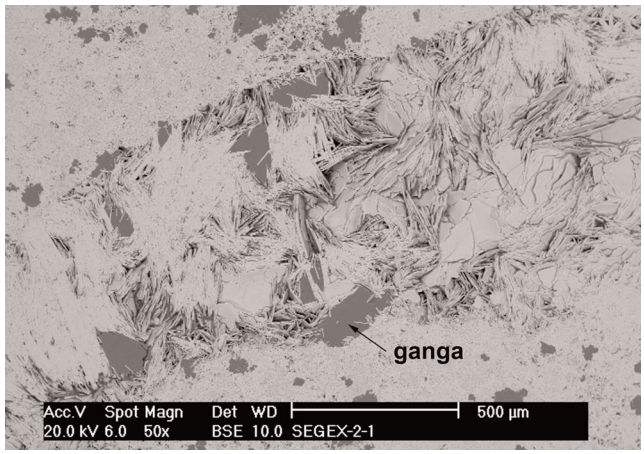


Fig. 5. Muestra de mineral de hierro utilizada en los experimentos de fundición. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

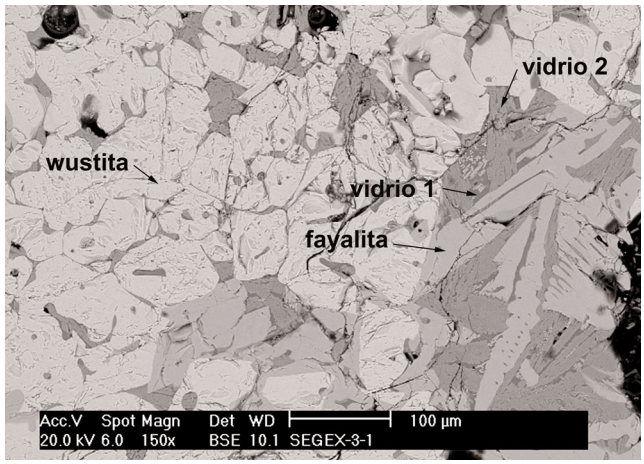


Fig. 6. Muestra SEGEX-1-3 de material escoriáceo del experimento nº 1. Imagen SEM, electrones retrodispersados. Véanse los análisis en la tabla I.

Tabla I. Análisis SEM-EDX de fases en materiales del experimento 1 (% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O	SiO_2	P_2O_5	Na_2	K_2O	TiO_2	CaO	FeO
Barro vidriado:										
SEGEX-1-	Cristales aciculares	0	27,5	58,5	0	7,03	0,42	0	6,62	0
SEGEX-1-	Cristales aciculares	3,81	21,8	57,5	0	4,17	2,17	0,97	0	9,61
SEGEX-1-	Análisis global	2,18	21,1	62,0	0	4,69	1,68	0,78	2,67	4,85
Mineral de hierro:										
SEGEX-1-	Análisis global	0	4,54	8,68	0	0	0	0	0	86,8
Escoria:										
SEGEX-1-	Vidrio de relleno 1	0	4,74	60,2	1,72	0	6,45	0	2,83	24,0
SEGEX-1-	Vidrio de relleno 2	0	2,3	51,8	0	0	1,23	0	14,4	30,3
SEGEX-1-	Fayalita	0	3,37	18,5	0	0	0,59	0	2,19	75,4
SEGEX-1-	Vidrio de relleno 1	0	4,85	68,8	0	0	7,67	0	2,27	16,5
SEGEX-1-	Vidrio de relleno 2	0	4,81	49,9	0	0	0,63	0	14,5	30,1
SEGEX-1-	Fayalita	0	3,19	31,4	0	0	0	0	0,95	64,5
SEGEX-1-	Análisis global	0	3,29	13,8	0	0	0	0	1,4	81,5
SEGEX-1-	Matriz fayalita	0,72	3,88	32,0	0	0	0	0	1,12	62,3
SEGEX-1-	Wustita	0	0	0	0	0	0	0	0	100
SEGEX-1-	Análisis global	0	5,86	22,2	0	0	0	0	2,51	68,9

mente es distinta de las dos anteriores. En ella predomina un campo fayalítico, aunque con abundante wustita, globular en la mayoría de los casos pero también se aprecian algunas formaciones de wustita dendrítica. Es una escoria más madura que las dos anteriores (**Fig. 7**).

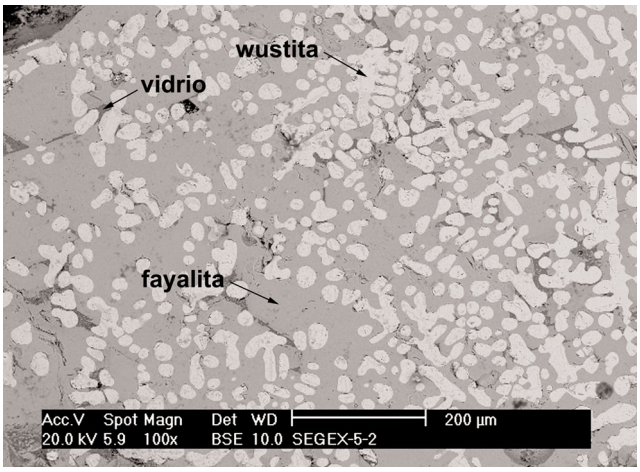


Fig. 7. Muestra SEGEX-1-5 de material escoriáceo del experimento nº 1. Imagen SEM, electrones retrodispersados. Véanse los análisis en la Tabla I.

Todas estas escorias son fuertemente atraídas por el imán, lo que indica que aunque hemos hablado de wustita, en realidad hay también magnetita.

Finalmente la pella de material vidriado (análisis SEGEX-1-1 en **Tabla I**) es barro, quizás desprendido de la pared de horno, que ha sufrido una severa afectación térmica que ha provocado la transformación en un vidrio alumino-silicatado en el que se aprecian cristalizaciones de dos tipos distintos derivadas de sus diferentes contenidos en calcio y hierro, principalmente.

COMENTARIO AL EXPERIMENTO 1

Este experimento fracasó en su propósito de conseguir hierro metálico. Los materiales analizados permiten deducir las razones.

En primer lugar, la composición del bloque grande de escoria indica un gradiente térmico bajo en exceso. Efectivamente, los cristales de óxido de hierro (wustita-magnetita) muestran cierto grado de apelmazamiento más mecánico que termodinámico y en ningún momento se observan los perfiles redondeados propios de haber superado los 1.200ºC. Esta masa, formada en la parte central del horno, estuvo a una temperatura que probablemente no llegó a superar los 1.150ºC, como veremos. En algunas regiones del horno las condiciones de fugacidad de oxígeno que marcan un ambiente reductor fueron las adecuadas para que la sílice presente en la ganga reaccionara totalmente con el óxido de hierro para formar fayalita, lo cual proporciona una indicación termométrica en la banda de los 1.100-1.150ºC, temperatura a la que la fayalita fluidifica y forma la matriz de la escoria. En otras regiones, en cambio, no se dieron estas circunstancias y el ambiente resultó oxidante, favoreciendo la transformación del Fe^{+2} en Fe^{+3}, razón por la que la escoria es fuertemente atraída por el imán. En otras palabras, el ambiente en el horno no era el adecuado para la reducción y la temperatura de trabajo excesivamente baja.

La escoria más madura indica que se formó a una temperatura algo superior a los 1.200ºC ya que aunque la wustita funde a 1.369ºC, a temperaturas más bajas comienzan a manifestarse estructuras dendríticas como las de la **figura 7**, lo cual indica que alguna región de la cámara del horno alcanzó esa temperatura el tiempo suficiente para que se formara la escoria. Dicha temperatura sólo pudo obtenerse cerca de la salida de aire de las toberas, que es donde la combustión del carbón es más viva y el color amarillo blanquecino de las brasas indicaba temperaturas del orden de 1.200ºC.

La conclusión que se extrae es que las dimensiones del horno eran demasiado grandes y la distancia entre las toberas excesiva para el flujo de aire que proporcionaban los dos fuelles. A la vista de estos resultados se puede establecer que la distancia entre toberas debe ser de entorno a 30 cm y el diámetro del horno de no más de 40-50 cm, dimensiones que coinciden con las de los restos arqueológicos del horno celtibérico de Segeda.

LOS EXPERIMENTOS 2 Y 3

EL HORNO

A mediados de septiembre de 2005 se efectuaron otros dos experimentos de fundición de minerales de hierro en Segeda, tras construir una nueva estructura de horno más apropiada (**Fig. 8**). Sus características fueron las siguientes:

- Unos 40 cm de diámetro interior, con pozo de unos 30 cm de profundidad desde el nivel del suelo.
- Unos 70 cm de altura, con dos aberturas enfrentadas, a nivel del suelo, para introducir las toberas.

Los materiales empleados en su construcción fueron del mismo tipo que los usados en el experimento anterior.

EL MINERAL

En el experimento nº 2 se utilizó el material procesado en el experimento nº 1, tras ser machacado en porciones de hasta un centímetro

de tamaño. En el experimento nº 3 se usó mineral fresco de la mina, triturado hasta porciones de unos tres o cuatro milímetros.



Fig. 8. Estructura del horno utilizado en los experimentos 2 y 3. Obsérvese la disposición de los fuelles y las toberas.

EL PROCESO DE REDUCCIÓN

La forma general de operación y los tiempos fueron similares a los del primer experimento, aunque con cantidades diferentes de mineral, que en el nº 2 fue de unos 5 kg y en el nº 3 de unos 4 kg, mezclado con un 1 kg de arena silícica de río.

Al final de las operaciones se obtuvieron sendas masas de material escoriáceo formadas a la altura de las toberas. En el experimento en el que se había añadido sílice como fundente se formaron algunos chorretones de escoria de formas caprichosas.

ANÁLISIS DE LOS MATERIALES DE LOS EXPERIMENTOS 2 Y 3

Varias de las muestras tomadas en distintas partes de las masas de material formado tras el procesamiento en el horno son similares a las del experimento nº 1 (**Figs. 6** y **7**). También las composiciones presentan pocas diferencias, como puede verse en los resultados de la **tabla II**. Pero, ahora sí, en algunas regiones del material se ha formado hierro metálico, como muestra la **figura 9**. Efectivamente, tras machacar en frío la escoria se obtuvieron numerosas chapitas y filamentos de hierro, más abundantes en el experimento nº 3.

Así, pues, aunque no se consiguió hierro en una cantidad rentable, es evidente que estuvimos muy cerca de conseguirlo.

Tabla II. Análisis SEM-EDX de fases en escorias de los experimentos 2 y 3 (% en peso, como óxidos)

ANALISIS	FASE	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	TiO_2	CaO	FeO
SEGEX-2-	Vidrio de relleno	0	10,2	44,1	0	18,4	0	1,89	22,6
SEGEX-2-	Fayalita	0	0	33,8	0	0	0	6,95	59,3
SEGEX-2-	Wustita	0	0	0	0	0	0	0	100
SEGEX-2-	Análisis global	0	2,68	21,3	0	2,17	0	3,32	70,5
SEGEX-2-	Fayalita	0	0	32,8	0	0	0	2,26	64,9
SEGEX-2-	Vidrio de relleno	0	4,79	45,4	0	15,1	0	4,00	27,9
SEGEX-2-	Fayalita	0	0	33,2	0	0	0	4,20	62,6
SEGEX-2-	Wustita	0	0	0	0	0	0	0	100
SEGEX-2-	Análisis global	0	0	26,3	0	2,02	0	4,82	66,8
SEGEX-2-	Silicato	0	0	50,4	0	0	0	14,2	35,4
SEGEX-3-	Vidrio de relleno	0	5,60	50,0	0	2,55	0	13,7	28,1
SEGEX-3-	Fayalita	0	0	32,9	0	0	0	1,11	66,0
SEGEX-3-	Análisis global	0	3,35	33,5	0	1,39	0	3,81	57,9
SEGEX-3-	Vidrio de relleno	0	12,69	50,9	0	17,5	0	0,79	16,7
SEGEX-3-	Fayalita	0	0	34,1	0	0	0	15,4	50,5
SEGEX-3-	Análisis global	0	2,75	24,1	0	1,59	0	3,62	68,0
SEGEX-3-	Vidrio de relleno	0	2,18	42,2	5,74	9,28	1,87	8,16	24,8
SEGEX-3-	Fayalita	0	0,95	32,8	0	0	0	12,5	53,8
SEGEX-3-	Vidrio de relleno	0	11,2	42,4	0	7,94	0	5,81	32,7
SEGEX-3-	Fayalita	0	0	34,3	0	0	0	8,04	57,7
SEGEX-3-	Análisis global	0	2,47	22,8	0	1,11	0	3,11	70,5
SEGEX-3-	Vidrio de relleno	0	9,33	50,4	0	18,4	0	1,13	19,0
SEGEX-3-	Fayalita	0	0	34,5	0	0	0	15,2	50,4
SEGEX-3-	Análisis global	0	3,61	27,8	0	2,36	0	6,05	60,2

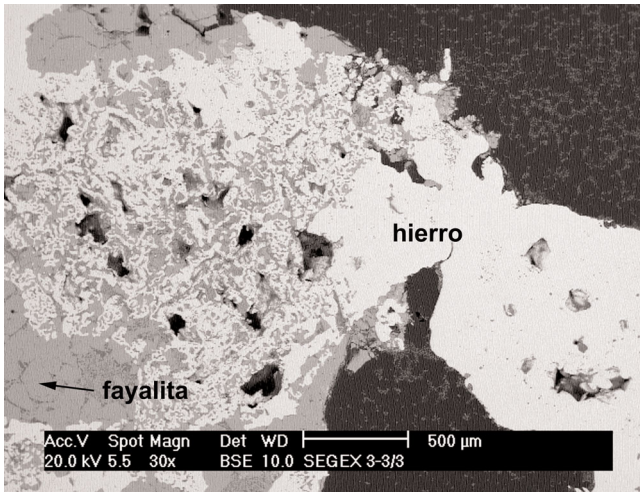


Fig. 9. Muestra SEGEX-3-3 de material escoriáceo del experimento nº 3. Obsérvese la formación de hierro metálico. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

DISCUSIÓN FINAL

Los productos de la operación de los hornos experimentales de Segeda son muy parecidos, pero presentan ciertas diferencias que conviene valorar. Su presentación en el diagrama ternario CaO-SiO_2-FeO (**Fig. 10**) muestra en todos los casos que las composiciones globales son pobres en sílice y calcio, como corresponde a la reducción directa de un mineral con apenas un 10% de ganga. Sólo un par de muestras del experimento nº 3, en el que se añadió un fundente silicadado, se acercan a la región del olivino (fayalita) y podrían ser consideradas escorias fayalíticas. En las demás predomina el componente wustítico. Ello hace que las temperaturas de fluidificación de la masa se encuentre entre los 1.200 y los 1.300º C y, como consecuencia de esa elevada temperatura, son materiales con pocas posibilidades de fluidificar y separarse como escoria independiente.

Resulta de gran interés comprobar que las escorias arqueológicas analizadas por Rovira y Burillo (2003) contienen más wustita, si cabe, que las experimentales (véase la **Fig. 10**). Se puede deducir, pues, que conseguir una buena escoria fayalítica no fue un problema que se plantearan y trataran de solucionar los metalúrgicos de Segeda. Probablemente la metalurgia de obtención de hierro en la Celtiberia estaba basada en la reducción directa de minerales de alta ley y la poca ganga, un silicato, reaccionaba con el óxido de hierro para dar la fayalita presente en la escoria. Obsérvese que el experimento en el que se ha añadido fundente silicatado, el nº 3, ha producido escoria de mejor calidad según el concepto actual del término, pero es la escoria que más se aleja de la evidencia arqueológica.

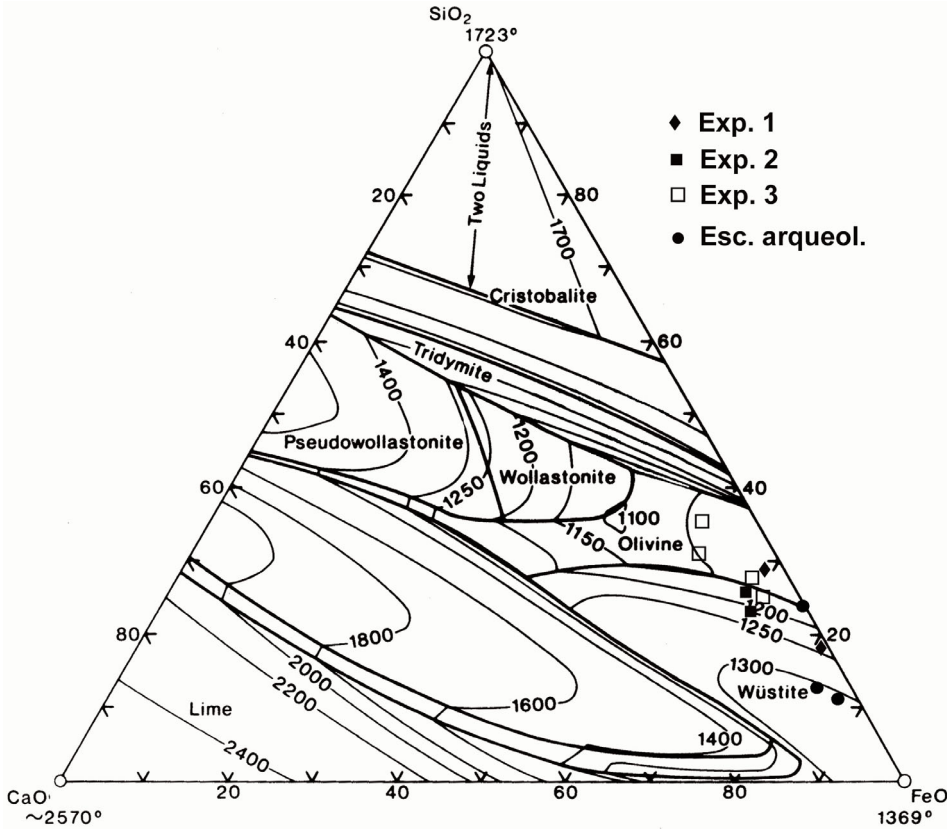


Fig. 10. Diagrama de equilibrio CaO-SiO_2-FeO mostrando la posición de las composiciones globales de las escorias experimentales y arqueológicas.

¿Por qué no se obtuvo más hierro en los experimentos 2 y 3? Sin duda porque el tiempo para que se completara la reducción fue demasiado corto. La reacción se inició y comenzó a formarse hierro metálico pero no se mantuvo el horno en las condiciones adecuadas el tiempo suficiente. Si revisamos los datos de Nosek (1985) observamos que sus experimentos más fructíferos, realizados en hornos muy similares al empleado por nosotros en los dos últimos experimentos, requirieron 12 horas de precaldeo con leña y otras 12 horas para la reducción propiamente dicha. Acortar ese tiempo significaría disponer de un flujo de aire mucho mayor que el utilizado aquí y, correlativamente, quemar mucho más carbón, como se documenta en el experimento de Crew (2004) imitando la tecnología medieval.

Los tres experimentos realizados en Segeda con minerales de hierro del entorno segedense nos han permitido avanzar en el conocimiento de las características de los hornos siderúrgicos primitivos y en la manera de conseguir hierro de forma rentable, allanando el camino de futuras experimentaciones.

AGRADECIMIENTOS

Estos trabajos experimentales no hubieran podido llevarse a cabo sin la colaboración entusiasta de un grupo numeroso de estudiantes: Aarón Alzola, Luis Sánchez, Carlos Merino, Diego Franganillo, Sonia Díez, Ana Sierra, Natalia Ferreira, Javier Muñoz, Carlos Langa, Juan M. Cazalilla, Ana Martínez, Alberto Fraile y Moisés Armenteros.

BIBLIOGRAFÍA

CREW, P. 2004. "Cast iron from a bloomery furnace". HMS News 57 1-2.

NOSEK, E.M. 1985. "The Polish smelting experiments in furnaces with slag pits", pp. 165-178 en P.T. Craddock y M.J. Hughes (eds.), Furnaces and Smelting Technology in Antiquity. British Museum. London.

ROVIRA, S. 2004. "Metalurgia celtibérica", pp. 63-84 en M. Barril y A. Rodero (coord.), Novedades Arqueológicas Celtibéricas. Museo Arqueológico Nacional. Madrid.

ROVIRA, S. y BURILLO, F. 2003. "Iron smelting in the Celtiberian city of Segeda (Zaragoza, Spain)", pp. 459-466 en Proceedings of the International Conference Archaeometallurgy in Europe, Milan, 2003. Associazione Italiana di Metallurgia. Milano.

ESTUDIO DE COMPOSICIÓN MEDIANTE ED-XRF DE MATERIALES METÁLICOS DEL ASENTAMIENTO PROTOHISTÓRICO DE SANT JAUME MAS D'EN SERRÀ (ALCANAR, MONTSIÀ, TARRAGONA)

STUDY OF COMPOSITION BY MEANS OF ED-XRF OF METALLIC MATERIALS OF PROTOHISTORIC ESTABLISHMENT OF SANT JAUME MAS D'EN SERRÀ (ALCANAR, MONTSIÀ, TARRAGONA)

D. Garcia i Rubert[1], F. Gracia Alonso[1], I. Montero Ruiz[2], I. Moreno Martínez[1] & M. Carme Rovira Hortalà[3]
1. GRAP – Universitat de Barcelona.
2. Dpto. Prehistoria, Instituto de Historia – CSIC.
3. Museu d'Arqueologia de Catalunya.

RESUMEN

A lo largo de las nueve campañas de excavación llevadas a cabo durante los últimos años por la Universitat de Barcelona en el asentamiento de Sant Jaume-Mas d'en Serrà (Alcanar, Montsià, Tarragona), una posible residencia aristocrática protohistórica, se ha recuperado un volumen significativo de material metálico. El conjunto está formado por una gran variedad de objetos, fragmentos de lingote y residuos productivos de cobre, bronce, hierro y plomo fechados - a partir de la cerámica fenicia asociada - entre mediados del s. VII ane. y finales del primer tercio del s. VI ane. Su estudio aporta datos de gran interés para conocer la tecnología metalúrgica de las comunidades del nordeste peninsular durante la Primera Edad del Hierro.

Se han realizado análisis de composición a una serie de 40 muestras, efectuados mediante Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X (ED-XRF) en el marco del "Proyecto de Arqueometalurgia de la Península Ibérica".

Los datos obtenidos permiten diferenciar varios grupos de materiales (cobre y plomo puros y combinados en diversas aleaciones). Se detallan las características de cada uno de ellos y se valoran las posibles correlaciones entre composición, funcionalidad y tecnología de producción de los objetos manufacturados, se establece a qué tipos de actividad productiva corresponden los residuos identificados y también se valoran las relaciones entre los restos de producción y los objetos elaborados.

PALABRAS CLAVE: arqueometalurgia, ED-FRX, cobre, bronce, plomo, protohistoria, Cataluña, lingotes, adornos

ABSTRACT

Throughout nine campaigns of excavation carried out during the last years by the University of Barcelona in Sant Jaume-Mas d'en Serrà (Alcanar, Montsià, Tarragona), a possible protohistoric aristocratic residence, have been recovered a significant number of metallic items. The series is formed by a great variety of objects, including ingot fragments and copper, bronze, iron and lead remains. The chronology based on the associated Phoenician ceramics is between second half of the 7th century BC and the end of the first third of the 6th century BC. This study contributes to know the metallurgical technology of the NE communities during the First Iron Age.

Elemental analysis of 40 non-ferric samples using X-ray Fluorescence Spectrometry (ED-XRF) has been conducted within the framework of "Proyecto de Arqueometalurgia de la Península Ibérica".

The results allow differentiating several groups of materials (pure copper and lead, and combined in diverse alloys). The characteristics of each one are detailed and the possible correlations between composition, functionality and technology of production are valued. It establishes to what type of metallurgical activity the remains identified relate and their relationship with the finished objects.

KEYWORDS: Archaeometallurgy, ED-XRF, copper, bronze, lead, Proto-historic, Catalonia, ingots, ornaments

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Sant Jaume-Mas d'en Serrà, se encuentra en el Montsià, la más meridional de las comarcas catalanas, al sur de la desembocadura del río Ebro. Está situado al norte de la desembocadura del río Sénia, en una de las últimas estribaciones del extremo sureste de la sierra del Montsià, en el extremo superior de una cima de pequeña altura (224 m.) pero de fuertes pendientes, encarada hacia el sur. Abarca aproximadamente unos 570 m^2 y aparece delimitado por una muralla de doble paramento. Las defensas se completan con una torre maciza de extremo ovalado y planta de herradura estrecha y alargada.

Los datos disponibles hasta el momento permiten caracterizar el yacimiento como una gran residencia fortificada, fuertemente defendida y con una disposición interna de los ámbitos y de las vías de comunicación ciertamente reticulada. No existe aparentemente un espacio central vacío y, contrariamente, todo apunta a una superficie interior del asentamiento completamente edificada.

Los trabajos de excavación se han centrado hasta ahora en el conocimiento del conjunto de ámbitos situados en el extremo septentrional del asentamiento, denominado Barrio Norte, de los cuales tan solo se han excavado hasta el momento cuatro (A1, A3, A4 y A5). En todos los casos se trata de espacios destinados a funciones de almacenaje y estabulación de animales. El Barrio Norte está vertebrado por una larga y amplia calle (C1), absolutamente lineal y a la cual abren los accesos de todos estos ámbitos.

Aunque todavía conocemos poco de Sant Jaume, podemos afirmar que el yacimiento dispo-

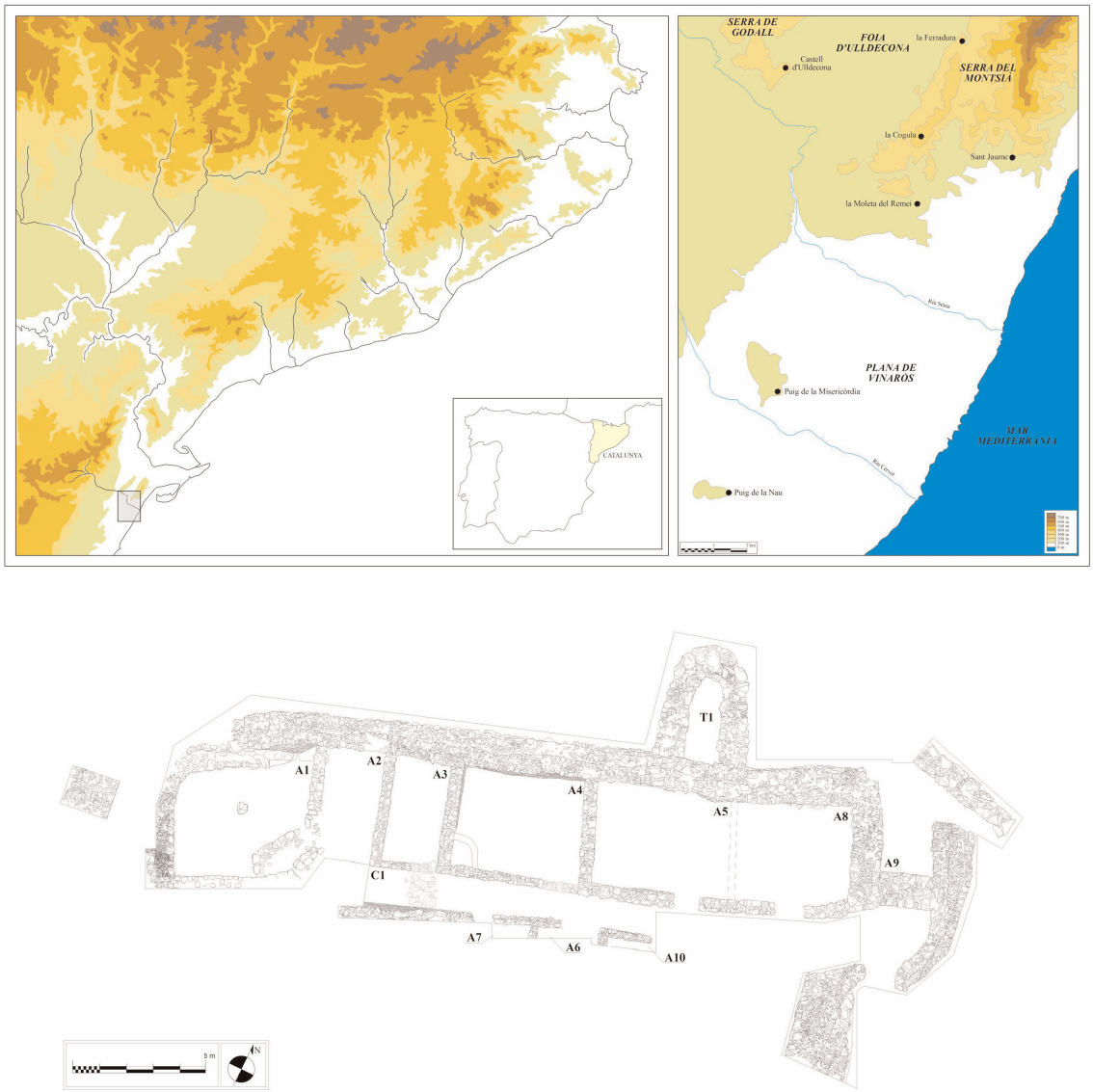


Fig. 1. Localización del yacimiento protohistórico Sant Jaume Mas d'en Serrà – Alcanar (Montsià, Tarragona)

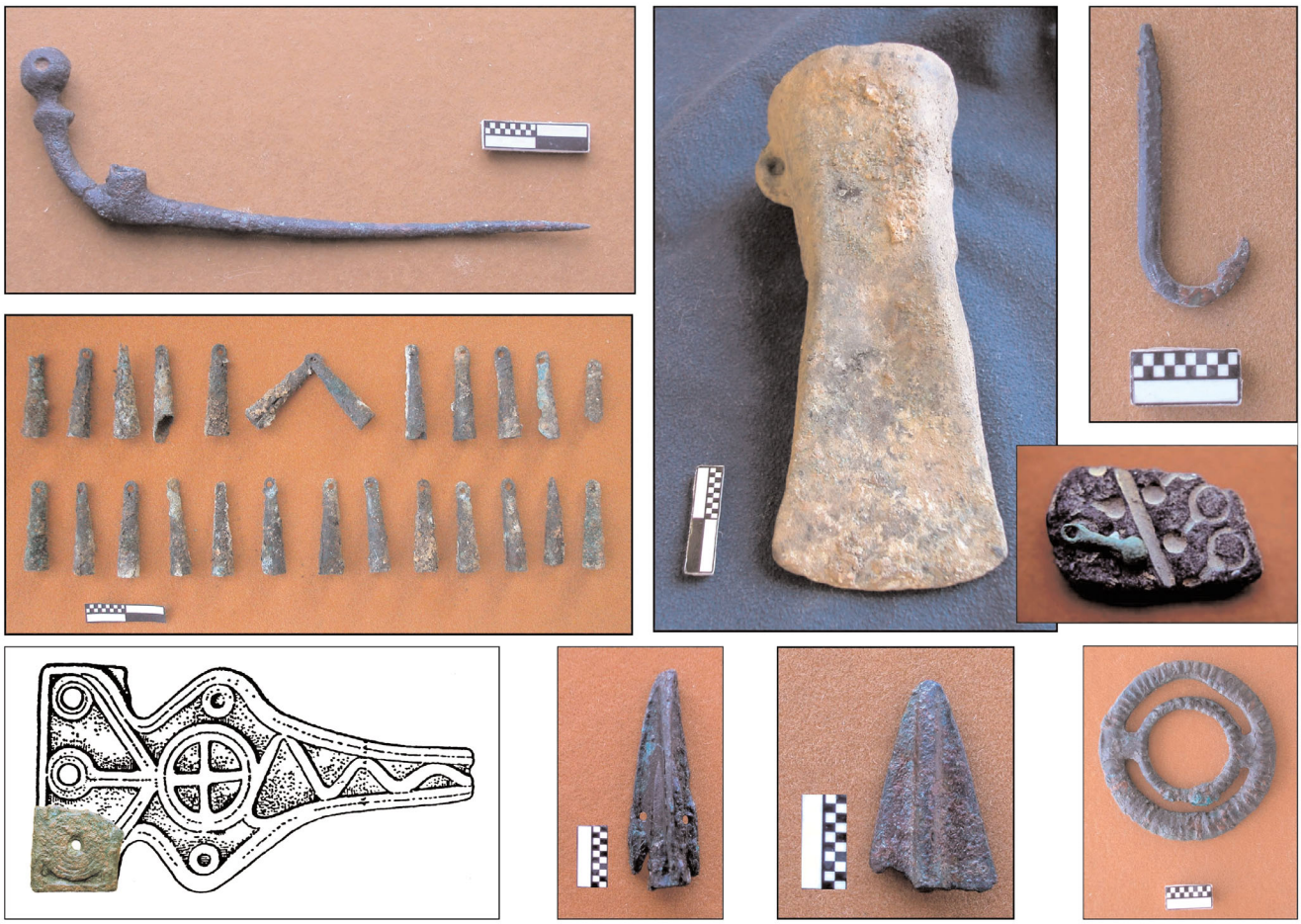


Fig. 2. Selección de piezas de cobre y bronce analizadas.

ne de una única fase de ocupación, correspondiente a un horizonte de la primera edad del Hierro que englobaría al menos la mayor parte de la segunda mitad del siglo VII ane. El conjunto cerámico es muy numeroso, y aunque fragmentados ha sido posible restituir la integridad original de un número muy elevado de vasos. Este conjunto vascular se divide entre una mayoría de piezas indígenas, hechas a mano, y una presencia minoritaria pero significativa de piezas fenicias importadas, todas a torno. El fin de la ocupación del yacimiento se produce como consecuencia de un gravísimo incendio general, aparentemente a principios del siglo VI ane, circunstancia que posiblemente ayuda a entender mejor la gran calidad del registro arqueológico.

OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

El objetivo de este trabajo consiste en caracterizar un conjunto de materiales metálicos no-férricos del yacimiento protohistórico de Sant Jaume Mas d'en Serrà. Se trata de una gran variedad de objetos, (fundamentalmente ornamentales), fragmentos de lingote y residuos productivos de cobre, bronce y plomo fechados entre mediados del s. VII y finales del primer tercio del s. VI (**Fig. 2**).

En total se han efectuado los análisis de composición de una serie de 40 muestras, mediante la técnica no-destructiva de espectrometría por fluorescencia de rayos X (ED-XRF) en el marco del "Proyecto de Arqueometalurgia de la Península Ibérica". Se ha utilizado el espectrómetro del Museo Arqueológico Nacional (Madrid) modelo METOREX X-MET 920MP con un detector de Si (Li) y dotado de una doble fuente de Americio/Cadmio.

La superficie de los objetos han sido limpiada mediante abrasión mecánica para eliminar la patina superficial y acceder al metal. Únicamente algunos objetos por su estado de conservación o fragilidad no han sido limpiados o lo han sido sin alcanzar por completo el metal. Estos van indicados en las correspondientes tablas en la columna de notas.

RESULTADOS

Los análisis realizados permiten diferenciar distintos grupos de materiales a partir de su composición. Por ello abordamos la interpretación de los resultados de manera individualizada para en último término extraer conclusiones generales sobre la identidad de las muestras.

MATERIALES DE COBRE

El grupo de materiales de cobre es minoritario (5 muestras, correspondientes a un remache, dos grapas, un hacha de cubo y un fragmento de lingote) (**Tabla I**). En los objetos el cobre va acompañado de pequeñas cantidades de estaño, plomo y hierro, siempre en porcentajes inferiores al 1%. Las impurezas menores de plata y antimonio están presentes en todas las piezas, aunque es de destacar el alto valor de plata de una grapa (PA11466) que alcanza casi el 1%. Además apreciamos níquel en las grapas y arsénico en dos casos (una grapa y el hacha). El lingote sólo presenta impurezas significativas de hierro y plomo junto a otras menores de plata y estaño.

MATERIALES DE BRONCE BINARIO

La mayoría de los materiales estudiados son bronces binarios (Cu-Sn). Se trata de 15 piezas, de naturaleza muy diversa como flechas, pequeños instrumentos (un anzuelo y un punzón), ornamentos (una fíbula, un botón, una aguja, colgantes cónicos etc...) y algunas láminas (**Tabla II**). También se ha analizado una escoria (**Tabla III**).

Tabla I. Resultados de los análisis de composición (EDXRF) de los materiales de cobre
Valores expresados en % en peso (nd = no detectado)

NUM	TIPO	Fe	Ni	Cu	ZnN	As	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
PA11462	Remache	0,4	nd	98,8	nd	nd	0,035	0,49	0,004	0,31	nd
PA11463	Grapa	0,16	*0,3*	98,9	nd	nd	0,08	0,28	0,076	0,24	nd
PA11466	Grapa	0,09	*0,5*	98,3	nd	0,41	0,983	0,27	0,059	0,32	nd
PA11649	Hacha de cubo	0,06	nd	98,2	nd	0,14	0,043	0,96	0,047	0,53	
PA11661	Frag. Lingote	0,25	nd	99,0	nd	nd	0,074	0,04	nd	0,64	

Tabla II. Resultados de los análisis de composición (EDXRF) de los materiales de bronce binario
Valores expresados en % en peso (nd = no detectado)

TIPO	NUM_INV	NOTAS	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
Aguja sec. Circular	SJ00-1007-55		0,27	nd	84,4	nd	nd	0,076	14,1	0,143	0,63	0,4
Punta flecha 3 filos	416		0,15	nd	73,3	nd	nd	0,102	25,7	0,087	0,14	0,4
Punta flecha (nervio)	SJ01-1006-280		0,12	nd	85,4	nd	nd	0,015	13,1	0,143	1,16	nd
Punzón	SJ98-1261	patina	0,31	nd	76,7	nd	nd	nd	22,6	nd	0,35	nd
Lámina remachada	SJ01-1004-712		0,04	nd	88,3	nd	nd	0,042	10,6	0,059	0,93	nd
Fíbula de pivote (aguja)	SJ00-1003-1715		0,32	nd	84,5	nd	nd	0,029	14,9	0,01	0,16	nd
Botón cónico	SJ01-1039-624	patina	0,23	nd	88,6	nd	nd	nd	10,9	0,034	0,18	nd
Colgante cónico (frag.)	333/CA20	patina	0,17	nd	79,6	nd	0,41	nd	19,3	nd	0,41	nd
Colgante cónico	332/CA18	patina	0,25	nd	85,9	nd	nd	0,081	12,7	0,204	0,89	nd
Colgante cónico	333/CA17	patina	0,14	nd	90,0	nd	nd	0,03	8,8	0,139	0,91	nd
Anilla (frag.)	255	patina	0,14	nd	71,2	nd	nd	0,021	26,7	0,074	1,81	nd
Anzuelo	405		0,3	nd	87,6	nd	nd	nd	10,3	0,1	1,75	nd
Contera cónica	A12-3001-534		0,03	nd	80,7	nd	nd	nd	18,6	nd	0,66	nd
Lámina	A12-3001-536		0,12	nd	88,3	nd	nd	0,016	11,3	nd	0,3	nd
Recorte (rebaba)	ue1060,A5,S1		0,14	nd	88,2	nd	nd	0,036	10,1	0,067	1,47	nd

Tabla III. Resultados de los análisis de composición (EDXRF) de los residuos de fundición de bronce

Valores expresados en % en peso (nd = no detectado)

NUM	TIPO	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
PA11258	Escoria bronce	31,2	nd	32,2	nd	nd	nd	34,8	0,033	1,73	nd
PA11226	Resto fundición (gota)	0,15	nd	89,1	nd	0,44	0,027	7,55	0,056	2,71	nd

Las aleaciones de cobre y estaño no se presentan bajo fórmulas fijas. El estaño oscila entre un mínimo de 8,8% (un colgante) y un máximo del 25,7% (una flecha de tres filos de tipología fenicia). La tasa media general es elevada (15,32%). Nos encontramos, pues, ante bronces de buena, e incluso excelente calidad[1].

Como elementos secundarios se identifican hierro (su tasa media es de 0,18%), plomo (con una tasa media de 0,7%) y muy puntualmente bismuto (en la aguja y la flecha fenicia). Las impurezas de antimonio aparecen de manera habitual, las de plata aproximadamente en la mitad de las piezas y el arsénico sólo en una ocasión (un colgante cónico).

La composición que aquí se ofrece de la escoria es tan solo orientativa del tipo de metal procesado. Contiene un elevado porcentaje de hierro y lo que es más importante cobre y estaño en valores muy similares, aunque no indican la verdadera proporción del metal aleado, ya que la cantidad retenida en la escoria varía con cada elemento.

MATERIALES DE BRONCE TERNARIO

Los materiales de bronce ternario (cobre-estaño-plomo) son más escasos que los de bronce binario. Consideramos dentro de este grupo los porcentajes superiores al 2% Pb. Se trata de 9 objetos (casi todos ornamentales) y de una gota de fundición.

La proporción de estaño de los objetos es muy variable (**Tabla IV**): sólo una pieza se consideraría bronce pobre (una aguja que contiene el 5,28%), mientras que en sentido opuesto tres objetos (la hebilla, un colgante esférico y una barrita) sobrepasan el 20%. La media del conjunto (14,62%) resulta elevada.

Tabla IV. Resultados de los análisis de composición (EDXRF) de los materiales de bronce ternario

Valores expresados en % en peso (nd = no detectado)

TIPO	NUM_INV	NOTAS	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
Aguja (frag.)	398	pátina	0,35	nd	92,1	nd	nd	nd	5,28	0,035	2,19	nd
Colgante cabeza esférica	259		0,29	nd	67,0	nd	nd	0,794	20,1	0,656	11,1	nd
Hebilla (frag.)	SJ98-0009 A1		0,28	nd	70,8	nd	nd	0,135	21,3	0,27	7,26	nd
Pasador circular	410		0,07	nd	86,7	nd	nd	0,01	10,3	0,076	2,75	nd
Anilla abierta	A11-3002-538		0,36	nd	78,4	nd	nd	0,039	14,5	0,072	6,64	nd
Colgante cabeza esférica	A11-3002-537		0,2	nd	79,4	nd	nd	0,032	14,7	0,038	5,54	nd
Frag. Brazalete decorado	A12-3001-535		nd	nd	86,1	nd	nd	0,116	10,4	0,192	3,11	nd
Barrita	SJ01-1022-163		0,11	nd	76,7	nd	nd	0,143	20,7	0,086	2,3	nd
Frag. Lámina	A12- 3001-533		0,13	0,09	81,3	nd	nd	0,113	14,2	0,353	3,75	nd

1. Existe la posibilidad de que los resultados de las piezas analizadas a nivel de pátina presenten una ligera sobrevaloración del contenido en estaño. Sin embargo, consideramos que la distorsión no sería importante visto que la tasa media de estaño es muy similar en todos los bronces, y que los índices de hierro siempre son muy bajos, independientemente de si el análisis se ha realizado a nivel de pátina o directamente en el metal limpio.

Hay que señalar igualmente que la tasa de plomo oscila de manera significativa (incluso dentro de una mismo grupo tipológico) con un mínimo de 2,19% (barrita) y un máximo de 11,13% (en un colgante esférico), aunque la tendencia es la de presentar porcentajes bajos (solo 4 objetos superan el 5% y de ellos tan solo uno sobrepasa el 8%).

Las impurezas de hierro (0,19%) son también relativamente bajas, en proporción similar a la que presentaban los cobres y los bronces binarios. Como impurezas menores constatamos así mismo con la presencia habitual de plata y antimonio. En cambio sólo una lámina incluye níquel (un elemento que suele aparecer en los lingotes de aleación Cu-Pb y en algún objeto de cobre, pero no en los bronces).

Por otro lado, ya en el ámbito de los residuos, comprobamos que la gota de fundición se caracteriza por su pobreza en estaño y plomo (**Tabla III**). El hierro y el arsénico tienen un papel secundario. Como en los objetos, aparecen impurezas de plata y antimonio.

El arsénico aparece muy esporádicamente tanto en los objetos de cobre como de bronce, pero si se aprecia en dos lingotes de cobre-plomo, es decir al ser un elemento volátil sólo se identifica en los materiales encuadrables en los primeros estadios de la cadena productiva y raramente en los productos acabados, a diferencia de otras impurezas más estables (plata y antimonio) que vemos tanto en esta escoria como en los objetos manufacturados.

MATERIALES DE PLOMO

En este apartado incluimos los materiales de plomo y sus aleaciones con cobre (**Tabla V**). Al primer grupo pertenecen una lámina, una grapa y dos restos de fundición. Existe sintonía entre la composición de lámina y la de los residuos productivos, al tratarse siempre de metal con impurezas de estaño y plata. En cambio la grapa resulta ser de plomo puro.

El otro grupo de materiales está formado por 5 fragmentos de lingote de perfil plano-convexo (**Tabla VI**). Se trata de aleaciones binarias de cobre y plomo, combinadas de modo desigual (en tres de ellos predomina el cobre y en el resto el plomo). El cobre presenta valores entre 89,7 y 37,5% y el plomo entre 62,11 y 5,49%. Señalamos la similitud entre dos de las muestras halladas en dos puntos distintos del yacimiento, que contienen un c.62% de plomo y un 37,5% de cobre.

Como elementos secundarios de estos lingotes se identifica habitualmente hierro (la tasa media es del 0,19%) y estaño (0,23%) en poca cantidad. Excepcionalmente una de las piezas también contiene antimonio y arsénico en gran proporción, tratándose pues de un metal menos depurado que el del resto. La mayoría de las muestras incluyen además níquel y plata.

Tabla V. Resultados de los análisis de composición (EDXRF) de los materiales de plomo

Valores expresados en % en peso (nd = no detectado)

NUM	TIPO	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
PA11261	Resto fundición	--	--	nd	nd	nd	0,004	0,09	nd	99,9	nd
PA11262	Resto fundición	--	--	nd	nd	nd	0,011	0,09	nd	99,9	nd
PA11260	Lámina	--	--	nd	nd	nd	0,003	0,1	nd	99,9	nd
PA11653	Grapa									100	

Tabla VI. Resultados de los análisis de composición (EDXRF) de los lingotes de cobre y plomo

Valores expresados en % en peso (nd = no detectado)

NUM	TIPO	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi
PA11227	Lingote planoconv. (frag.)	0,23	0,21	68,4	nd	0,51	0,014	0,19	0,055	30,4	nd
PA11473	Lingote (frag.)	0,4	0,03	89,7	nd	1,95	0,559	0,47	1,427	5,49	nd
PA11225	Lingote (frag.)	0,16	nd	37,5	nd	nd	0,049	0,17	0,083	62	nd
PA11650	Frag. Lingote grande	0,12	0,12	70,2	nd	nd	0,054	0,14	0,061	19,4	nd
PA11652	Frag. Lingote pequeño	0,08	0,03	37,5	nd	nd	0,047	0,19	0,058	62,1	nd

CONCLUSIONES

Los análisis de composición de los materiales metálicos no-férricos del asentamiento protohistórico de Sant Jaume Mas d'en Serrà revelan una gran diversificación del repertorio local no-férrico. Nos han permitido individualizar varios grupos (cobres, bronces binarios, bronces ternarios, plomo y aleaciones de cobre y plomo) donde se incluyen tanto objetos manufacturados como lingotes (fragmentos de torta planoconvexa) y puntualmente residuos productivos (escoria y gotas de fundición).

Los resultados muestran una clara preponderancia del bronce (sobretodo el binario) como materia prima de mayor circulación en detrimento del cobre (muy minoritario) y del bronce ternario. Entre los objetos de objetos de bronce abundan los ornamentos aunque también existen pequeñas armas – puntas de flecha – y utensilios (un punzón y un anzuelo) mientras que el cobre queda restringido a un hacha de cubo y a piezas menores como láminas y elementos de fijación (un remache y grapas).

La escasez de aleaciones ternarias es un rasgo bastante generalizado en Cataluña durante el Bronce final y 1ª edad del hierro, vistos los datos de yacimientos geográficamente alejados como Can Roqueta (sector Diasa), Llavorsí, Els Vilars y Pla de la Bruguera (Carlús et al.1998, 174).

Debemos señalar también que todos los bronces de Sant Jaume destacan por su calidad ya que los objetos pobres en estaño son escasos y en casi todas las piezas alcanzan tasas considerables (más del 10%) o incluso muy elevadas (ocasionalmente se supera el 20%). Precisamente en este último grupo se cuentan dos objetos que responden a patrones morfológicos ajenos a la zona (la flecha de 3 filos y la pieza cónica)[2].

En conjunto, la media de estaño es bastante similar entre los objetos de bronce binario (15,32%) y ternarios (14,62%). Entre estos últimos, las tasas de plomo oscilan de modo importante y la media se sitúa en el 4,96%, por lo que se puede considerar moderada. La riqueza en estaño es otro rasgo apreciado en el Pla de la Bruguera (Montero et al. 1998), Can Roqueta (sector Diasa) y en el depósito de Llavorsí (Carlús et al 1998, 174). Nuestras piezas resultan por otro lado en general de más calidad que las de la necrópolis de Colomer de Pallerols (Rovira Llorens 2002) y las de las primeras fases del poblado de Els Vilars d'Arbeca (Rovira 1997).

Se pueden establecer igualmente comparaciones con materiales de un ámbito geográfico próximo, circunscrito al área del sur de Tarragona. Así, observamos que los objetos de Sant Jaume son globalmente más ricos en estaño que los del área de El Molar, pero que la composición de sus respectivas fíbulas de pivote resulta muy parecida (Armada et al. 2005, tabla I). Por lo que respecta a las anillas, también vemos que nuestros ejemplares son de más calidad que la recuperada en el El Puig Roig (Genera et al.1985).

En lo concerniente a las relaciones entre composición, tipología y tecnología de los objetos de Sant Jaume, vemos que los antiguos broncistas no optaban por usar aleaciones binarias o ternarias en función de los tipos de objetos sino de la técnica de elaboración de los mismos. Para las piezas de fundición (colgantes, anillas, hebilla, brazalete) se prefería el bronce plomado, por su capacidad de fluidificar las coladas. Un ejemplo claro de ello es el de los colgantes: los anulares con apéndice globular se fundían en bronce ternario, mientras que los cónicos (realizados a base de chapa martilleada) son de bronce binario. Este comportamiento es al tiempo un rasgo característico de la metalisteria protohistórica peninsular (Rovira Lloréns 1998,47).

Sin embargo resulta interesante constatar igualmente que no se seguían pautas estrictas en las composiciones ya que por ejemplo hemos documentado distintas aleaciones en el grupo de los colgantes anulares. Este hecho también se detectó en Pla de la Bruguera (Montero et al. 1998, 102)

En los materiales de plomo, se distinguen por un lado objetos y restos de fundición de metal puro, acompañado sólo de impurezas de plata y estaño, y por otro, lingotes formados por aleaciones de Pb-Cu y Cu-Pb. Estas piezas son inusuales pues los fragmentos de lingotes plano-convexos protohistóricos catalanes suelen ser de bronce como el de Cova Freda (Collbató, Barcelona) o de cobre como los de Cova del Frare (Matadepera, Barcelona) y Can Roqueta (Sabadell, Barcelona). Se concentran fundamentalmente en 3 àreas: Empordà, Vallès y Bajo Ebro (Rovira et al. 2003, 186). En esta última además se documentó la única lingotera conocida. Durante el Bronce Final y la Primera Edad del Hierro el metal en bruto cir-

2. Esta flecha también se distingue del resto de materiales por incluir bismuto, un elemento que sólo aparece en una aguja rota, indeterminable tipológicamente.

culaba pues por el noreste al igual que en el resto de la Península en tortas de sección plano-convexa (Gómez Ramos 1999, 150).

Dos de las piezas de Sant Jaume se singularizan por su elevada proporción de arsénico, un elemento asociado al mineral de cobre de origen. En el caso del lingote PA11473 las altas impurezas de As, Sb y Ag sugieren que el metal es producto de la reducción de minerales complejos. Aunque desconocemos su posible procedencia sí podemos afirmar que ese tipo de mineralización existe en el sur de Cataluña y que además va acompañada de plomo[3]. En el lingote también encontramos cerca de un 5% de plomo que podemos vincular al mineral de origen. En los otros lingotes donde predomina el plomo, lo mas probable que el metal sea resultado de una mezcla de los dos elementos metálicos, descartando la opción de una aportación significativa de metal reciclado ya que las impurezas de estaño son muy bajas (0,2%). Llama la atención esta mezcla de Cu-Pb, y más cuando hemos comentado que el metal de la región suele ser bronce binario y cuando se emplea una aleación ternaria los porcentajes de plomo suelen ser bajos. De momento se nos escapa la funcionalidad y destino de este tipo de lingotes.

Cabe igualmente señalar que en el yacimiento también se han identificado evidencias de tratamiento del metal: restos de fundición de plomo y de bronce ternario, así como escoria generada durante la producción de bronce binario. Ésta presenta una abundancia de hierro que podemos relacionar con una tecnología aún no demasiado desarrollada.

En definitiva, y para terminar podemos concluir señalando que el estudio de los materiales metálicos no-férricos de Sant Jaume Mas d'en Serra demuestra la existencia por un lado de un taller metalúrgico y aporta nuevos datos sobre la tecnología de la primera edad del Hierro en el nordeste peninsular que en buena parte ratifican las tendencias ya conocidas y al mismo tiempo abren nuevas perspectivas de investigación relacionadas tanto con el uso como con la producción de los metales.

BIBLIOGRAFÍA

ARMADA, X.L., HUNT, M., JUAN, J., MONTERO, I., RAFEL, N. y RUIZ, J. (2005) Primeros datos arqueométricos sobre la metalurgia del poblado y necrópolis de Calvari del Molar (Priorat, Tarragona). Trabajos de Prehistoria, 62/1, 139-156.

CARLÚS, X., FRANCÉS, J., MARTÍN, A. y MONTERO, I. 1999, La producció metal.lúrgica, en GONZÀLEZ, P., MARTÍN, A., MORA, R. (eds.) *Can Roqueta. Un establiment pagès prehistòric i medieval*, Excavacions Arqueològiques a Catalunya, 16, Dpt. De Cultura-Generalitat de Catalunya, Barcelona, 169-176.

CONSUEGRA, S., MONTERO, I. y ROVIRA LLORENS, S. (1991) Estudi arqueometal.lúrgic del dipòsit de Llavorsí, en Gallart, J. *El dipòsit de bronzes de Llavorsí*, Excavacions Arqueològiques a Catalunya, 10, Generalitat de Catalunya, Barcelona, 187-200.

GENERA, M., BAUCELLS, M., LACORT, G. y ROURA, M. (1985) L'economia protohistòrica. Aspectes de la metal.lúrgia al Priorat i a la Ribera d'Ebre. *Pyrenae*, 21:45-56.

GÓMEZ RAMOS, P. (1999) Obtención de metales en la Prehistoria de la Península Ibérica. BAR Internacional Series 753. Oxford.

MONTERO, I., GÓMEZ, P. y ROVIRA, S. (1998) Estudi analític d'alguns materials metàl.lics de la necròpoli del Pla de la Bruguera, en CLOP, X., FAURA, M., GANGONELLS, M., MOLIST, M., NAVARRO, C. *El Pla de la Bruguera – Centre de Distribució SONY. Una necrópolis d'incineració de la Primera Edat del Ferro (Castellar del Vallès, Vallès Occidental)*. Excavacions Arqueològiques a Catalunya, 15, Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya. Barcelona.

ROVIRA, M.C. (1997) Uso y manipulación de metal en el poblado de .Els Vilars (Arbeca, Lleida): los materiales de cobre y bronce. *Revista d'Arqueologia de Ponent*, 7, 213-227.

ROVIRA LLORENS, S. (1993) La metalurgia de la Edad del Hierro en la Península Ibérica: una síntesis introductoria, en Arana, R., Muñoz, A. M., Ramallo, S., Ros, M. M. (eds.) *Metalurgia en la Península Ibérica durante el primer milenio a.C. Estado actual de la investigación*, Universidad de Murcia, 45-70.

ROVIRA LLORENS, S. (2002) Anàlisi dels materials metàlics. en Gallart, J., López, J.B. El Colomer de Pallerols: una necrópolis d'incineració, tipus camp d'urnes, a la Conca de l'Ondara. *Revista d'Arqueologia de Ponent*, 1, 202.

ROVIRA, M.C., PONS, E. y MARTÍN, A. (2003) Metallurgical production in Catalonia (N.E. Spain) during the Iron Age: technical and social significance. *International Conference Archaeometal-lurgy in Europe*, 2, Milano, Associazione Italiana di Metallurgia,185-197.

3. Algunos minerales de cobre de El Molar (Tarragona) se ajustan a estas características de altas impurezas de As, Sb y Ag, junto con plomo.

ANÁLISIS DE ESCORIAS DE PLOMO DEL POBLADO DE LA EDAD DEL HIERRO DE EL CALVARI EN EL MOLAR (PRIORAT, TARRAGONA)

ANALYSIS OF LEAD SLAGS FROM THE IRON AGE VILLAGE ELCALVARI IN EL MOLAR (PRIORAT, TARRAGONA)

M. Gener[1], S. Rovira[2], I. Montero[3], M. Renzi[4], N. Rafel[5] & X.L.Armada[6]
1. Departamento de Prehistoria - Instituto de Historia (IH - CSIC) Museo Arqueológico Nacional.
2. Museo Arqueológico Nacional / Universidad Autónoma de Madrid.
3. Instituto de Historia, IH - CSIC.
4. Universidad de Alicante.
5. Museu d'Arqueologia de Catalunya / Universitat de Lleida.
6. Universidade da Coruña.

RESUMEN

El conjunto arqueológico de El Calvari en El Molar está formado por un poblado y una necrópolis de época preibérica, de los siglos VIII-VII AC. Uno de sus aspectos más relevantes es el hallazgo de materiales orientalizantes de tipología fenicia, cuya presencia se ha puesto en relación con intereses fenicios en el comercio de metales, en particular de la plata, metal cuya explotación está históricamente atestiguada en el área metalífera de Molar-Bellmunt-Falset.

Entre los materiales de interés arqueometalúrgico encontrados en el poblado destaca una serie de fragmentos de escorias de plomo, cuyas muestras seleccionadas han sido analizadas exhaustivamente en el microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX) y espectrometría (XRF-ED) para determinar su composición química y mineralógica, así como la posible presencia de relictos de mineral de plata.

Las escorias son de tres tipos: unas tienen aspecto heterogéneo, con un material fundido que atrapa granos de sílice y feldespato sin reaccionar, fácilmente desmenuzables incluso con los dedos; los otros dos derivan del anterior hacia vidrios plomados.

Las fases mineralógicas más abundantes en el fundido son vidrios silicatados con plomo, que forman una matriz en la que frecuentemente han cristalizado bastones y agujas de wollastonita, alófana y otros silicatos. Abundan las inclusiones esféricas de plomo y óxido de plomo. No se han encontrado minerales de plata ni plata metálica. Las pérdidas totales de plomo en la escoria son, en general, superiores al 10% en peso, llegando a cifras cercanas al 50%.

PALABRAS CLAVE: escorias de plomo, análisis SEM, metalurgia preibérica, periodo orientalizante.

ABSTRACT

The archaeological site of El Calvari in El Molar is composed by a village and a necropolis of pre-Iberian chronology, 8th- 7th c. BC. One of its most important aspects was the find of orientalizing materials of Phoenician typology, which presence has been related to Phoenician interests in the metals trade, particularly silver, a metal which exploitation has been historically attested in the metalliferous area of Molar-Bellmunt-Falset.

Among the materials of archaeometallurgical interest found in the village stands out a group of fragments of lead slag, a selection of which have been exhaustively analysed in the scanning electron microscope (SEM-EDX) and through spectrometry (XRF/ED) to determine their chemical and mineralogical composition, as well as the possible presence of traces of silver mineral.

The slags are of three types: one presents a heterogeneous aspect, with a fused material that traps unreacted grains of silica and feldspar, easily crumbled even using only the fingers; the other two types derive from the first one to leaded glasses.

The most abundant mineralogical phases in the fused material are silicated glasses with lead, forming a matrix where there had frequently crystallized rods and needles of wollastonite,

allophane and other silicates. There's an abundance of spherical lead and lead oxide inclusions. Metallic silver or silver minerals were not found. The total losses of lead in the slag are, in general, above the 10% in weight, reaching figures up to near the 50%.

KEYWORDS: lead slags, SEM analysis, pre-Iberian metallurgy, Orientalizing period.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la explotación de los recursos mineros del noreste peninsular en la época preibérica tiene una de sus expresiones más interesantes en su relación con los intereses fenicios en el comercio de metales, especialmente la plata y el plomo, atestiguado por los hallazgos en la zona de numerosos materiales orientalizantes de tipología correspondiente a esta cultura (Aubet 1993; Ramón 2003). En este contexto, tiene especial importancia la bien establecida zona minera de Molar-Bellmunt-Falset (Rafel *et al.* 2003), en la cual cabe destacar el conjunto arqueológico de Calvari del Molar (Priorat, Tarragona), donde se han hallado materiales que no sólo presentan elementos orientalizantes, sino que también atestiguan la existencia de actividades metalúrgicas en la zona (Armada *et al.* 2005).

El conjunto arqueológico preibérico de Calvari del Molar se compone de una necrópolis y un poblado. Ambos fueron excavados en 1930 por Salvador Vilaseca (Vilaseca 1943). La primera ocupaba un área trapezoidal de c. 20 x 16 x 11 m y fue totalmente excavada, recuperándose 172 enterramientos, recogidos en la memoria correspondiente (Vilaseca 1943). El poblado se excavó solo parcialmente, abriéndose un corte de c. 11'5 x 6'5 metros antes de abandonar los trabajos, cuyos resultados fueron publicados de forma sintética en la misma memoria.

El poblado se asienta en la cima de un pequeño cerro (230 m.s.n.m.) orientado en sentido NE-SO y situado entre dos barrancos de los cuales uno, el de Santa Càndia, desagua a unos 3 Km. de distancia en el río Siurana y el otro, el del Rec d'en Bas, els Reguerals o dels Comuns, lo hace en el Ebro, a unos 5 Km. (**Fig. 1**). Una antigua cañada ganadera recorre el poblado longitudinalmente. Al oeste del asentamiento y en la vertiente se extendía la necrópolis. Un muro ciego de mayor anchura que el resto sigue el límite de la plataforma rocosa superior del cerro y divide el hábitat en dos partes, que no tienen comunicación entre sí (**Fig. 2** y **3**). A ambos lados de éste se adosan sendas hileras de habitaciones. De momento las excavaciones han permitido identificar siete ámbitos (I, II y VI y habitaciones Vilaseca E, C, B, F) adosados al lado sur del muro longitudinal y seis ámbitos más en su lado norte (III, IV y V y Vilaseca D, A, G; de éstos tres últimos sólo se aprecian el inicio de los muros que se adosan al muro central). En los primeros se documenta un único horizonte ocupacional (segunda mitad del s. VII e inicios del VI ane); en el ámbito III del lado norte, en cambio, varias remodelaciones significativas indican una fase anterior que, de momento, no se ha podido fechar.

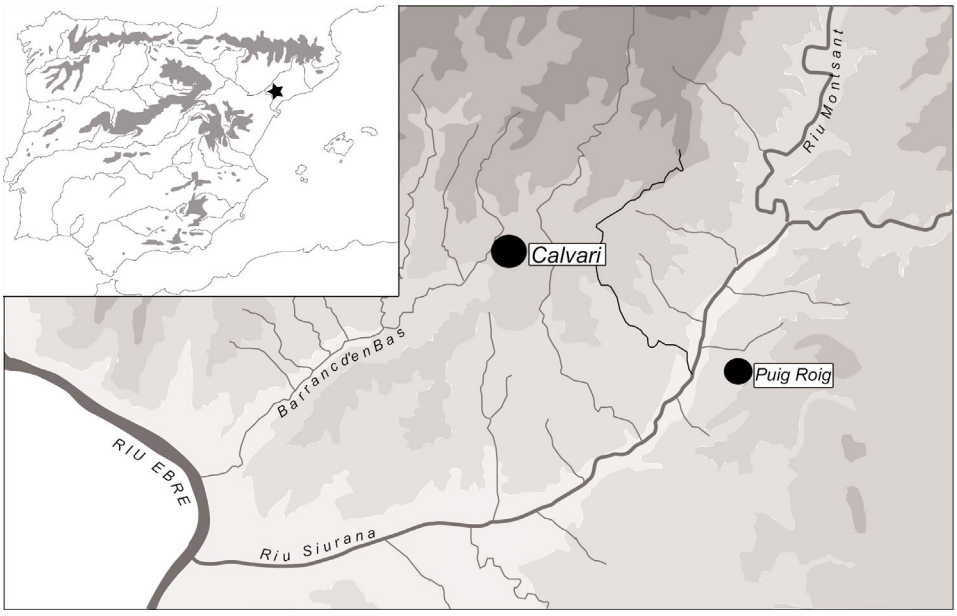


Fig. 1. Localización de la zona de estudio y situación de los poblados de Calvari del Molar y Puig Roig.



Fig. 2. Vista general de las estructuras del poblado

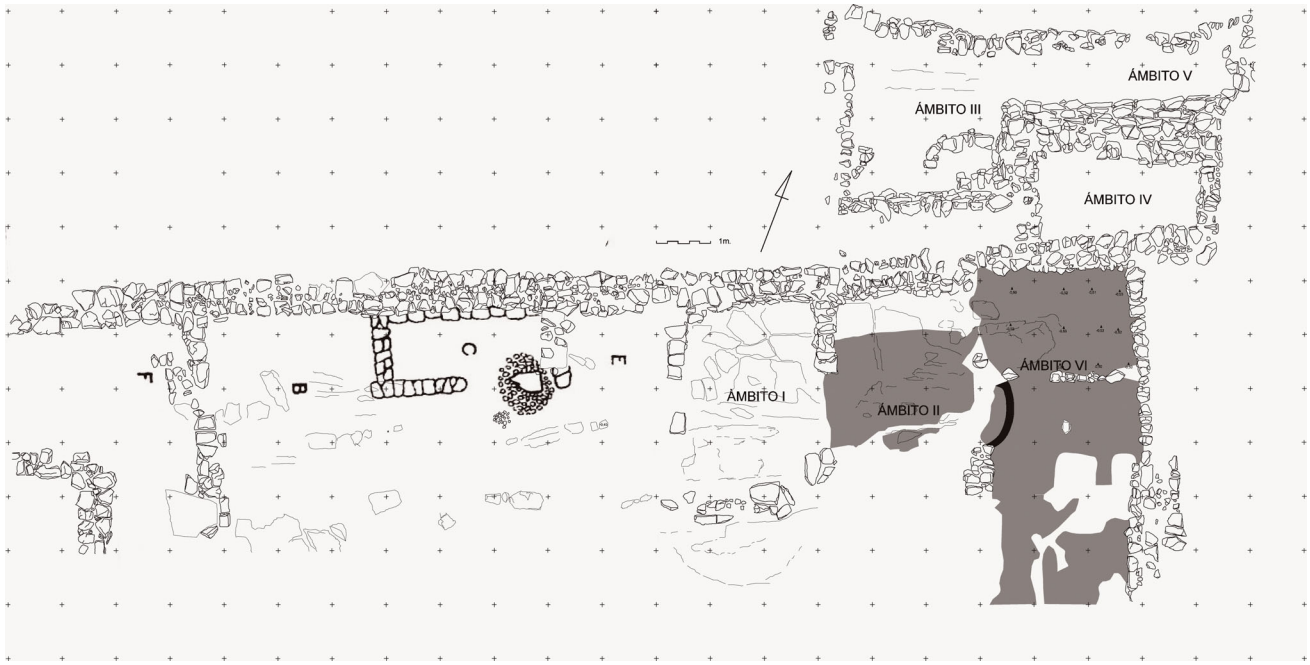


Fig. 3. Planta de la superficie excavada en Calvari del Molar (excavación Vilaseca 1930 y campañas 2001-2003). El trazo grueso (ámbito C) corresponde a estructuras dibujadas por Vilaseca que no se conservan en la actualidad; no se dibujan los arranques de los muros excavados por Vilaseca al norte del muro longitudinal, al encontrarse en muy mal estado de conservación. La trama gris indica la situación de los pavimentos registrados, incluyendo el realce semiovoidal de arcilla roja del ámbito VI (en negro).

En el año 2001 se inició el proyecto *El yacimiento protohistórico del Calvari del Molar y el área minerometalúrgica Molar-Bellmunt-Falset (2001-2010)*, que pretende estudiar el papel del yacimiento en el marco de la explotación de los recursos minerales de la zona (Rafel *et al.* 2003). Las nuevas excavaciones han continuado en la zona excavada en 1930, ampliando la superficie y reexcavando el corte de Vilaseca, que en algunas zonas no había llegado hasta la roca natural. Durante estas últimas campañas se han recuperado una serie de materiales que nos indican la realización de actividades de extracción y producción metalúrgica en la zona. Principalmente se trata de una tobera, aparecida sobre un nivel de cenizas, la parte pasiva de un molino de vaivén en piedra arenisca en la que se han detectado residuos de plomo [Pb], sulfuros [S] y plata [Ag] y que por tanto parece fue usado para triturar galena argentífera (Armada *et al.* 2005), goterones de plomo, algunos fragmentos de galena y escorias de plomo repartidos por diversos ámbitos.

El estudio de estos restos se está realizando dentro del proyecto coordinado *Plata prerromana en Cataluña*, subproyecto *Caracterización analítica de la producción metalúrgica protohistórica de plata en Cataluña* (HUM2004-04861-C03-02).

DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES

Las escorias recuperadas en la zona excavada suelen ser pequeños fragmentos de un material fácilmente desmenuzable con la simple presión de los dedos. La fractura fresca muestra una coloración gris oscura o negra de la materia vítrea, envolviendo numerosos fragmentos de sílice sin reaccionar (**Fig. 4**). Algunos fragmentos de mayor tamaño tienen el aspecto y la textura de un vidrio negruzco y no contienen sílice libre. No son muy abundantes las escorias, habiéndose recogido hasta el momento apenas unos dos kilogramos dispersos en los sedimentos arqueológicos.



Fig. 4. Fragmentos de escorias de plomo de El Calvari. Nótese la abundancia de "sílice libre".

MÉTODOS ANALÍTICOS

Las muestras seleccionadas han sido montadas en tacos de resina de fraguado rápido, de 25 mm de diámetro y pulidas por el método habitual usado en las preparaciones metalográficas. Para la observación en el SEM se han metalizado con oro.

Las características del equipo utilizado son las siguientes: microscopio electrónico de barrido Philips XL30 con microanalizador DX4i de EDAX, del Servicio Interdepartamental de Investigación (SidI) de la Universidad Autónoma de Madrid, operado por las microscopistas Esperanza Salvador y Marta M. Furió.

Por regla general las determinaciones analíticas se han efectuado barriendo ventanas del tamaño adecuado, aprovechando las posibilidades de magnificación del microscopio. Sólo en contadas ocasiones se ha recurrido al análisis puntual (spot). Los análisis denominados globales en las tablas de resultados se han efectuando barriendo una ventana representativa a 100x.

Algunas muestras han sido analizadas también por fluorescencia de rayos X en un espectrómetro Metorex XMET920 del laboratorio del Museo Arqueológico Nacional.

RESULTADOS

La Tabla I recoge los análisis de las fases minerales que constituyen las escorias de El Calvari. Como puede verse, todas las muestras están constituidas por una matriz vítrea que es un alumino-silicato de plomo y bario (a excepción de la muestra CVM-147-1, que no contiene bario), además de otros óxidos de calcio, hierro, manganeso, magnesio, potasio y sodio en cantidades variables, generalmente pequeñas. Cuando la cantidad de calcio en el sistema es suficiente se ha formado wollastonita, que aparece en las imágenes del SEM como bastones de color gris oscuro o negro (**Fig. 5**). Asimismo, la presencia de bario se manifiesta en la formación de bastones o agujas de un material cuya composición se aproxima a la de la alófana, que pueden verse en la figura 5 como bastones grises. La composición teórica de la alófana [(K, Ba)Al(Si, $Al)_3O_8$] es 11,69% óxido de potasio, 12,69% óxido de bario, 29,54% óxido de aluminio y 44,76% sílice. En la **Tabla I** podemos ver que los análisis correspondientes a la alófana suelen tener tasas de potasio y aluminio algo bajas y las de bario altas en relación con la fórmula canónica, pero cabe pensar que es un sistema que no se encuentra en equilibrio (la presencia de sílice libre en estas escorias es prueba de ello) y, por ejemplo, la escasez de potasio puede compensarse con el exceso de bario. Alófana ha sido identificada en escorias

"de sílice libre" de esta misma época del yacimiento tartésico de Monte Romero en Almonaster la Real (Huelva) (Kassianidou *et al.*, 1995) y, en general, en escorias ricas en bario.

Las escorias así constituidas (con wollastonita y alófana) forman un primer grupo (las fácilmente desmenuzables) que, en principio, parecen escorias inmaduras. Este calificativo viene dado por la abundancia de sílice sin reaccionar y por la frecuente constatación de situaciones de redisolución de los cristales de alófana y wollastonita (**Fig. 6**) que indican transiciones hacia estados de mayor equilibrio.

Un segundo grupo lo forman aquellas escorias que, como la representada en la **figura 7**, la matriz vítrea sólo contiene cristalizaciones de wollastonita o melilita. Parecen escorias termoquímicamente intermedias entre las del grupo anterior y las que describiremos a continuación y con frecuencia la wollastonita está en forma de plumas o esqueletos indicando su estado de redisolución (**Fig. 7**).

Finalmente, el tercer grupo de escorias está compuesto por las que son simplemente un vidrio alumino-silicatado con mucho plomo y otros óxidos metálicos, compacto, sin apenas poros o de pequeño diámetro, como la que mostramos en la **figura 8**.

Todas las escorias retienen plomo metálico u óxido de plomo en forma de bolitas microscópicas, de color blanco en las imágenes del SEM. En una muestra se han detectado bolitas de plomo-cobre (análisis CVM-2-11/5 en la **Tabla I**), así como zinc en el vidrio de relleno de otras.

Las pérdidas de plomo en estas escorias son importantes, la mayor parte formando los vidrios y en menor cantidad como segregados metálicos atrapados. Así, en las escorias de primer grupo, las

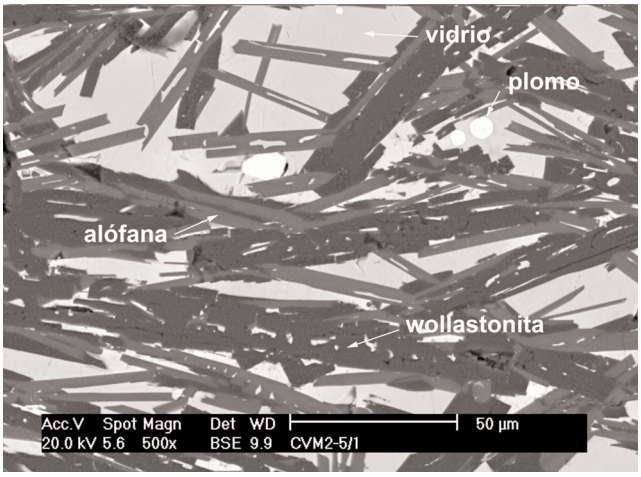


Fig. 5. Componentes estructurales de una escoria de plomo del primer grupo de El Calvari. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

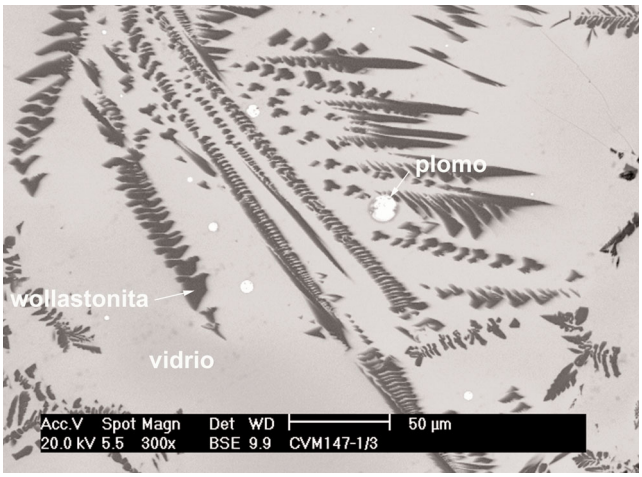


Fig. 7. Componentes estructurales de una escoria de plomo del segundo grupo de El Calvari. Los esqueletos de wollastonita sugieren un estado de re-disolución. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

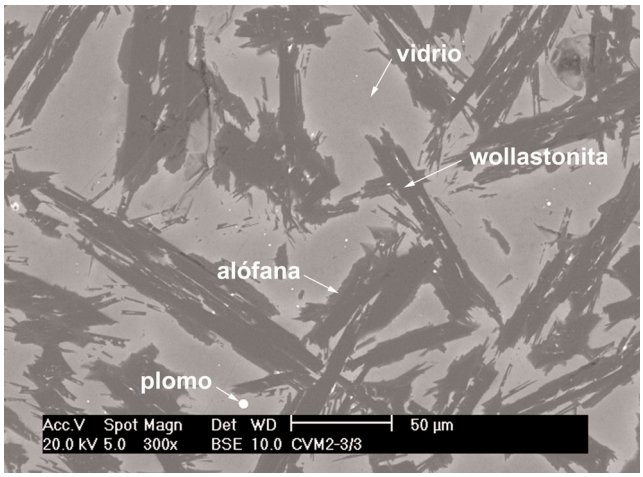


Fig. 6. Estructuras de re-disolución de los componentes estructurales de una escoria de plomo del primer grupo de El Calvari. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

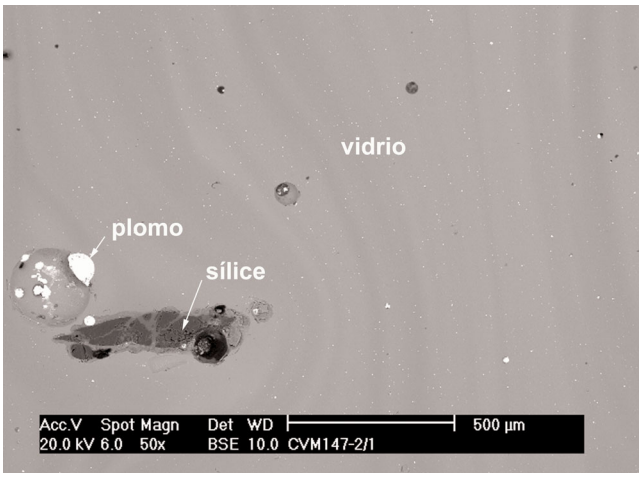


Fig. 8. Componentes estructurales de una escoria de plomo del tercer grupo de El Calvari. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

Tabla I. Análisis SEM-EDX de fases minerales en las escorias del El Calvari
(% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Na_2O	K_2O	CaO	MnO	FeO	CuO	ZnO	Ag_2O	PbO	BaO	SO
CVM-147-1/1	Matriz (vidrio)	0	6,97	43,3	0	0	1,75	8,57	0,95	3,48	0	0	0	34,9	0	0
CVM-147-1/2	Wollastonita	1,01	0	55,9	0	0	0	40,1	1,13	1,79	0	0	0	0	0	0
CVM-147-1/3	Análisis global	1,18	6,56	44,4	0	0	1,79	11,3	0,77	3,08	0	0	0	31,0	0	0
CVM-147-2/1	Matriz (vidrio)	1,53	7,28	48,o	0	0	1,84	17,3	0,83	3,63	0	0	0	14,6	4,94	0
CVM-147-2/2	Análisis global	0	6,92	49,2	1,18	0	1,94	18,1	0,99	3,91	0	0	0	12,8	4,93	0
CVM-149-1/1	Matriz (vidrio)	1,51	8,04	47,1	0	1,43	2,73	8,15	0	2,54	0	0	0	24,3	4,14	0
CVM-149-1/2	Matriz (vidrio)	1,98	12,1	60,6	0	0,86	5,25	4,24	0	4,01	0	0	0	6,9	4,24	0
CVM-149-1/3	Análisis global	0	7,81	48,2	0	0	2,71	7,3	0	2,95	0	0	0	27,7	3,37	0
CVM-149-2/1	Análisis global	2,46	8,0	48,4	0	0	1,88	11,9	0	5,03	0	0	0	18,2	4,02	0
CVM-174-1/1	Matriz (relleno)	2,33	8,87	44,8	0	0	2,12	5,56	2,45	3,65	0	0	0	12,7	17,5	0
CVM-174-1/2	Wollastonita	0	0	57,0	0	0	0	43	0	0	0	0	0	0	0	0
CVM-174-1/3	Alófana (bastones)	1,52	15,9	47,8	0	0	4,74	3,16	0,82	2,69	0	0	0	4,62	18,6	0
CVM-174-1/4	Matriz (relleno)	1,62	3,73	41,2	0	0	0,99	4,82	3,05	5,89	0	0	0	22,2	16,8	0
CVM-174-1/5	Wollastonita (cristales)	0	0	55,7	0	0	0	38,8	0,79	1,28	0	0	0	0	3,35	0
CVM-174-1/6	Análisis global	0	6,7	49,1	0	0	1,86	17,5	1,45	2,8	0	0	0	8,56	12,0	0
CVM-2-1/1	Wollastonita	2,25	1,67	54,9	0	0	0	39,8	0	1,36	0	0	0	0	0	0
CVM-2-1/2	Alófana (agujas)	0,91	23,6	48,3	0	0	6,6	0,4	0	1,35	0	0	0	3,36	15,5	0
CVM-2-1/3	Zonas blanquecinas	2,25	5,39	29,7	0	0	0,74	5,94	0	6,96	0	1,88	0	44,8	2,35	0
CVM-2-1/4	Análisis global	2,96	8,29	47,0	0	0	2,14	18,6	0	3,29	0	0	0	12,3	5,42	0
CVM-2-10/1	Matriz (vidrio)	2,78	5,22	28,1	0	0	1,36	6,74	0	7,61	0	0	0	46,2	2,06	0
CVM-2-10/2	Alófana (bastones)	1,16	23,6	48,5	0	0	6,08	2,47	0	1,33	0	0	0	1,55	15,3	0
CVM-2-10/3	Wollastonita	1,93	0	54,7	0	0	0	41,7	0	1,69	0	0	0	0	0	0
CVM-2-10/4	Análisis global	3,39	8,02	44,8	0	0	2,12	19,6	0	3,6	0	0	0	13,7	4,81	0
CVM-2-11/1	Matriz (vidrio)	1,37	5,12	35,8	0	0,74	1,63	8,44	1,47	3,7	0	0	0	33,5	1,47	0
CVM-2-11/2	Melilita?	1,5	6,61	51,6	0	0	1,92	25,5	2,72	2,44	0	0	0	2,36	5,37	0
CVM-2-11/3	Wollastonita	0	1,74	52,1	0	0	0	35,0	2,87	2,23	0	0	0	3,97	2,87	0
CVM-2-11/4	Análisis global	1,66	5,99	43,3	0	0	0	13,6	1,82	3,59	0	0	0	19,6	8,62	0
CVM-2-11/5	Bola de Pb	0	12,7	9,2	0	0	0	1,58	0	0	7,82	0	0	66,6	2,2	0
CVM-2-12/1	Matriz (vidrio)	1,82	4,1	23,7	2,97	1,82	0	4,17	0	3,94	0	0	0	51,4	2,21	1,89
CVM-2-12/2	Alófana (bastones)	1,54	24,1	48,4	0	0	6,22	1,4	0	1,31	0	0	0	0	17,1	0
CVM-2-12/3	Wollastonita	3,87	0	55,8	0	0	0	38,1	0	2,18	0	0	0	0	0	0
CVM-2-12/4	Análisis global	3,77	8,11	44,9	0	0	2,15	17,2	0	4,02	0	0	0	14,1	5,76	0
CVM-2-2/1	Melilita	1,96	11,4	56,7	0	0	4,24	20,1	0	2,85	0	0	0	0	2,78	0
CVM-2-2/2	Matriz (vidrio)	0	10,2	43,4	0	0	1,13	6,09	0	5,74	0	1,17	0	27,5	1,63	0
CVM-2-2/3	Análisis global	2,28	8,36	48,2	0	0	1,66	14,3	0	5,46	0	0	0	17,2	1,95	0
CVM-2-3/1	Wollastonita	2,06	1,91	55,7	0	0	0	37,1	0	3,31	0	0	0	0	0	0
CVM-2-3/2	Matriz (vidrio)	0	9,13	49,9	0	0	1,91	10,1	0	7,38	0	0	0	19,3	2,32	0
CVM-2-3/3	Análisis global	2,26	8,17	46,6	0	0	1,75	15	0	6,37	0	0	0	17,6	2,26	0
CVM-2-5/1	Wollastonita	1,72	1,64	54,8	0	0	0	40,6	0	1,21	0	0	0	0	0	0
CVM-2-5/2	Alófana (agujas)	0	23,8	48,0	0	0	6,53	0,71	0	0,95	0	0	0	2,57	17,4	0
CVM-2-5/3	Matriz entre agujas	2,19	5,75	27,3	0	0	0,95	5,75	0	6,73	0	0	0	48,9	2,48	0
CVM-2-5/4	Bolitas Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CVM-2-5/5	Análisis global	2,51	7,99	45,7	0	0	1,77	19,0	0	3,57	0	0	0	14,5	4,96	0
CVM-2-6/1	Matriz	0	6,4	33,5	0	0	1,42	3,56	0	2,29	0	0	0	52,8	0	0
CVM-2-6/2	Granos feldespato	0	10,6	85,3	0	0	4,11	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CVM-2-7/1	Matriz vidriada	1,34	10,7	50,6	0	0	2,32	4,38	0,96	3,49	0	0	0	24,1	2,1	0
CVM-2-7/2	Arcilla	0	16,9	75,9	0	0	7,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CVM-2-8/1	Wollastonita	4,31	1,37	54,1	0	0	0	31,3	1,42	7,53	0	0	0	0	0	0
CVM-2-8/2	Matriz (vidrio)	2,02	7,3	41,5	0	0	1,25	7,85	0	7,29	0	1,41	0	29,8	1,59	0
CVM-2-8/3	Análisis global	2,28	7,91	44,9	0	0	1,69	14,6	0	6,18	0	0,97	0	19,4	2,08	0
CVM-2-9/1	Matriz (vidrio)	2,31	7,22	46,9	0	0	2,1	12,2	1,95	4,42	0	0	0	6,44	16,5	0
CVM-2-9/2	Wollastonita	1,36	0	55,5	0	0	0	41,0	2,11	0	0	0	0	0	0	0
CVM-2-9/4	Bolita de Pb	0	6,49	4,31	0	0	0	0,65	0	1,34	8,15	0	0	79,0	0	0
CVM-2-9/5	Análisis global	2,19	6,87	47,7	0	0	2,2	14,8	1,26	3,41	0	0	0	3,86	17,6	0
CVM-31/1	Matriz (vidrio)	3,68	6,1	30,8	0	0	1,47	7,22	0	7,12	0	0	0	40,3	3,34	0
CVM-31/2	Alófana (bastones)	0	23,7	47,4	0	0	6,16	0	0	1,53	0	0	0	2,35	18,8	0
CVM-31/3	Wollastonita	2,83	0	54,3	0	0	0	41,3	0	1,54	0	0	0	0	0	0
CVM-31/4	Análisis global	3,48	7,61	44,1	0	0	2,11	19,4	0	3,68	0	0	0	14,4	5,18	0

tasas de plomo medido como PbO en los análisis globales oscilan entre un 5% y un 15% en peso; en el segundo grupo entre un 3% y un 31%, y en tercero entre un 13% y un 50%. Vemos, pues, que las mayores pérdidas tienen lugar en las escorias de tipo vítreo, pero esta es una observación poco relevante si admitimos que las escorias del grupo primero representan el estadio inicial de un sistema

cuyo miembro final es la escoria vítrea. Además, si en ese primer grupo en lugar de contemplar la escoria en su totalidad nos centramos en el fundido de la matriz (la parte más cercana a un sistema en equilibrio) comprobaremos que la situación no difiere significativamente en unas y otras (véase la **Tabla I**).

Conviene destacar que no se ha encontrado ningún mineral argentífero ni plata metálica en ninguna de las muestras analizadas. El análisis XRF-ED de alguna de ellas ha dado un contenido de plata del orden del 0,02% o menor. Suponiendo que toda la plata fuera arrastrada por el plomo y éste reducido a metal en su totalidad, en las condiciones más favorables (escorias con mayor pérdida de plomo) supondría aproximadamente un 0,04% con relación al plomo (400 g por Tm de plomo), cantidad en torno al límite del posible desplatado rentable con una tecnología como la romana (Rovira, 2000, 317).

DISCUSIÓN

Los metalotectos plumbíferos del entorno de El Calvari no distan, el más cercano, más de un kilómetro del yacimiento y han estado en explotación hasta los años setenta del siglo pasado. La prospección realizada recientemente en la zona, cuyos resultados detallados se darán a conocer en otra ocasión, ha permitido reconocer y tomar muestras de mineralizaciones complejas de plomo, plomo-zinc y plomo-cobre en vetas con baritina encajadas en rocas silíceas. Predomina la galena pero en los filones abandonados a cielo abierto se han recogido también malaquita, azurita y sulfuros metálicos pendientes de análisis.

Con ello se justifica sin problemas la presencia de cobre y zinc en algunas muestras de las escorias arqueológicas estudiadas, así como el bario, la sílice y el feldespato.

El calcio en la escoria debe proceder en su mayor parte de las cenizas del combustible empleado en las fundiciones, el carbón de madera que, como es sabido, suele contener calcio en abundancia amén de otros cationes, aunque no debe desdeñarse alguna contribución del medio geológico ya que el asentamiento de El Calvari se eleva sobre un espolón calizo y las minas se sitúan en la zona de contacto de materiales del zócalo antiguo (cuarcitas y pizarras) con las calizas. Aunque se aprecian algunas pequeñas vetas ferruginosas, son escasas y eso explicaría la pobreza en hierro de las escorias arqueológicas.

El modelo de metalurgia del plomo que comienza a dibujarse en El Calvari parece indicar que el mineral metalífero se acompañaba en la carga del horno con la propia ganga silícica y, quizás, sílice machacada añadida. Ya Hetherington (1980) demostró que la obtención de plomo a partir de galena resultaba fácil incluso en una instalación muy sencilla, aunque con rendimiento bajo o, dicho en otras palabras, con grandes pérdidas en la escoria y en los humos.

Con el fin de evaluar el cambio tecnológico hemos analizado con la misma metodología unas muestras de escorias sin un claro contexto arqueológico, algunas probablemente de época romana, recogidas en superficie en una necrópolis de dicha época cercana a El Calvari o en la llanada de la actual área de recreo junto a la fuente de El Molar, situada a unos 200 m ladera abajo del yacimiento (**Tabla II**) y otras producidas sin ninguna duda por los metalúrgicos del siglo pasado en la Mina Eugenia y la Mina Regia (**Tabla III**).

Tabla II. Análisis SEM-EDX de escorias antiguas del entorno de El Calvari
(% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Na_2O	K_2O	CaO	MnO	FeO	CuO	ZnO	Ag_2O	PbO	BaO	SO
MOLF-1/3	Matriz (vidrio)	0	5,35	42,3	0	0	1,18	5,4	0	24,0	0	0	0	7,17	14,5	0
MOLF-1/4	Fayalita (bastones)	1,56	0	33,2	0	0	0	1,48	0	63,8	0	0	0	0	0	0
MOLF-1/5	Análisis global	1,34	5,03	38,9	0	0	1,13	3,85	0	33,7	0	0	0	5,15	10,9	0
MOLFNW-1/1	Matriz	0	7,52	35	0	0	2,01	4,41	0	2,17	0	0	0	47,0	1,89	0
MOLFNW-1/2	Análisis global	0	8,76	38,1	0	0	2,11	5,39	0	2,36	0	0	0	41,8	1,54	0
PMOLN-1/1	Matriz vítrea	1,53	6,4	26,1	0	0	0,76	4,23	0	1,25	0	0	0	58,2	1,54	0
PMOLN-1/2	Wollastonita	0	0	54,8	0	0	0	42,1	0	0	0	0	0	3,17	0	0
PMOLN-1/3	Análisis global	1,39	6,67	28,0	0	0	1,3	5,03	0	1,6	0	0	0	54,4	1,6	0
PMOLP1-1/1	Wollastonita	0	0	56,2	0	0	0	43,8	0	0	0	0	0	0	0	0
PMOLP1-1/2	Melilita?	8,15	3,3	45,1	0	0	0,94	25,1	0	4,3	0	3,7	0	2,01	7,35	0
PMOLP1-1/3	Walstromita	0	1,81	43,1	0	0	0	21,3	0	0	0	0	0	2,4	31,3	0
PMOLP1-1/4	Análisis global	2,17	7,45	45,4	0	0	2	19,5	0	3,2	0	0	0	3,92	16,4	0
PMOLP1-2/2	Bastones de fayalita	1,69	1,78	33,4	0	0	0	0,96	0	59,7	0	0	0	0	0	0
PMOLP1-2/3	Vidrio de relleno	0	7,63	43,7	0	0	1,71	5,12	0	16,9	0	0	0	11,7	13,2	0
PMOLP1-2/4	Análisis global	0	4,79	39,8	0	0	1,05	2,88	0	37,4	0	0	0	6,43	7,7	0
PMOLP3-1/3	Matriz vítrea	1,31	8,08	37,9	0	0	2,26	5,89	0	2,05	0	1,31	0	39,4	1,67	0

Tabla III. Análisis SEM-EDX de escorias modernas de plomo de El Molar-Bellmunt
(% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Na_2O	Na_2O	CaO	MnO	FeO	CuO	ZnO	Ag_2O	PbO	BaO	SO
MEUG-1/2	Monticellita (matriz)	13,5	0,55	37,2	0	0	0	22	1,88	22,8	0	2,13	0	0	0	0
MEUG-1/3	Celsiana (agujas)	0	26,6	37,8	0	0	2,73	1,21	0	3,14	0	0	0	0	28,5	0
MEUG-1/4	Análisis global	6,16	9,63	31,2	0	0	1,44	12,9	1,11	22,4	0	5,42	0	1,23	5,54	2,91
MREG-1/2	Monticellita (cristales)	15,5	0	37,3	0	0	0	26,6	1,11	17,1	0	2,4	0	0	0	0
MREG-1/3	Celsiana (cristales)	0	25	36,6	0	0	2,75	1,59	0	4,06	0	1,25	0	0	28,7	0
MREG-1/4	Análisis global	8,66	9,07	32,2	0	0	1,54	16,3	0,84	17,5	0	4,41	0	0,3	6,2	2,85

MEUG, Mina Eugenia; MREG, Mina Regia

Entre las muestras del área de la fuente hay escorias vítreas similares a las del yacimiento (MOLFNW, PMOLN-1, PMOLP1-1, PMOLP3-1 en **Tabla II**) que bien pudieran ser arrastres de ladera procedentes del poblado o, en otro caso, indicadores de una tecnología extractiva de las mismas características.

Otras muestras, extraídas de bloques del tamaño aproximado de un puño, son química y mineralógicamente distintas: en ellas se identifica una matriz vítrea en la que se segregan bastones de fayalita (véase **Tabla II**). Las bolitas atrapadas en la escoria son de plomo o plomo-cobre (**Fig. 9**). La composición global de estas escorias (análisis MOLF-1/5 y PMOLP1-2/4 en **Tabla II**) señala pérdidas de plomo entre el 5% y el 7% y cobre por debajo del límite de detección del analizador (0,5%). Estas cifras serían compatibles con escorias de producción de plomo romanas, medievales e incluso posteriores, pero siempre anteriores a la introducción del carbón mineral como combustible del horno (siglo XVIII), dada la ausencia de azufre en la escoria. La formación de fayalita indica la adición a la carga de óxidos de hierro como material fundente y unas condiciones reductoras estrictas en el horno.

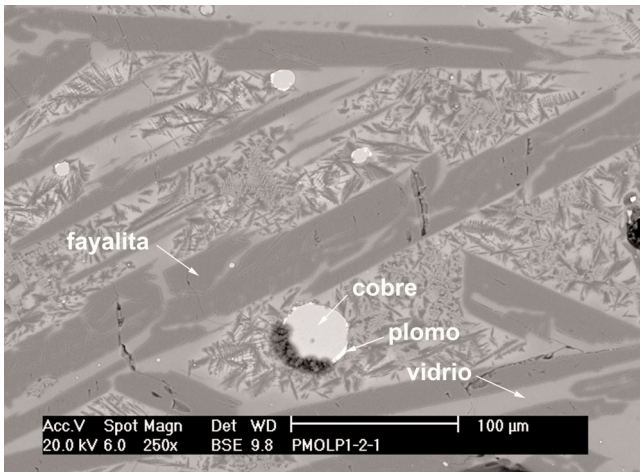


Fig. 9. Componentes estructurales de una escoria de plomo antigua, de cronología indeterminada, del área de la fuente de El Molar. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

Una escoria interesante es la muestra PMOLP1-1, cuya pérdida de plomo es del 3,9%. Es un material de aspecto cristalino y estructura compleja en el que se han identificado cristalizaciones de wollastonita, posiblemente melilita o un mineral afín (el contenido en aluminio es bajo para una melilita), y walstromita ($BaCa_2Si_3O_9$; 34,4% BaO; 25,16% CaO; 40,44% SiO_2) (**Fig. 10**). Estructuralmente la walstromita es parecida a la celsiana ($BaAl_2Si_2O_8$) en la que el aluminio es sustituido por calcio. Como veremos, la celsiana aparece en las escorias modernas pero tampoco es un mineral extraño en escorias de plomo arqueológicas, como ya se ha dicho antes.

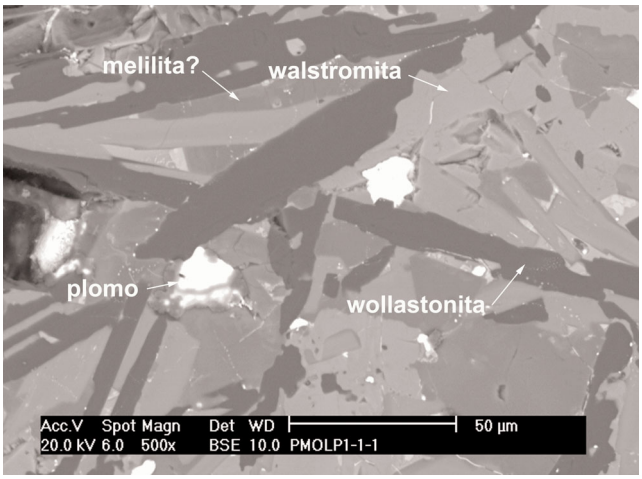


Fig. 10. Componentes estructurales de una escoria de plomo antigua, de cronología indeterminada, del área de la fuente de El Molar. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

Finalmente, la **Tabla III** refleja la composición de dos muestras de escoria de sangrado de los hornos que estuvieron en funcionamiento hasta hace pocos años. Ambas son prácticamente idénticas, compuestas por una matriz de monticellita en la que se segregan agujas de celsiana (**Fig. 11**). Además de las características bolitas de plomo atrapadas en la escoria, en cantidad muy inferior a la de las escorias arqueológicas, se detectan masas de sulfuro de hierro y zinc. La pérdida de plomo es del orden del 1% o menor

y la elevada cantidad de azufre detectada se debe a la recombinación de este elemento procedente de combustible mineral, a la que se suman relictos de sulfuros presentes en la mena tratada. La escorificación se consigue añadiendo cantidades controladas de óxido de hierro y caliza a una ganga alumino-silicatada y baritada de manera que se forme una matriz de monticellita y se segregue celsiana, impidiendo la formación de vidrios plomados que bajarían notablemente el rendimiento del proceso de obtención del plomo.

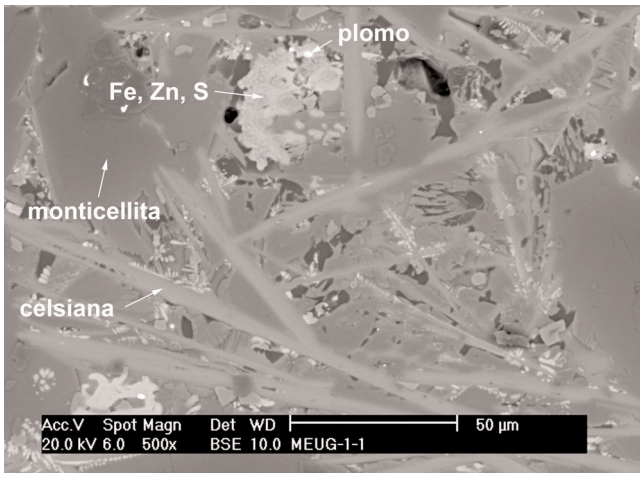


Fig. 11. Componentes estructurales de una escoria de plomo moderna, de la Mina Eugenia. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

Como dato curioso no podemos dejar de mencionar la sorprendente semejanza entre estas dos escorias industriales actuales y las escorias tartésicas de sangrado de la metalurgia plomo-plata de Monte Romero (Kassianidou *et al.*, 1995, 25 tabla I, 26 Fig. 20). Pequeñas diferencias en la composición química hacen que la matriz de las actuales sea monticellita y la de las arqueológicas piroxeno. Pero en ambas domina el campo microestructural la celsiana. Quizás el aspecto diferenciador más destacable sea la pérdida de plomo (medido como PbO), que en las actuales apenas supera el 1% y en las antiguas fluctúa entre el 2% y el 5%.

CONCLUSIONES

Las escorias de El Calvari analizadas en este trabajo ponen de manifiesto un procedimiento de obtención de plomo muy sencillo y poco eficiente que, en algún aspecto como es la formación de escorias de "sílice libre", recuerda las características de esta metalurgia de la misma época en el suroeste de la Península Ibérica. Sin embargo resulta muy llamativa la gran diferencia tecnológica que se percibe entre ambas áreas geográficas. Mientras en Monte Romero la escoria final es de sangrado y con composición y estructura sorprendentemente parecidas a las escorias metalúrgicas actuales, las de El Calvari son simples vidrios muy plomados. A partir de esta observación de índole tecnológica cabe plantearse otras implicaciones económicas y sociales que tienen que ver con el impacto fenicio en estas tierras, cuyo alcance cae fuera de los objetivos de este congreso.

Finalmente, no parecen estar directamente relacionadas con la obtención de plata, pero tampoco diferirían sustancialmente de las que se obtendrían tras el procesamiento de minerales plumbo-argentíferos, a tenor de lo que sabemos de las escorias orientalizantes de las provincias de Huelva y Sevilla (Kassianidou *et al.*, 1995; Rovira y Hunt, e.p.), salvadas las diferencias antes mencionadas.

BIBLIOGRAFÍA

ARMADA PITA, X.L., HUNT ORTIZ, M., TRESSERRAS, J.J., MONTERO RUIZ, I., RAFEL FONTANALS, N. y RUIZ DE ARBULO, J. 2005. "Primeros datos arqueométricos sobre la metalurgia del poblado y necrópolis de Calvari del Molar (Priorat, Tarragona)". *Trabajos de Prehistoria*, 62(1): 139-155.

AUBET, M.E. 1993. "El comerç fenici i les comunitats del Ferro a Catalunya". *Laietania*, 8: 21-40.

HETHERINGTON, R. 1980. "Investigations into primitive lead smelting and its products", pp. 27-40 en W.A. Oddy (ed.), *Aspects of Early Metallurgy*. London.

KASSIANIDOU, V., ROTHENBERG, B. y ANDREWS, PH. 1995. "Silver production in the Tartessian period from Monte Romero". *Arx*, 1: 17-34.

RAFEL FONTANALS, N., ABELLA, J. y MARTÍNEZ, A. 2003. "La zona minera del Molar-Bellmunt-Falset: les explotacions de coure, plom i plata i els interessos comercials fenicis al Baix Ebre". *Revista d'Arqueologia de Ponent*, 13: 155-166.

RAMÓN TORRES, J. 2003. "Els grans factors de trasbalsament". *Cota Zero*, 18: 131-146.

ROVIRA, S. 2000. "Continuismo y renovación en la metalurgia ibérica", pp. 209-221 en *III Reunió sobre Economía del Món Ibèric*, Valencia.

ROVIRA, S. y HUNT, M. (e.p.). 2005. "The "free silica" type of slags: Phoenician (Orientalizing period) production of silver in the south west Iberian Peninsula", en *34th International Symposium on Archaeometry*, Zaragoza 2004.

VILASECA, S. 1943. "El poblado y necrópolis prehistóricos de Molá (Tarragona)". *Acta Arqueológica Hispánica I*, Madrid.

ESCORIAS METALÚRGICAS DEL YACIMIENTO FENICIO DE LA FONTETA (ALICANTE). ESTUDIO PRELIMINAR

METALLURGICAL SLAGS FROM THE PHOENICIAN SITE OF LA FONTETA (ALICANTE). A PRELIMINARY STUDY

M. Renzi[1] & S. Rovira[2]
1. Universidad de Alicante.
2. Museo Arqueológico Nacional / Univ. Autónoma de Madrid.

RESUMEN

Las características tecnológicas de la obtención de metales en el Primera Edad del Hierro son todavía en gran medida desconocidas. En particular, los estudios en el área peninsular bajo los influjos orientalizantes fenicios se han polarizado en la metalurgia de la plata del suroeste, sin que hasta el presente se hayan podido resolver la mayoría de las incógnitas planteadas.

La Fonteta es un poblado fenicio localizado en la costa alicantina cuya excavación ha deparado abundantes evidencias arqueometalúrgicas como son: estructuras de fuego, toberas, escorias, crisoles, restos de fundición y objetos metálicos.

En este trabajo preliminar se ha procedido al estudio mediante microscopía electrónica de barrido y técnicas metalográficas de escorias de producción de hierro y de bronce.

Las escorias de hierro no tienen la morfología ni la composición de las escorias de sangrado. No se detecta fayalita. En uno de los dos casos se aprecia la presencia de material cristalizado que podría ser enstatita o clinoenstatita ($Mg_2Si_2O_6$); en el otro kirschsteinita ($CaFeSiO_4$).

La escoria de bronce, un pequeño bloque de forma plano-convexa, tiene una composición extremadamente compleja y heterogénea, y parece obedecer a un proceso de co-reducción de minerales de cobre, estaño y plomo. En la fase de escoria propiamente dicha de nuevo se detectan cristalizaciones de lo que podría ser kirschsteinita. No hay formación de fayalita.

PALABRAS CLAVE: Metalurgia fenicia, escorias de hierro, escorias de bronce, análisis SEM.

ABSTRACT

The technological features of metal obtaining during the Early Iron Age are yet unknown in a great extent. Particularly, the research in the peninsular area under Phoenician influence has been focused on silver metallurgy of the south-west, but most proposed questions have not yet the proper answer.

La Fonteta is a Phoenician village located at the seashore in the Alicante province the excavation of which has provided abundant archaeometallurgical debris such as fire structures, tuyères, slags, crucibles, metal drops and metal objects.

For this preliminary report iron and bronze slags have been analysed using scanning electron microscope and metallographic techniques. Iron slags are quite different both morphological and compositional from usual tapped slags. Fayalite is not detected. Instead, crystallised material that could be enstatite or clinoentatite ($Mg_2Si_2O_6$) has been detected in one sample; kirschsteinite ($CaFeSiO_4$) in the other one.

The bronze slag, a small plano-convex block, shows a very complex and heterogeneous composition and seems to be formed through a co-smelting process involving copper, tin and lead minerals. Probable kirschsteinite and no fayalite have been detected.

KEYWORDS: Phoenician metallurgy, iron slags, bronze slags, SEM analysis.

INTRODUCCIÓN

El yacimiento arqueológico de La Fonteta está situado dentro del Parque Natural de dunas de arena de Guardamar, en la margen derecha de la desembocadura del río Segura, a 28 Km. al sur de Alicante. El poblado está rodeado por un imponente sistema defensivo cuya excavación ha permitido una más fácil distinción cronológica de las fases de frecuentación del yacimiento, pudiéndose distinguir claramente entre la época anterior a su construcción, denominada Fonteta arcaica, y la posterior que corresponde a la fase Fonteta reciente.

La época arcaica de La Fonteta abarca desde la primera mitad del siglo VIII aC al tercer cuarto del siglo VII aC -momento en el que se construye el recinto murario- mientras el periodo más reciente comprende un arco cronológico que va desde el tercer cuarto del siglo VII hasta la mitad del VI aC aproximadamente. La última fase de ocupación del poblado, anterior a la Rábita de época islámica, corresponde al momento de destrucción y derrumbe de la muralla y coincide con una gran invasión de dunas de arena que afectó a toda el área alrededor del yacimiento (González Prats, 1999).

Ya desde sus primeras fases de ocupación, a principios del siglo VIII aC, y durante toda su frecuentación, la obtención de metales fue uno de los intereses primarios de los fenicios que fundaron La Fonteta. A lo largo de las campañas de excavación llevadas a cabo desde 1996 hasta el 2002, gracias sobre todo al descubrimiento de numerosos vertederos metalúrgicos –como el del corte 5, de especial importancia por su relevante abundancia de materiales– se han podido recoger enormes cantidades de materiales relacionados con la producción de metales. Entre estos restos arqueometalúrgicos destacan por cantidad y variedad las toberas, los crisoles y los abundantísimos hallazgos de escorias y tortas de metal, además de algunos fragmentos de minerales, sobre todo galena, goterones de plomo y trozos de litargirio (González Prats et al., 1999).

El registro de los materiales cerámicos empleados para las operaciones fusorias es muy amplio y variado. Por ejemplo, el elevado número de crisoles recogidos comprende abundantes fragmentos de bordes que nos documentan la variedad de tamaño y de grosor de las paredes de estas vasijas que, en la mayoría de los casos, están enteramente cubiertas por una capa de escoria. Entre los crisoles se han podido distinguir diferentes tipologías -un tipo sencillo y otro con pie o soporte- aunque, por el mal estado de conservación o por las dimensiones reducidas de los fragmentos, en muchas ocasiones resulta difícil reconstruir enteramente su forma original. Se han encontrado, además, algunos soportes anulares, probablemente utilizados para mantener estables los crisoles de tipo ápodo.

Muy relevante es también la cantidad de toberas encontradas, entre las cuales ha sido posible definir dos tipos fundamentales; uno cilíndrico y otro prismático con una o dos perforaciones; muchas de ellas conservan su boca vitrificada o presentan escorificaciones adheridas.

Pero la mayoría de la información obtenida sobre la metalurgia del yacimiento ha sido proporcionada por los cortes 7, 8 y 14, donde el uso de algunos ambientes se ha podido asociar a tareas metalúrgicas por los abundantes hallazgos de toberas, crisoles, fragmentos de moldes de arenisca, tortas de metal, escorias y restos de fundición. Todos estos elementos se pueden poner en relación principalmente con la obtención de cobre (o bronce) y hierro, sin considerar como secundaria la producción de plomo y probablemente también de plata, como haría suponer la presencia de los fragmentos de litargirio.

En la fase arcaica del corte 7 aparecieron algunas estructuras destinadas a operaciones metalúrgicas; en especial se ha podido reconstruir la función de dos dependencias: la habitación occidental muestra una pavimentación constituida por cantos rodados y guijarros, y en ella se encontraron in situ dos pesados machacadores de mineral; la habitación oriental ha proporcionado abundantes escorias metálicas. Tal parece que el primer ámbito estuvo dedicado a la preparación y trituración de minerales y el segundo a la fundición.

Además, el corte 7 ha restituido una serie de suelos arqueológicos que contenían pequeñas cavidades de barro dentro de las cuales se encontró mucha ceniza junto con restos de escorias, fragmentos de tortas de metal -especialmente de hierro-, toberas prismáticas de doble perforación y varios moldes de arenisca. Esta dependencia se ha interpretado como una herrería (González Prats y Ruiz Segura, 1999).

En el corte 8 se ha llegado a excavar los depósitos estratigráficos por debajo del nivel fundacional de la muralla, documentando nuevas estructuras del complejo metalúrgico arcaico, entre las cuales destacan tres hornos, dos de forma circular (**Fig. 1**) y el tercero de forma alargada. Uno de los circulares contenía escorias metalúrgicas, los otros dos no pero es evidente la fuerte alteración térmica de la roca en la que se asientan las tres estructuras de combustión. Otros hornos han sido desenterrados en los cortes 1 y 54.

En conclusión, con el registro de datos actualmente disponible sobre la metalurgia de La Fonteta

se puede afirmar que toda la ocupación del sitio ha estado caracterizada de especial manera por una economía orientada a la producción y comercio de metal. El estudio científico de estos materiales proporcionará en su momento información sobre el nivel tecnológico alcanzado por los fenicios en esta época.



Fig. 1. Restos de estructuras de horno de planta circular de la fase Fonteta arcaica. Obsérvese su situación por debajo del nivel de fundación de la muralla situada al fondo de la imagen.

MATERIALES Y MÉTODOS

El presente estudio introductorio se limita a dos escorias de hierro y una de bronce.

Las muestras de escoria de hierro han sido extraídas de dos bloques del tamaño aproximado de un puño, a su vez fragmentos de tortas de mayor tamaño. La superficie original conservada es irregular, con abundantes oxidaciones ferruginosas. La fractura fresca muestra un material poco poroso, de color marrón-grisaceo oscuro, con pequeñas motas blancas y también con oxidaciones internas. No son escorias de sangrado.

La muestra de escoria de cobre se ha tomado de un bloque completo de forma aproximadamente plano-convexa de unos 8 cm. de diámetro y unos 4 cm. de grosor máximo, de color gris verdoso, con formaciones verdes de sales de cobre. Las superficies son irregulares y la fractura fresca exhibe un material heterogéneo de color gris oscuro con oxidaciones metálicas.

Las muestras seleccionadas han sido montadas en tacos de resina de fraguado rápido, de 25 mm de diámetro y pulidas por el método habitual usado en las preparaciones metalográficas. Para la observación en el SEM se han metalizado con oro.

Las características del equipo utilizado son las siguientes: microscopio electrónico de barrido Philips XL30 con microanalizador DX4i de EDAX, del Servicio Interdepartamental de Investigación (SidI) de la Universidad Autónoma de Madrid, operado por las microscopistas Esperanza Salvador y Marta M. Furió.

Por regla general, las determinaciones analíticas se han efectuado barriendo ventanas del tamaño adecuado, aprovechando las posibilidades de magnificación del microscopio. Sólo en contadas ocasiones se ha recurrido al análisis puntual (spot). Los análisis denominados globales en las tablas de resultados se han efectuando barriendo una ventana representativa.

ANÁLISIS DE ESCORIAS DE HIERRO

La **tabla I** recoge los resultados de los análisis de las fases que constituyen las escorias de hierro.

La escoria F11117 está formada principalmente por una matriz de olivino en el que el magnesio ha sido sustituido en parte por hierro y un poco de calcio (**Fig. 2**). En algunas zonas se detecta piroxeno (enstatita) y en sus proximidades se aprecian fenómenos de reacción de la wustita con el piroxeno para formar olivino (**Fig. 3**).

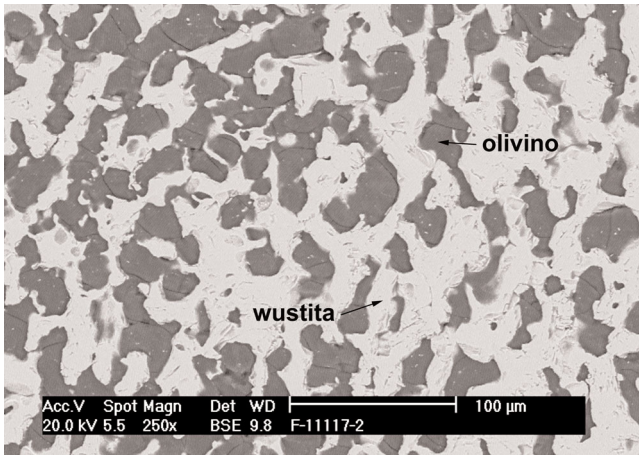


Fig. 2. Estructura de las fases minerales de la escoria de hierro F11117. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

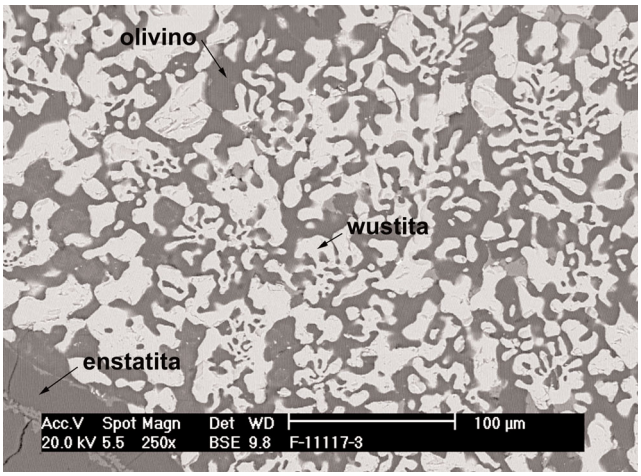


Fig. 3. Estructuras de disolución de wustita para formar olivino en la escoria de hierro F11117. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

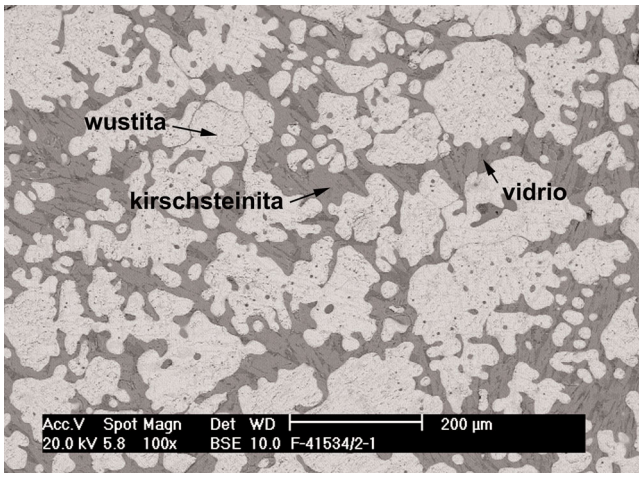


Fig. 4. Estructura de las fases minerales de la escoria de hierro F41534-2. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

Tabla I. Análisis SEM-EDX de las fases constitutivas de las escorias de hierro de La Fonteta
(% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	MgO	Al_2O	SiO_2	P_2O_5	Na_2	K_2O	CaO	FeO
F11117/2	Olivino	20,4	3,49	44,4	3,12	0	0	5,47	23,2
F11117/3	Wustita	0	0	0	0	0	0	0	100
F11117/4	Piroxeno	30,8	3,75	64,6	0	0	0	0,56	0,96
F11117/6	Análisis global 1	14,1	3,57	22,9	1,75	0	0	3,34	54,3
F11117/7	Análisis global 2	8,4	3,06	10,9	0	0	0	1,81	75,9
F41534-2/1	Vidrio de relleno	1,04	24,6	38,2	0	3,03	10,5	15,7	6,95
F41534-2/2	Kirschsteinita	2,94	0	36,1	0	0	0	34,5	26,4
F41534-2/3	Wustita	0	0	0	0	0	0	0	100
F41534-2/4	Análisis global	1,65	5,58	14,8	0	0	1,1	10,6	66,3

La distribución de la wustita en la escoria es variable, como muestran los dos análisis globales de esta muestra en la **tabla I**, habiendo zonas que son prácticamente óxido de hierro.

La escoria F41534-2 es distinta a la anterior. La mayor riqueza en calcio del sistema, junto con tasas bajas de magnesio, ha dado lugar a la formación de kirschsteinita ($CaFeSiO_4$), un nesosilicato del grupo de la monticellita (**Fig. 4**).

Ambas escorias comparten como característica un exceso de wustita que se traduce en una disminución del rendimiento de la transformación óxido-metal.

ANÁLISIS DE UNA ESCORIA DE BRONCE

Esta escoria es enormemente compleja desde el punto de vista estructural por la heterogeneidad con que se distribuyen sus componentes estructurales y por la diversidad composicional y estructural de las fases metálicas que incluye.

La escoria propiamente dicha está formada por una matriz irregular de feldespato en la que, en ocasiones, cristalizan islotes de kirschsteinita (véanse análisis en la **tabla II**), como muestra la **figura 5**. La complejidad de las fases metálicas queda ejemplificada con la imagen de la **figura 6**.

El material blanco es plomo, generalmente conteniendo segregados grises de cobre constituyendo estructuras puntilladas cuya composición reflejan los análisis F41539-1/05 a /07 de la **tabla III**. La presencia de masas aisladas de cuprita y óxido de plomo sugiere un material que se está reduciendo a los metales correspondientes para formar dichas estructuras puntilladas, dada la baja solubilidad mutua del plomo y el cobre.

También abundan las bolitas de bronce (**Fig. 7**), cuya matriz suele ser bronce cobre-estaño con composiciones como las correspondientes a los análisis F41539-1/01 y /03 de la **tabla III**, en la que se segrega abundante plomo para dar compo-

siciones globales como la F41539-1/04. El resultado sería un bronce muy plomado, pobre en estaño.

No se ha localizado casiterita ni estaño metálico. En cambio se han detectado formaciones generalmente esféricas de un silicato con cobre, plomo y estaño (vidrio?) en el que este último elemento es predominante, envueltas generalmente por una capa particularmente rica en estaño (análisis F41539-1/08 y /09 en **Tabla II**).

Tabla II. Análisis SEM-EDX de fases minerales en la escoria de bronce de La Fonteta
(% en peso, como óxidos)

ANÁLISIS	FASE	Mg	Al_2	SiO	Na_2	K_2O	TiO	CaO	FeO	NiO	CuO	SnO	PbO
F41539-	Cuprita en bola	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
F41539-	Centro bola 3	2,63	2,01	21,9	0	0	0	3,32	0	0,98	13,5	40,7	15,8
F41539-	Corona bola 3	0	0	0	0	0	0	0	1,24	0	5,85	65,0	28,0
F41539-	Matriz	8,05	13,1	39,4	1,47	0,77	0	33,6	3,63	0	0	0	0
F41539-	Kirschsteinita	1,17	3,58	33,9	0	0,43	0,83	20,2	35,7	0	2	0	0
F41539-	Matriz	8,06	15,0	40,0	0	0,6	0	32,9	3,5	0	0	0	0

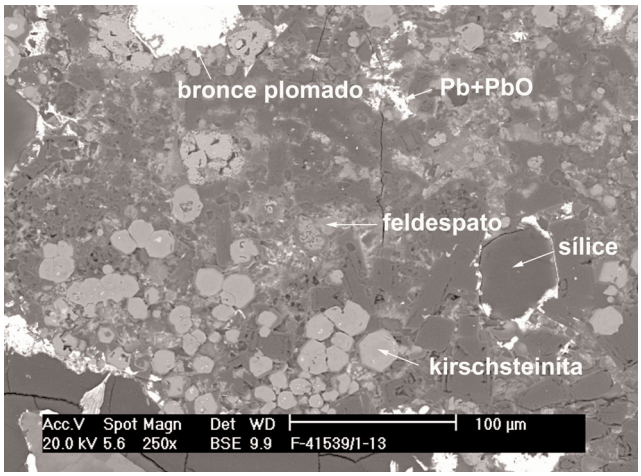


Fig. 5. Estructura compleja de la escoria de bronce F41539-1. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

Tabla III. Análisis SEM-EDX de fases metálicas en la escoria de bronce de La Fonteta
(% en peso, como elementos)

ANÁLISIS	FASE	Cu	Sn	Pb
F41539-	Matriz metal en	97,	2,7	0
F41539-	Matriz metal en	94,	5,7	0
F41539-	Global en bola 2	61,	4,6	33,
F41539-	Masa cobre-plomo	35,	0	64,
F41539-	Masa cobre-plomo	21,	0	78,
F41539-	Masa cobre-plomo	19,	0	80,

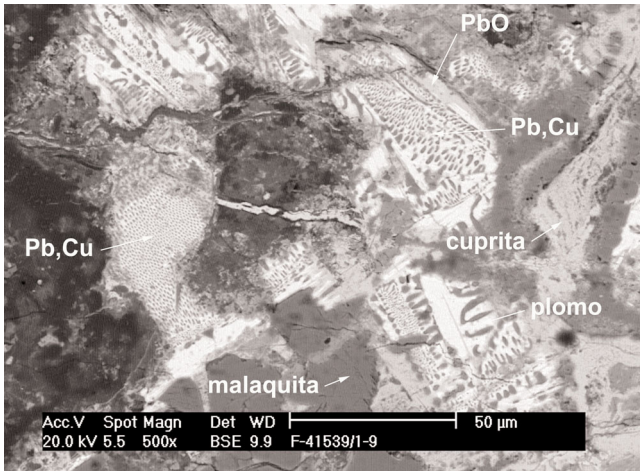


Fig. 6. Detalle de distintas formaciones plomo-cobre en la escoria de bronce F41539-1. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

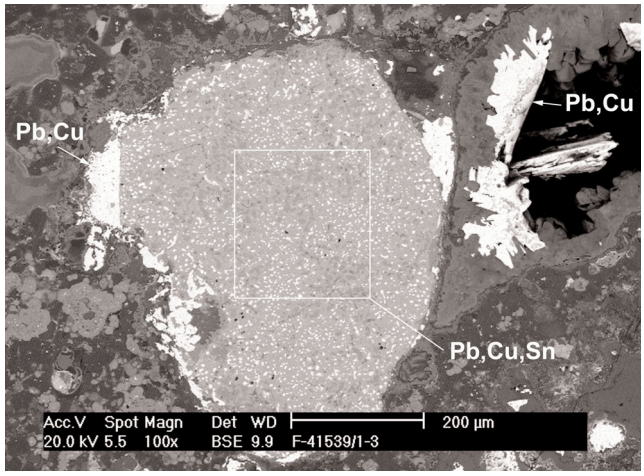


Fig. 7. Detalle de una bola de bronce ternario en la escoria de bronce F41539-1. Imagen SEM, electrones retrodispersados.

DISCUSIÓN

Las escorias de los niveles arqueológicos fundacionales de La Fonteta fechados en los siglos VIII-VII aC corresponden a la fase más antigua de la presencia fenicia en la Península. Su interés radica, en el caso de las escorias de hierro, en que son testimonios tempranos de la implantación de la metalurgia del hierro, y en el caso de la escoria de bronce, en que constituye un ejemplo de la prácticamente desconocida manera de preparar las aleaciones de cobre.

Las características tecnológicas de la obtención de hierro en esas fechas son poco notas, tanto a este lado del Mediterráneo como en Oriente, en el entorno de las metrópolis fenicias de Tiro y Sidón. La composición global de estas escorias férricas es pobre en sílice (entre 10,9% y 22,9%), lo cual sugiere unos conocimientos muy elementales del metalúrgico sobre cómo lograr una buena escoria de bajo punto de fusión. Cuando representamos las composiciones globales en el diagrama ternario de equilibrio de fase CaO-FeO-SiO_2 (**Fig. 8**) observamos que, efectivamente, dos de los puntos (los correspondientes a los análisis F11117/6 y F41534-2/4 en la **Tabla I**) caen relativamente cerca de la región del olivino (o fayalita) pero fuera de ella por defecto de sílice, entre las isotermas de 1.150º y 1.250ºC. El tercer punto (análisis F11117/7) cae lógicamente en la región de la wustita dado su alto contenido en óxido de hierro.

Aunque desconocemos la composición de los minerales de hierro tratados y, por tanto, la cantidad de ganga aportada a la carga del horno, la escasez de sílice parece indicar que no se añadió demasiado material fundente. Esto en sí no es un problema cuando se funden minerales de hierro de buena ley ya que, en teoría, si el ambiente del horno es adecuadamente reductor y el mineral ha sido convenientemente preparado, la reducción en sólido del óxido a hierro ferrítico es posible sin que se produzca gran cantidad de escoria. La escoria que se formara estaría regida por la composición mineralógica de la ganga, más los aportes de la pared del horno y de las cenizas del combustible. Tanto el olivino como la kirschsteinita y el piroxeno detectados en las escorias parecen obedecer a ese comportamiento.

Sin embargo en este caso hay una pérdida importante de hierro en la escoria en forma de wustita, lo cual es síntoma de proceso poco eficiente. Las razones principales del problema pudieron ser dos: tiempo de operación en exceso corto para lograr la reducción total y/o un ambiente reductor insuficiente. La segunda razón no parece acertada ya que tanto la formación de olivino como de kirschsteinita requieren atmósfera reductora. Quedaría

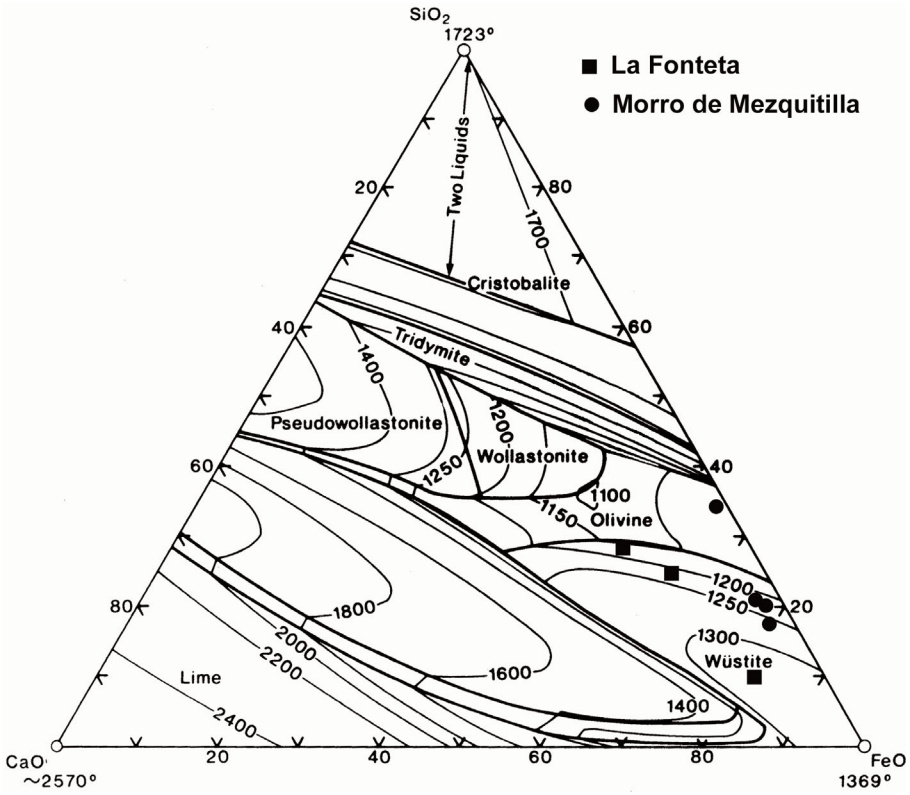


Fig. 8. La composición de las escorias de La Fonteta y Morro de Mezquitilla en el diagrama ternario de equilibrio de fases CaO-FeO-SiO_2.

la primera, un tiempo de operación escaso, como la razón principal de la ineficiencia.

La morfología de los hornos nos puede ayudar a comprender el proceso. En el yacimiento arqueológico se han desenterrado varias cubetas de 50-60 cm de diámetro y unos 30-40 cm de profundidad, con signos de afectación térmica en las paredes y contenido ceniciento, con fragmentos de escoria en el interior y en sus alrededores, que bien podrían ser las estructuras residuales de hornos de pozo de escoria. En el representado en la **figura 9** todavía puede apreciarse el arranque de la pared cilíndrica que constituiría el verdadero cuerpo del horno. No se trataría, pues, de hornos de sangrado de escoria cuya morfología hace necesario que la parte baja del horno esté al nivel o más alta que el suelo o receptáculo de recogida de la colada de escoria, cuando se produzca la apertura de la piquera de sangrado. La escoria producida en los hornos de pozo toma la forma de un bloque más o menos plano-convexo.

En estos hornos la lupia de hierro se forma a la altura de las toberas, que suelen estar situadas al nivel del suelo o un poco más altas, pero siempre por encima del pozo. En ese plano del horno



Fig. 9. Estructura residual de un horno de pozo de escoria de La Fonteta con restos del arranque de la chimenea.

es donde la temperatura es más elevada y donde se produce el monóxido de carbono que actuará como agente reductor. Si el descenso de la carga por debajo de las toberas es demasiado rápido no hay tiempo para reducir el óxido de hierro, que cae al pozo y se integra con la escoria. Generalmente ese descenso rápido es debido a una proporción de carbón demasiado baja en relación con el mineral. Véanse, por ejemplo, la serie de experimentos con este tipo de hornos de Clough (1985) y Nosek (1985). En cualquier caso, las muestras estudiadas de La Fonteta son fragmentos de bloques de escorias de horno de pozo.

Los únicos paralelos que cabe aducir para estos materiales son los analizados por Keesmann y Hellermann (1989) del también yacimiento fenicio de Morro de Mezquitilla (Algarrobo, Málaga). Se analizaron cuatro muestras de escorias de reducción cuyas composiciones se han marcado, a efectos comparativos, en la **figura 8**. Los análisis originales pueden consultarse en Keesmann y Hellermann (1989, 116, Tabla 8). Son también escorias pobres en sílice y arrastran mucho hierro sin reducir que se pierde en la escoria. Otro tanto cabe decir de las del Cerro del Peñón en Toscanos (Vélez-Málaga), un taller fenicio que se fecha en el siglo VII (Keesmann y Niemeyer, 1989). Las temperaturas teóricas de fluidificación son similares a las de las escorias de La Fonteta. Con esas exigencias térmicas es imposible obtener una escoria fluida que pueda ser evacuada sangrando el horno.

A las evidencias estructurales de La Fonteta representadas en la **figura 9** se suman otros ejemplos más tardíos como el horno de Baratti (Populonia, Italia) descubierto por Voss (1988, 93-94), fechado entre el siglo V y el II aC, o los de ambiente céltico de Hungría (Gömöri, 1988), o el excavado recientemente en la ciudad celtibérica de Segeda (Mara, Zaragoza), estudiado por Rovira y Burillo (2003). En todos los casos mencionados se trata de hornos de pequeño tamaño, de no más de 50 cm. de diámetro, que poco tienen que ver con el modelo propuesto por Keesmann y Niemeyer (1989, 107, Fig. 8) para los restos encontrados en el mencionado Cerro del Peñón, a partir de los cuales reconstruyeron un horno de cuerpo tronco-cónico de unos dos metros de base circular y algo menos de altura, con boca de salida de escorias.

Las escorias férricas de La Fonteta son, hoy por hoy, los vestigios más antiguos de la implantación de la siderurgia en la Península Ibérica.

Las escorias de producción de bronce constituyen todavía un tema poco estudiado y lleno de incógnitas, como ha puesto de manifiesto uno de nosotros (véase el trabajo de S. Rovira: "La

producción de bronces en la Prehistoria" en este mismo volumen). La muestra aquí analizada podría ser consecuencia de la co-reducción en un crisol de minerales de cobre, estaño y plomo pero a esta conclusión se llega más por la vía deductiva que por la sola evidencia analítica.

El mineral de cobre pudo ser malaquita o cuprita, de las que se han encontrado restos en la muestra. Sorprende, sin embargo, que entre las formaciones metálicas retenidas en la escoria no haya ninguna bolita o masa de cobre, aunque ello podría atribuirse a la oxidación posterior de este metal de manera que la cuprita presente en la muestra fuera en parte consecuencia de la corrosión metálica y no sólo restos del mineral original.

El estaño pudo entrar en el crisol como casiterita, pero también aquí resulta decepcionante no haber encontrado formaciones residuales de mineral rico en estaño, a excepción de algunas masas aproximadamente esféricas cuya composición recuerda la de un vidrio constituido por un silicato de estaño y plomo, ya mencionadas en el apartado anterior. A tenor de la baja proporción de estaño en las bolitas de bronce se puede asumir que la casiterita añadida no fue mucha, que la mayor parte fue reducida a metal y éste adsorbido o aleado en el cobre.

La cuestión del plomo plantea, en principio menos problemas. Pudo ser añadido a la mezcla de minerales como óxido (litargirio), material que ha sido hallado en las excavaciones de La Fonteta. También podría pensarse que se usó plomo metálico pero la afinidad de este elemento pesado con el cobre es muy baja y, en cambio, las masas de plomo detectadas en la escoria todas contienen cobre segregado (véase la **Fig. 5**), lo que hace pensar en la formación simultánea de ambos metales a una temperatura, por lo menos, ligeramente superior a la de fundición del cobre. El hecho de que este material plomo-cobre no contenga cantidades apreciables de estaño avala la posibilidad de este mecanismo al tiempo que se opone a una formación a partir de la aleación de metal cobre-estaño, por una parte, y con plomo, de otra.

También se podría barajar la hipótesis de la aleación de metales pero en este caso la escoria de crisol resultante parece demasiado voluminosa y compleja.

Entre los pocos estudios existentes sobre producción de bronce cabe mencionar el de Bartelheim et al. (1998) sobre materiales del Bronce Final de dos yacimientos de Bohemia/Sajonia en los que en un caso, se inclinan por la coreducción y en otro por la aleación de metales. Papadimitriou et al. (1992), en cambio, son partidarios de la cementación de cobre con casiterita en las fundiciones de época helenística de la isla de Rodas; también Benvenuti et al. (2003) optan por la misma técnica tras estudiar una escoria de época etrusca del sur de la Toscana. Mientras, más cerca de nuestro ámbito territorial, Rovira (2004) encuentra argumentos para hablar de coreducción entre los materiales orientalizantes tardíos de La Mata (Campanario, Badajoz).

Pero hacen falta nuevos estudios de laboratorio y un muestreo más amplio para poder llegar al fondo de la cuestión.

BIBLIOGRAFÍA

BARTELHEIM, M., NIEDERSCHLAG, E. y REHREN, T. 1998. "Research into prehistoric metallurgy in the Bohemian/Saxon Erzgebirge", pp. 225-229 en Mensch und Umwelt in der Bronzezeit Europas /Man and Environment in European Bronze Age. Kiel (Alemania).

BENVENUTI, M., CHIARANTINI, L., NORFINI, L., CASSINI, A., GUIDER, S. y TANELLI, G. 2003. "The 'Etruscan Tin': a preliminary contribution from researches at Monte Valerio and Baratti-Populonia (Southern Tuscany, Italy), pp. 55-65 en A. Giumlia-Mair y F. Lo Schiavo (eds.), Le problème de l'étain à l'origine de la métallurgie / The Problem of Early Tin, B.A.R. International Series 1199. Oxford (Gran Bretaña).

CLOUGH, R.E. 1985. "The iron industry in the Iron Age and Romano-British period", pp. 179-187 en P.T. Craddock y M.J. Hughes (eds.), Furnaces and Smelting Technology in Antiquity. London (Gran Bretaña).

GÖMÖRI, J. 1988. "The Szakony bloomery workshops", pp. 101-110 en G. Sperl (ed.), The First Iron in the Mediterranean: Proceedings of the Populonia/Piombino 1983 Symposium "Il Primo Ferro nel Mediterraneo". PACT 21. Strasbourg (Francia).

GONZÁLEZ PRATS, A. 1999. La Fonteta 1996-1998. El emporio fenicio de la desembocadura del río Segura. Exposición monográfica (Guardamar del Segura, 9-11 de abril de 1999). Alicante (España).

GONZÁLEZ PRATS, A. y RUIZ SEGURA, E. 1999. "Una zona metalúrgica de la primera mitad del siglo VII en la ciudad fenicia de La Fonteta (Guardamar, Alicante)", pp. 355-357. XXIV Congreso Nacional de Arqueología (Cartagena, 28-31 de octubre de 1997), III. Murcia (España).

GONZÁLEZ PRATS, A., RUIZ SEGURA, E. y GARCÍA MENÁRGUEZ, A. 1999. "La Fonteta, 1997. Memoria preliminar de la segunda campaña de excavaciones ordinarias en la ciudad fenicia de la desembocadura del río Segura, Guardamar (Alicante)", pp. 257-301 en La cerámica fenicia en Occidente: centros de producción y áreas de comercio. Actas del I Seminario

Internacional sobre Temas Fenicios (Guardamar del Segura, 21-24 de noviembre de 1997). Alicante (España).

KEESMANN, I. y HELLERMANN, B. 1989. "Mineralogische und chemische Untersuchungen an Schlacken vom Morro de Mezquitilla". Madrider Mitteilungen 30, pp. 92-117 (1989).

KEESMANN, I. y NIEMEYER, H.G. 1989. "Un centro primitivo de la elaboración de hierro en la factoría fenicia de Toscanos", pp. 99-108 en C. Domergue (coord.), Minería y metalurgia en las antiguas civilizaciones mediterráneas y europeas, Vol. I. Madrid (España).

NOSEK, E.M. 1985. "The Polish smelting experiments in furnaces with slag pits", pp. 165-177 en P.T. Craddock y M.J. Hughes (eds.), Furnaces and Smelting Technology in Antiquity. London (Gran Bretaña).

PAPADIMITRIOU, G., TSAIMOU, C. y VARDAVOULIAS, M. 1992. "Bronze production during the Hellenistic period in the Rhodes island", pp. 225-237 en E. Antonacci (ed.), Archeometallurgia. Ricerche e Prospettive. Atti del Colloquio Internazionale (Dozza Imolese, Bologna, 18-21 de octubre de 1988). Bologna (Italia).

ROVIRA, S. 2004. "Los bronces y otras actividades metalúrgicas", pp. 469-494 en A. Rodríguez Díaz (ed.), El edificio protohistórico de "La Mata" (Campanario, Badajoz) y su estudio territorial, Vol. I. Cáceres (España).

ROVIRA, S. y BURILLO, F. 2003. "Iron smelting in the Celtiberian city of Segeda (Zaragoza, Spain)", pp. 459-466 en International Conference Archaeometallurgy in Europe (Milan, 24-26 de septiembre de 2003), Vol. II. Milan (Italia).

VOSS, O. 1988. "The iron production in Populonia", pp. 91-100 en G. Sperl (ed.), The First Iron in the Mediterranean: Proceedings of the Populonia/ Piombino 1983 Symposium "Il Primo Ferro nel Mediterraneo". PACT 21. Strasbourg (Francia).

PIGMENTOS



MICROSCOPÍA RAMAN EN DOS CONTEXTOS ARQUEOLÓGICOS DE ÉPOCA ORIENTALIZANTE E IBÉRICA

MICRO RAMAN SPECTROSCOPY APPLIED TO ARCHAEOLOGICAL CONTEXTS OF ORIENTALIZING AND IBERIAN PERIOD

A. Sánchez Vizcaíno[1], D. Parras Guijarro[1], M. Montejo Gámez[2] & N. Ramos-Martos[2]
1. Centro Andaluz de Arqueología Ibérica. Universidad de Jaén.
2. Depto. de Química Física y Analítica. Universidad de Jaén.

RESUMEN

El empleo de la Microespectroscopía Raman en el ámbito de los estudios de materiales arqueológicos está adquiriendo una relevancia creciente. Los avances y mejoras acontecidas en la instrumentación Raman durante los últimos años ha hecho posible superar algunas de las limitaciones de esta técnica y convertirla en una técnica de gran utilidad arqueológica.

Su aplicación a los materiales de época ibérica acaba de comenzar, y en este trabajo se presentan los resultados obtenidos en dos contextos arqueológicos de alto significado simbólico y ritual: Convento 2 (Montemayor, Córdoba), perteneciente a la fase formativa de la Cultura de los Iberos (orientalizante, siglo VII a.C.) y la necrópolis de *Tutugi* (Galera, Granada) datada en la fase ibérico pleno (siglo IV a.C.).

En ambos casos el análisis se centró en el estudio de diversos recubrimientos y pigmentos procedentes de las paredes exteriores del asentamiento Convento 2 y de las paredes interiores de las tumbas de la necrópolis de *Tutugi*. Los resultados obtenidos mediante Microscopía Raman se combinaron con los aportados por la Difracción de Rayos-X pudiéndose identificar la naturaleza de los materiales empleados: hematita, goethita, carbón, yeso, calcita.

PALABRAS CLAVE: Iberos, pigmentos, microespectroscopía Raman, XRD

ABSTRACT

The use of Raman microspectroscopy in the field of study of archaeological material is becoming more and more relevant. The improvement developed in the Raman equipment in the last few years have lead to the overcoming of some of this technique's limitations, as a result of which it has become a highly useful archaeological tool.

The sites researched for this paper lie in Andalusia and show two contexts which have a highly symbolic and ritual meaning. The former, *Convento 2* (Montemayor, Córdoba), is a recent finding that consists in a quadrangular structure with a flight of stairs up to the entrance and a well in the centre. It dates back to the period of formation of the Iberian Culture (VIth century b.C.). The latter is the cemetery of *Tutugi* (Galera, Granada), an example of the middle of the Iberian period (IVth century b.C.).

The analysis of both sites focused on various coverings and pigments of the outer walls of the settlement *Convento 2* and of the inner walls of the tumulus of the cemetery of *Tutugi*. The samples were analysed with XRD and MRS. Joint use of these techniques made it possible to identify the materials used, namely iron ore, coal, plaster and calcite.

KEYWORDS: Iberians, pigments, micro Raman Spectroscopy, X-Ray diffraction

INTRODUCCION

El efecto de dispersión inelástica de la luz por la materia, más popularmente conocido como efecto Raman, fue predicho teóricamente por Brillouin y por Smekal a principios del siglo XX. El desarrollo de la técnica analítica basada en este efecto a lo largo del siglo XX fue lento, y su auge no se produjo hasta el descubrimiento de la radiación láser y el desarrollo de fuentes de este tipo

de radiación (ideal por sus características como fuente de excitación para la espectroscopía Raman (Turrell y Corset 1996; Smith y Clark, 2004: McCreery, 2000).

La principal ventaja de la microespectroscopía Raman aplicada el estudio de objetos arqueológicos reside en que no precisa de una preparación de la muestras previa al registro espectral y en su carácter no destructivo (aunque en algunos casos es necesario tener especial cuidado con la intensidad del láser). Junto a ello, la técnica presenta una elevada resolución espacial que la hace ideal para el estudio de pequeños granos de pigmento en el seno de una muestra heterogénea o para casos en que se disponga de pequeñas cantidades de muestra. Dicha propiedad es exclusiva de las microespectroscopías ópticas (Coupry, 2000; Smith y Clark 2002).

Otras ventajas de esta técnica que merecen ser señaladas son: su alta especificidad, la capacidad de trabajar en la región del IR lejano (por debajo de los 400 cm^{-1}) y su versatilidad, si bien en algunos aspectos, frente a otras técnicas de análisis empleadas en el estudio de materiales arqueológicos como son la difracción de rayos-X (XRD) o la fluorescencia de rayos-X (XRF) (Coupry, 2000; Smith y Clark, 2004).

A pesar de las ventajas mencionadas, la técnica MRS no está exenta de limitaciones que, no obstante, pueden ser salvadas en mayor o menor medida. La limitación más inmediata sería su baja sensibilidad, aunque actualmente con el desarrollo de los detectores de tipo CCD está dejando de serlo (Coupry, 2000; Clark, 2002). Por otra parte, aunque es una técnica muy buena para el análisis cualitativo, no lo es tanto para el análisis cuantitativo debido a los efectos que sobre la muestra puedan producir los parámetros elegidos para el análisis y a su vez la variabilidad a que está sujeta la medida en distintos instrumentos. Otro problema viene dado por la ausencia de señal que presentan los metales puros y las aleaciones, que son "invisibles" a la espectroscopía Raman (Smith y Clark, 2004).

Pero sin lugar a dudas, el mayor inconveniente que presenta la MRS es la fluorescencia, fenómeno este capaz de enmascarar las señales de dispersión Raman. Para evitarla existen algunas alternativas. La primera estrategia a seguir es intentar registrar los espectros Raman en diferentes puntos de la muestra, dado que las sustancias que producen fluorescencia es poco probable que estén repartidas de modo homogéneo (Coupry, 2000; Smith y Clark 2004). Una segunda opción utiliza como fuentes de excitación láseres de una longitud de onda en la que la muestra no se presenta fluorescencia. Más recientes son los métodos de manipulación matemática para eliminar el "background", consistentes en el empleo de programas que incluyen algoritmos específicos capaces de restar la señal de fluorescencia en un determinado espectro Raman (Edwards, 2002; McCreery, 2000; Coupry, 2000).

OBJETIVOS

El desarrollo experimentado por la MRS en los últimos 10 años ha repercutido positivamente en la investigación llevada a cabo en otras disciplinas científicas. En concreto el campo de la Arqueología se ha visto beneficiado en gran manera, ampliándose en gran manera el repertorio de materiales susceptibles de ser analizados por esta técnica: material lítico, materiales de construcción, vidrio, fayenza, pigmentos, resinas, ceras, material textil, marfiles, hueso, etc. (Smith y Clark, 2004; Edwards y Chalmers, 2005)

En este estudio los materiales sobre los que se ha trabajado han sido los pigmentos y recubrimientos interiores pertenecientes a dos contextos de carácter ritual y simbólico. Los trabajos ya desarrollados en este campo han reportado avances muy interesantes ampliando el conocimiento sobre los materiales empleados en la fabricación de los pigmentos y su aplicación sobre superficies diversas (Smith y Barbet, 1999; Brysbaert y Vandenabeele, 2004; Mioc *et al.* 2004). Naturalmente, el análisis de este tipo de materiales no es exclusivo de la MRS y es susceptible de ser acometido conjuntamente con otros tipo de técnicas: difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja, fluorescencia de rayos-X de energía dispersa, etc… (Hradil *et al*. 2003; Bikiaris *et al*. 1999; Ferrero *et al*., 2001; David *et al*. 2001; Wang *et al*. 2004).

Dadas las ventajas que aporta la MRS tanto en su uso como en la calidad de la información suministrada, su aplicación a contextos ibéricos debería resultar de gran interés. Hasta el momento su aplicación a este tipo de contextos ha sido escasa, si bien debe destacarse el análisis efectuado sobre de la cerámica griega de la necrópolis ibérica de Cabezo Lucero (Guardamar de Segura, Alicante) (Pérez y Esteve-Tébar, 2004). Con este trabajo se caracterizan los pigmentos que recubren paredes y revocos en dos asentamientos de época ibérica y orientalizante de marcado carácter ritual: la necrópolis de Túgi (Galera, Granada) y la estructura ritual Convento 2 (Montemayor, Córdoba). Para llevar a cabo ese objetivo se ha puesto en práctica un doble proceso analítico que combina XRD y MRS.

El efecto final de este trabajo va más allá del mero conocimiento de los materiales y minerales empleados, será de gran utilidad en los proyectos

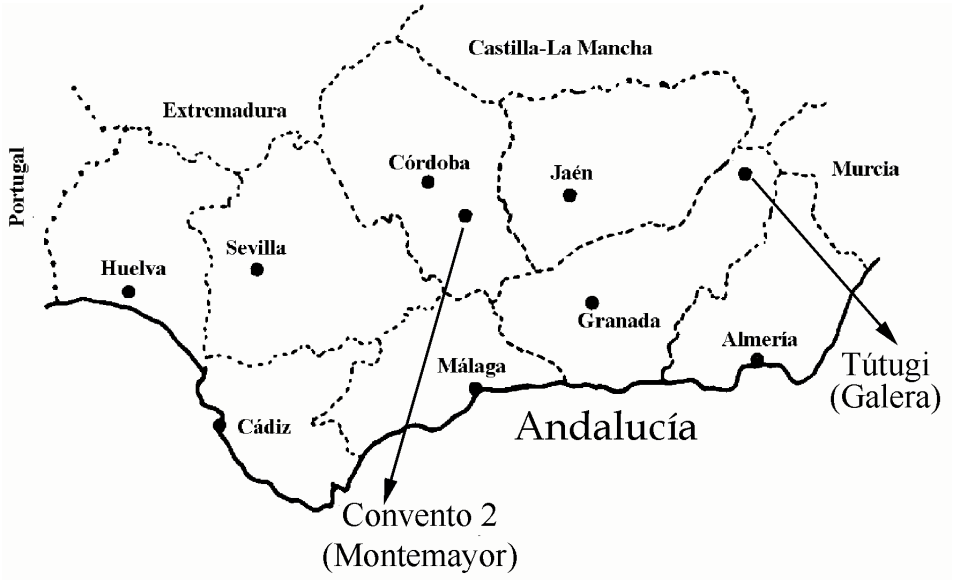


Fig. 1. Localización de la necrópolis de Tutugi (Galera, Granada) y de la estructura ritual Convento 2 (Montemayor, Córdoba).

de restauración y puesta en valor de ambos asentamientos al poder emplearse los mismos materiales que se usaron en época orientalizante e ibérica, y sentará las bases de los futuros estudios sobre la procedencia autóctona o alóctona de los materiales empleados en su elaboración.

EL CONTEXTO ARQUEOLÓGICO Y MUESTREO

La necrópolis de *Tutugi* se encuentra situada en Galera (Granada, España). Aunque fue descubierta en 1914, las excavaciones no comenzaron hasta el año 1918 y fueron llevadas a cabo por Cabré y Motos (1920). La mayor parte de la información que hoy en día se conoce de esta necrópolis es consecuencia de estas intervenciones y sólo recientemente en los años 2000 y 2001 se acometió una nueva campañas de excavación (Rodríguez Ariza *et al*., 2004). Desafortunada-mente, y dada la importancia de los ajuares contenidos en las tumbas principales, la necrópolis sufrió durante años continuos saqueos que dificultaron la excavación y estudios de muchas tumbas cuando no su completa excavación.

En total, Cabré y Motos descubrieron al menos 134 tumbas más un conjunto de tumbas que por su menor importancia no llegaron a numerar. De los diversos tipos de tumbas que componen las necrópolis el tipo más interesante y característico es la tumba de cámara y pasillo recubierta por un túmulo, aunque existen otros tipos compuestos básicamente por una fosa sin túmulo. Cronológicamente la necrópolis se desarrolló principalmente durante el siglo IV a.C. y corresponde por tanto a la fase Ibérico Pleno, es decir, al momento de más desarrollo de la cultura de los iberos.

Como se ha comentado durante los años 2000 y 2001 se llevó a cabo una primera fase de intervención arqueológica cuyo objetivo era la limpieza y re-excavación en su caso de algunas de los túmulos como parte de un proyecto a largo plazo que pretende la difusión y exposición pública de la necrópolis (Rodríguez Ariza *et al*., 2004).

En esta primera fase se re-excavaron y limpiaron cinco túmulos (nº 21, 22, 32, 57, 78) y como consecuencia sobre las paredes de piedra aparecieron recubrimientos internos que no habían sido afectados por la antiguas excavaciones y saqueos. Esos nuevos recubrimientos (revocos) de color blanco estaban decorados en algunos casos usando pigmentos de color rojo (túmulos 57 y 78) y negro (túmulo 32), aunque también en otros casos aparecían sin decorar o no se había conservado la coloración (túmulos 21 y 22).

El segundo asentamiento arqueológico objeto de estudio y denominado Convento 2 ha sido des-



Fig. 2. Necrópolis de Tutugi (Galera, Granada). Túmulo 57.

cubierto recientemente, en el verano del 2004, hecho este responsable de la menor información acerca del mismo y de su interpretación final. El asentamiento se encuentra situado en Montemayor (Córdoba, España) y su descubrimiento fue el resultado de la construcción de una autovía. Con una cronología provisional que lo sitúa en la fase orientalizante previa al desarrollo de la cultura de los iberos (siglo VII a.C.), lo que si resulta claro es su marcado carácter simbólico y ritual. Se trata de una estructura arqueológica rectangular de 5 x 4 m con una escalera adosada a la pared oeste y un pozo circular en la zona central de 1.30 m de diámetro y 6 m de profundidad. Las paredes que encierran el pozo fueron construidas con ladrillo de adobe y revocadas con un componente blanco decorado a su vez con un pigmento rojo.



Fig. 3. Planta de la estructura ritual Convento 2, Montemayor, Córdoba.

Las muestras de los túmulos de *Tutugi* no fueron tomadas directamente por los investigadores del CAAI, ya que el presente estudio se planteó con posterioridad a la excavación. Es por ello por lo que no se pudo realizar un muestreo más sistemático de los túmulos y hubo que analizar las muestras que proporcionaron los excavadores. Del total de muestras tomadas (18) fueron válidas para este estudio 9: 5 pertenecientes a los revocos internos, 3 de pigmentos rojos y una de pigmento negro (**Tabla I**).

En la estructura ritual de Convento 2 el muestreo fue realizado justo después de la excavación del sitio, lo cual hizo posible seleccionar las áreas de muestreo en relación a los objetivos perseguidos. Aunque se tomaron un mayor número de muestras pertenecientes a la roca natural y los pavimentos que rodeaban el pozo y los muros de cierre, para este estudio se han seleccionado dos muestras correspondientes al muro sur, el mejor conservado, y en el que se podrían establecer con mejor claridad la naturaleza del revoco de los muros de adobe y del pigmento rojo que debió envolver toda la estructura arqueológica (**Tabla I**).

Tabla I. Muestras analizadas en Tutugi y Convento 2

TUTUGI		
Muestra	**Color**	**Localización**
21014-1	Blanco	Túmulo 21
22006	Blanco	Túmulo 22
32004-2	Blanco	Túmulo 32
57006-2	Blanco	Túmulo 57
78006-4	Blanco	Túmulo 78
57004	Rojo oscuro	Túmulo 57
57006-1	Roja claro	Túmulo 57
78006-3	Rojo claro	Túmulo 78
32004-1	Negro	Túmulo 32
CONVENTO 2		
MS1	Rojo	Pared sur
MS2	Blanco	Pared sur

METODOLOGÍA

El procedimiento analítico se estructuró en dos fases: una primera analizando las muestras por XRD y una segunda en la que a partir de los resultados obtenidos mediante la XRD se seleccionaron una serie de muestras para su análisis por MRS.

Para el análisis por XRD se ha recurrido al método de polvo cristalino, utilizando para ello muestras de aproximadamente 1 g y un difractómetro Siemens D 5000 perteneciente al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Los parámetros experimentales fueron los siguientes: ángulo de 3 a 60°, paso 0.02°, tiempo de paso 0.4s. La interpretación de los picos se efectuó mediante la base de datos Xpowder y la literatura especializada (Hurlbut y Klein, 1988).

El análisis Raman se llevó a cabo empleando un Espectrómetro Renishaw Raman "in Vía" Reflex acoplado a un microscopio confocal Leika DM LM y a un detector CCD refrigerado por sistema Peltier (-70 C). Como fuente de excitación se empleo un láser de Ar de 514.5 nm (Laser Physics, modelo 23S514) con una resolución espectral menor de 1 cm^{-1}. El intervalo espectral fue de

200-2000 cm^{-1}. La potencia del láser osciló, según las muestras, entre 1.25 y 18.75 mW, realizándose de 1 a 20 acumulaciones para obtener una buena relación señal-ruido. La medición se realizó directamente sobre la muestra sin ningún tipo de preparación previa.

La identificación de los recubrimientos y pigmentos se efectuó a partir de la consulta y comparación de los espectros obtenidos con los publicados en otros trabajos de referencia (Bell *et al*. 1997; Burgio y Clark, 2001; Bouchard y Smith, 2003) y mediante la consulta de la base de datos *Thermo Spectral ID database.*

RESULTADOS

NECRÓPOLIS DE TÚTUGI

Recubrimiento blanco. Como ya se ha indicado en los cinco túmulos excavados se recuperaron muestras del revoco blanco que recubría el interior de la tumba. El análisis por XRD de las cinco muestras mostró claramente que la materia prima principal empleada en su fabricación fue el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Junto al yeso también se identificó la presencia minoritaria de dolomita [$CaMg(CO_3)_2$] y cuarzo (SiO_2) (**Fig. 4**). Aunque los resultados de la difracción fueron concluyentes, se consideró interesante compararla con los datos obtenidos por MRS analizando una de las muestras (21014-1). El espectro obtenido no deja lugar a dudas sobre la composición de la muestra al mostrar de nuevo las bandas características del yeso: 491, 628, 670, 1013 y 1132 cm^{-1} (**Fig. 5**).

Pigmento negro. En el caso del pigmento de color negro (muestra 32004-1) tal y como se observa en el difractograma, aparecen los picos característicos del yeso y la dolomita correspondientes al recubrimiento blanco sobre el que se aplicó el pigmento negro. Además se ha detectado la presencia de micas que deben pertenecer a la matriz arcillosa utilizada en la elaboración del pigmento, no obstante ninguna de esas especies minerales es la responsable del color negro de la muestra. Puesto que la XRD no pudo precisar el origen del pigmento negro, se sometió a análisis por MRS obteniéndose un espectro con dos picos amplios en 1375 y 1590 cm^{-1}, identificándose la presencia de carbón amorfo como el compuesto causante de esta coloración (**Fig. 6**). El pequeño tamaño de las partículas y la ausencia del pico del fosfato en 960 cm^{-1} descartarían que el carbón procediera de la quema de hueso o marfil. En consecuencia, el carbón amorfo o el hollín del cual procede el color negro del pigmento estaría producido por la combustión de materia vegetal o aceite (Ambers, 2004).

Pigmento rojo. La XRD aplicada a las muestras de color rojo (57004, 57006-1 y 78006-3) consiguió identificar la presencia de minerales como el yeso y la dolomita, de nuevo los minerales característicos del recubrimiento interno del túmulo sobre el que se ha aplicado el pigmento rojo. El uso de material arcilloso y arena para la elaboración del pigmento provoca la aparición de picos, aunque en menor proporción que los anteriores, correspondientes a las micas y el cuarzo (**Fig. 7**). Lo realmente significativo de estos análisis realizados por XRD es la no aparición de picos que puedan dar información acerca del mineral responsable del color rojo. La causa de su ausencia debe buscarse en la falta de cristalinidad de la muestra y/o en una selección no idónea de parámetros experimentales.

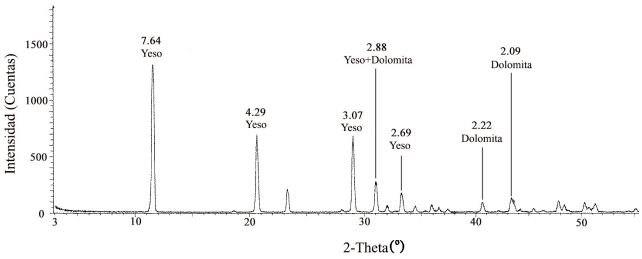


Fig. 4. Difractograma de la muestra 21014-1.

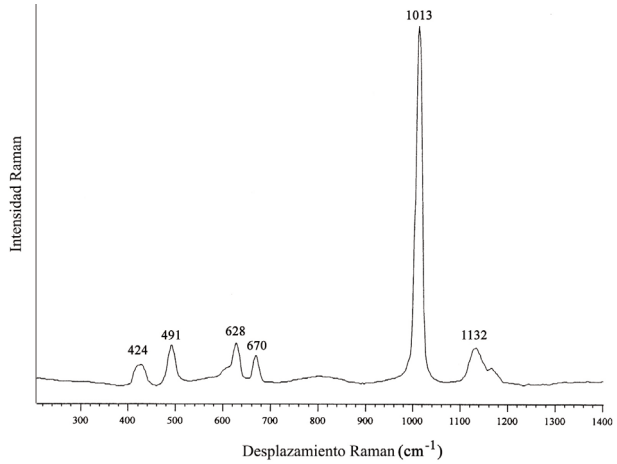


Fig. 5. Espectro Raman de la muestra blanca 78006-4 mostrando las bandas del yeso.

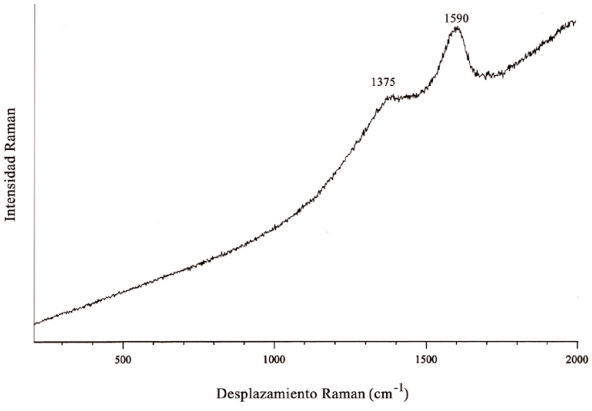


Fig. 6. Espectro Raman de la muestra negra 32004-1 mostrando las bandas del carbón.

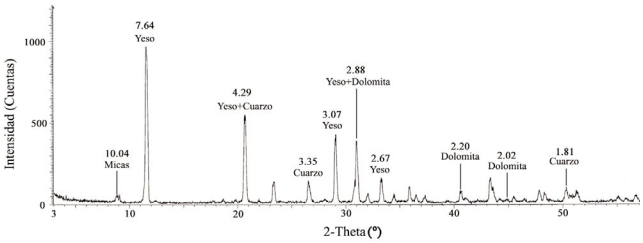


Fig. 7. Difractograma de la muestra 57006-1.

Para conocer entonces el tipo de pigmento rojo empleado se realizaron los análisis mediante MRS. La muestra 78006-3 registró un espectro con bandas en: 222, 292, 407, 492, 607, 662 y 1320 cm^{-1} (**Fig. 8**) es decir, la bandas características de la hematita (α-Fe_2O_3), siendo por tanto este mineral el responsable de la aparición del color rojo oscuro en la muestra (De Faria *et al*., 1997). La banda que aparece a 662 cm^{-1} coincide con la de la magnetita, y su presencia en el espectro de la hematita ha sido explicada normalmente por la transformación parcial de la hematita en magnetita provocada por la acción del láser (Bouchard y Smith, 2003).

Las otras dos muestras de pigmento rojo (57004 y 57006-1) tienen una procedencia común, ya que pertenecen al mismo túmulo de la necrópolis, y ofrecen unos espectros Raman más complejos y con bastantes similitudes. La muestra 57004 presenta un espectro con las bandas correspondientes al oxi-hidróxido de hierro conocido como goethita (α-FeOOH) (**Fig. 9**) que sería el causante del color rojo claro: 218, 238 283, 393, 592 y 1286 cm^{-1}. Los dos últimos valores presentan un desplazamiento superior al esperado y, junto con la aparición de las bandas en 284 y 215 cm^{-1}, redundan en el planteamiento de Bouchard y Smith para quienes la variabilidad en el espectro Raman de la goethita procedería o se basaría en variaciones en la estructura cristalina de los productos de alteración del hierro (Bouchard y Smith, 2003).

Junto a estas bandas también se ha podido observar la presencia a 465 cm^{-1} de la banda característica del cuarzo, probablemente debido al uso de arena en la elaboración del pigmento. Es probable que la anchura de esta banda sea la responsable de la no aparición de la banda a 492 cm^{-1}, también característica de la goethita, no obstante puede observarse la presencia de un hombro en la banda de 465 cm^{-1} que podría corresponder a esta banda oculta.

El espectro de la muestra 57006-1 (**Fig. 9**) es algo más complejo que el anterior, siendo los valores de las bandas Raman también los correspondientes a la goethita: 217, 279, 389, 490, 589, 1124 y 1294 cm^{-1}. Al igual que en la muestra 57004, las bandas a 589 y 1294 cm^{-1} se encuentran desplazadas respecto de los valores esperados. Además de las bandas pertenecientes a este mineral de Fe, se han registrado bandas con valores de 664, 1002 y 1103 cm^{-1} que hacen notar la presencia del yeso procedente de la base sobre la que se ha aplicado el pigmento.

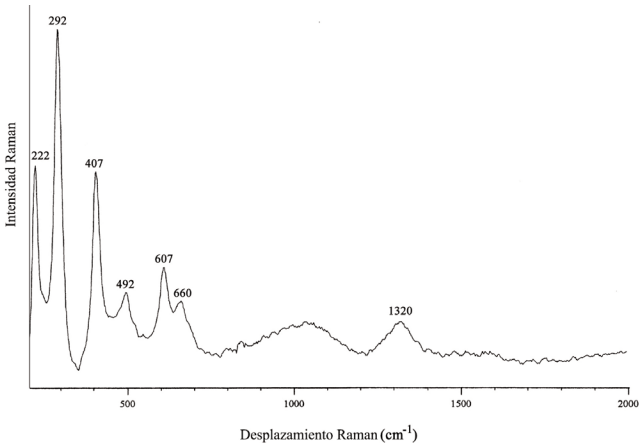


Fig. 8. Espectro Raman de la muestra roja 78006-3 mostrando las bandas de la hematita.

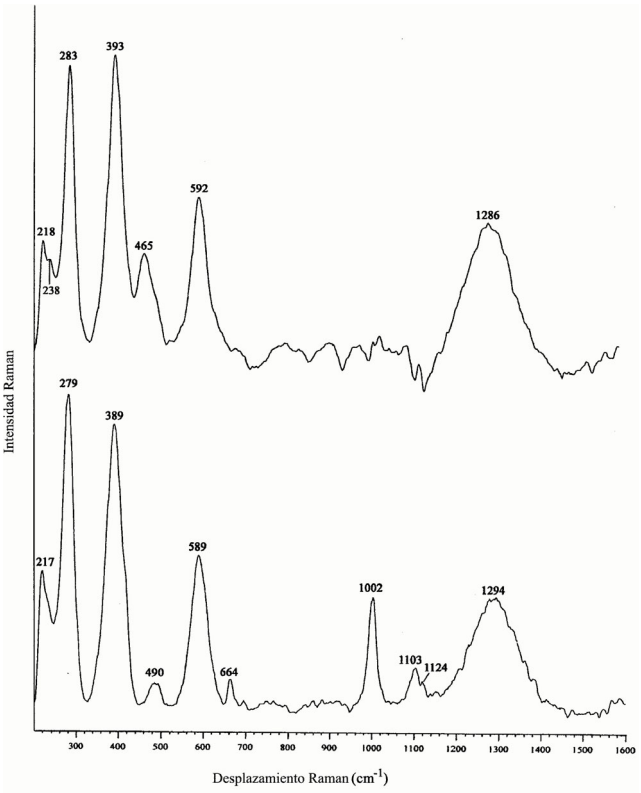


Fig. 9. Espectro Raman de las muestras rojas 57004 (superior) y 57006-1 (inferior) mostrando las bandas de la goethita.

CONVENTO 2

Recubrimiento blanco. Mediante los análisis realizados por XRD, se observaron en la muestra MS2 los picos correspondientes al cuarzo (SiO_2) y la calcita ($CaCO_3$), minerales que forman la materia prima empleada en la elaboración del

recubrimiento (**Fig. 10**). La calcita actuaría como ligante y el cuarzo como árido. El estudio del recubrimiento fue completado con el uso de la MRS, técnica que sirvió para identificar y afirmar con más claridad la presencia de calcita en la muestra, tal y como se observa en el espectro Raman obtenido que presenta las bandas características de la calcita: 280, 711 y 1085 cm^{-1} (**Fig. 11**).

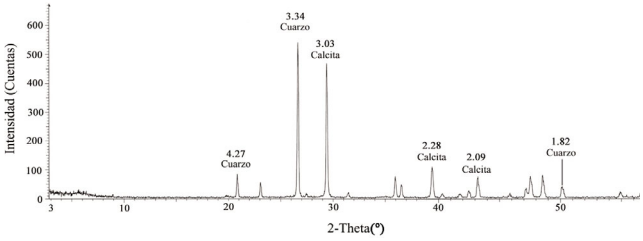


Fig. 10. Difractograma de la muestra MS2.

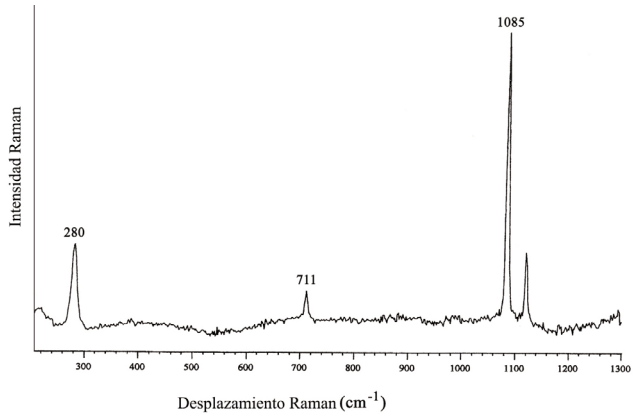


Fig. 11. Espectro Raman de la muestra MS2 mostrando las bandas de la calcita.

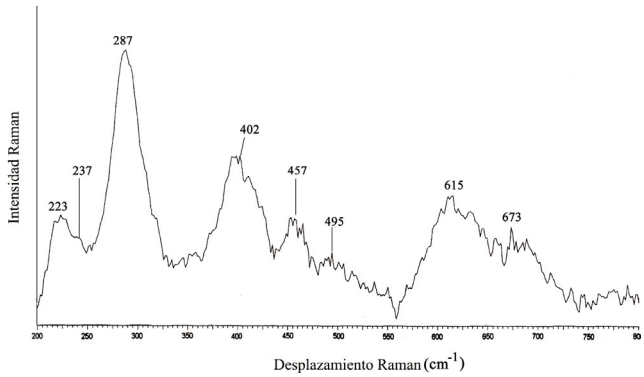


Fig. 12. Espectro Raman de la muestra roja MS1 mostrando las bandas de la hematita.

Pigmento rojo. La muestra de color rojo (MS1) fue estudiada únicamente mediante MRS, proporcionando resultados bastante concluyentes acerca de la naturaleza del pigmento rojo. En el espectro Raman obtenido se registran las bandas características de la hematita: 673, 615, 495, 402, 287, 237 y 223 cm^{-1} (**Fig. 12**). En lo que se refiere a la banda 673 cm^{-1}, al igual que ocurría con la muestra 78006-3 de Tutugi, podría ser atribuida a la presencia de magnetita como consecuencia de la intensidad del láser. Es notable la presencia en este espectro de la banda indicativa del cuarzo a 457 cm^{-1}, probablemente por el uso de arena en el proceso de elaboración del pigmento (David *et al*. 2001).

CONCLUSIONES

El trabajo que se ha desarrollado sobre los recubrimientos internos de las tumbas de la necrópolis de *Tutugi* y sobre los recubrimientos de las paredes del Convento 2, ha permitido conocer la composición de éstos gracias al uso conjunto de la XRD y de MRS. Con esta última técnica se han podido completar y en algún caso también superar los datos y resultados obtenidos mediante XRD. Concretamente, la identificación de pigmentos negros que emplean carbón vegetal es simple, rápida e inequívoca mediante la aplicación de MRS.

En la necrópolis de *Tutugi* el recubrimiento interno de las cinco tumbas estudiadas se llevó a cabo empleando yeso, y sobre este se aplicaron dos tipos de pigmentos rojos (túmulo 57 y 76) y un pigmento negro (túmulo 32). En el caso del pigmento rojo, uno fue fabricado con hematita (rojo oscuro) y otro con goethita (rojo claro). Estos pigmentos fueron aplicados en una mezcla que contenía muy probablemente micas y arena (cuarzo). La diferente coloración de ambos pigmentos rojos se debería por tanto al uso de dos tipos diferentes de minerales de hierro.

En lo que se refiere a la muestra de color negro, la ausencia en XRD y en el espectro Raman, de picos característicos del mineral conocido como apatito [$Ca_3(PO_4)_2$] fue determinante para su exclusión como agente causante del color negro. Se determinó mediante MRS que el compuesto responsable del color negro era el carbón amorfo cuyo origen procedería de la combustión de materia vegetal o aceite.

En la estructura Convento 2 el recubrimiento blanco se fabricó de manera diferente ya que en lugar de emplear yeso se utilizó calcita junto con el cuarzo. En cuanto al pigmento rojo oscuro aplicado sobre el recubrimiento el mineral de hierro empleado fue de nuevo la hematita, muy probablemente aplicada en una mezcla en la que la arena era un componente fundamental.

Con la información obtenida en ambos yacimientos sobre el proceso de fabricación de los recubrimientos se facilita el proceso de restauración de las estructuras arqueológicas al poder fabricase utilizando los materiales que se emplearon hace más de 2300 años. De esta manera la puesta en valor y la difusión social de estos asentamientos se realizará sobre bases fiables y se aportará al espectador una imagen lo más exacta

posible acerca de cómo era el mundo de la muerte y el ritual entre los iberos.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer la ayuda prestada a los Servicios Técnicos de Investigación de Jaén y de la Universidad de Granada y al Departamento de Química-Física y Analítica de la Universidad de Jaén. También mostramos nuestro agradecimiento a María Oliva Rodríguez Ariza directora de la intervención arqueológica en la necrópolis de *Tutugi*, a Carmen López Lara directora de la intervención arqueológica en Convento 2, y a la fundación Ramón Areces por el apoyo prestado a Manuel Montejo en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

AMBERS, J. 2004. «Raman analysis of pigments from the Egyptian old kingdom». *J. Raman Spectrosc.*, 35: 768-773

BELL, J.M., CLARK, R.J. y GIBBS, P.J. 1997. «Raman spectroscopy library of natural and synthetic pigments (pre-approx. 1850 AD». *Spectrochimica Acta, Part A*, 53A: 2159-2179.

BIKIARIS, D., DANIILIA, S., SOTIROPOULOU, S., KATSIMBIRI, O., PAVLIDOU, E., MOUTSATSOU, A.P. y CHRYSSOULAKIS, Y. 1999. «Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece» *Spectrochimica Acta Part A* 56 (1): 3-18.

BOUCHARD, M. y SMITH, D.C. 2003. «Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass». *Spectrochimica Acta, Part A*, 59A: 2247-2266.

BRYSBAERT, A. y VANDENABEELE, P. 2004. «Bronze Age painted plaster in Mycenaean Greece: a pilot study on the testing and application of micro-Raman spectroscopy». *J. Raman Spectrosc.*, 35: 686-693.

BURGIO, L. y CLARK, R.J.H. 2001. «Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation». *Spectrochimica Acta, Part A*, 57A: 1491-1521.

CABRÉ, J. Y MOTOS, F. 1920. *La necrópolis ibérica de Túrugi (Galera), provincia de Granada. Memoria de las excavaciones practicadas en 1918*. Memoria de la Junta Superior de Excavaciones y Antigüedades, 25.

CLARK, R.J.H. 2002. "Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface". *Comptes Rendus Chimie*, 5: 7-20.
COUPRY, C., 2000. «Application of Raman microspectrometry to art objects». *ANALUSIS*, 28-1: 39-46.

DAVID, R.A., EDWARDS, H.G.M., FARWELL, D.W. y DE FARIA, D.L.A. 2001. «Raman spectroscopic analysis of ancient Egyptian pigment». *Archaeometry,* 43 (4): 461-473.

DE FARIA, D.L.A., SILVA, S.V. y DE OLIVEIRA, M.T. 1997. «Raman microspectroscopy of some iron oxides an oxyhydroxides». *J. Raman Spectrosc.*, 28: 873-878.

EDWARDS, H.G.M. 2002. «Raman Microscopy in art and archaeology. Illumination of historical mysteries in rock art and frescoes». *Spectroscopy,* 17 (2): 16-40.

EDWARDS, H.G.M. y CHALMERS, J.M. 2005 (eds). Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History. The Royal Society of Chemistry. Cambridge.

FERRERO, J.L., ROLDÁN, C., JUANES, D. y ROVIRA, S. 2001. «Análisis EDXRF de pigmentos de la Dama de Baza (s. IV a.C.)», pp. 109-115. B. Gómez, M. A. Respaldiza y Mª L. Pardo (eds.) *III Congreso Nacional de Arqueometría*. 28 sep-1 Oct 1999 Universidad de Sevilla y Fundación el Monte. Sevilla.

HRADIL, D., GRYGAR, T., HRADILOVA, J. y BEZDICKA, P. 2003. «Clay and iron oxide pigments in the history of painting». *Appli. Clay Sci*., 22: 223-236.

HURLBUT, C. y KLEIN, C. 1988. Manual de mineralogía de Dana. Editorial Reverté. S. A. Barcelona. Tercera Edición.

MCCREERY, R.L. 2000. «Raman spectroscopy for chemical analysis». (Eds: J.D. Winefordner). John Willey and sons. New York

MIOC, U.B., COLOMBAN, PH., SAGÓN, G., STOJANOVIĆ, M. y ROSIĆ, A. 2004. «Ochre decor and cinnabar residues in Neolithic pottery from Vinča, Serbia». *J. Raman Spectrosc.*, 35: 843-846.

PÉREZ, J.M. y ESTEVE-TÉBAR, R. 2004. «Pigment identification in Greek pottery by Raman Microspectroscopy». *Archaeometry*, 46 (4): 607-614.

RODRÍGUEZ-ARIZA, Mª.O., MOLINA, F. y TURATTI, R. 2004. «Trabajos de documentación arqueológica en la necrópolis ibérica de Túrugi (Galera, Granada)». *Anuario Arqueológico de Andalucía* 2001, Vol. II: 144-150.

SMITH, D.C. y BARBET, A. 1999. «A preliminary Raman microscopic exploration of pigments in wall paintings in the Roman tomb discovered at Kertch, Ukraine, in 1981». *J. Raman Spectrosc.*, 30: 319-324.

SMITH, G.D. y CLARK, R.J.H. 2004. «Raman microscopy in archaeological science». *J. Archaeological Sci.*, 31: 1137-1160.

TURRELL, G. y CORSET, J. 1996. Raman microscopy. Developments and Applications. Elsevier Academic Press. Amsterdam.

WANG, X., WANG, C., YANG, J., CHEN, L., FENG, J. y SHI, M. 2004. «Study of wall-painting pigments from Feng Hui Tomb by Raman spectroscopy and high-resolution electron microscopy». *J. Raman Spectrosc.* 35 (4): 274-278.

ALTERACIÓN DE PINTURAS DORADAS: EL CASO DE SANT BENET DE BAGES

WEATHERING OF GOLDEN PAINTINGS: SANT BENET DE BAGES CASE

S. Boularand[1], P. Giráldez[1], A. Lluveras[1] & M. Vendrell-Saz[1]
1. Patrimoni-UB, Dept. Cristalografia i Mineralogia. Universitat de Barcelona.

RESUMEN

Este artículo analiza las pinturas doradas del silo XVIII que decoran la cripta del monasterio de Sant Benet del Bages, en las proximidades de Barcelona. En la cripta se distinguen dos tipos de decoraciones doradas: la original aplicando el pan de oro sobre un bol, y reparaciones a base de oro en polvo aplicado con un aglutinante, probablemente proteico. En ambos casos la base de preparación es de yeso.

El estudio de los dos tipos de dorados se ha llevado a cabo mediante la observación de secciones pulidas al microscopio óptico y al microscopio electrónico acoplado a un detector elemental (EDS), así como mediante la adquisición y posterior interpretación de espectros de FTIR mediante celda de diamante y microscopio para seleccionar las partículas en cuestión.

Existen diferencias evidentes entre los dos tipos de dorado; con el tiempo las reparaciones parecen negras debido al oscurecimiento del medio orgánico con que fueron aplicadas. Además, los resultados demuestran la presencia de oxalatos de calcio que se consideran el producto final de la degradación de este medio orgánico.

PALABRAS CLAVE: dorado con mordiente; oro en polvo; oxalatos de calcio; degradación.

ABSTRACT

This paper analizes the golden paintings of the 18th decoration of the cript of Sant Benet de Bages, a medieval monastery not far from Barcelona. There are two types of golden decoration, namely the original made by the application of a gold foil on a bol substrate, and a repair done by painting with gold particles in a binding medium, probably a protein, both on a gypsum basis. The analyses of both were done trough study of polished sections with optical microscopy and scanning electron microscopy with EDS facility, as well as trough the acquisition of FTIR spectra under a microscope in order to analyse particles of each layer.

After time, the first remain unaltered while the repaints look almost black due to the darkening of the binding medium. Furthermore, the analyses indicate an important presence of calcium oxalates, which are interpreted as a decay by product of the alteration of the proteins forming the paint.

KEYWORDS: gilding with mordant, gold powder, calcium oxalates, weathering

INTRODUCCIÓN

Situado en la provincia de Barcelona, el monasterio de Sant Benet de Bages, cuya vida monástica se mantuvo hasta el año 1835, es una antigua abadía benedictina fundada en el siglo X. Del conjunto de los edificios actuales destaca la iglesia, que fue construida al final del siglo XII y principios del XIII, así como el claustro. La iglesia consta de una única nave acabada en un ábside y un crucero. La cripta románica original se encuentra sólo parcialmente conservada a causa de una remodelación realizada en el siglo XVIII y de la que se conservan las pinturas que decoran la bóveda. Estas pinturas muestran una decoración característica de la época, en la que destacan los colores blanco, amarillo, gris, azul y los dorados que adornan las molduras.

Las molduras, construidas en yeso, presentan decoraciones doradas, algunas de las cuales han evolucionado hasta ser prácticamente negras. Se plantea el análisis de diversas de las capas doradas para determinar su técnica de aplicación, su estado actual y la causa de una degradación cromática tan evidente.

METODOLOGÍA

La caracterización de los dos tipos de dorados (ennegrecido y bien conservado) pretende la determinación, en cada caso, de la técnica de dorado y de los materiales empleados para poner de relieve las diferencias de manufactura e identificar los procesos que causaron la degradación. Esta caracterización ha sido realizada según un protocolo analítico estándar en el cual se procesan los datos procedentes de la observación de la estratigrafía con microscopia óptica (MO), del análisis de cada capa mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y de la caracterización de la sección con microscopia electrónica de barrido (SEM) acoplado al análisis elemental de energías dispersadas (EDS).

Los espectros FTIR fueron obtenidos mediante un espectrómetro BOMEM MB-120, entre 4000 y 350 cm^{-1}, con una resolución espectral de 4 cm^{-1}, y una acumulación de 30 barridos. Las muestras se analizaron en transmisión colocadas sobre una celda de diamante.

Para la observación de la sección con el MO se ha incluido un fragmento de pintura en resina de poliéster, se ha cortado, desbastado, pulido y, posteriormente, se ha recubierto con carbono para la observación con el SEM. El microscopio electrónico de barrido utilizado es un JEOL, modelo JSM-840 con detectores de electrones secundarios, retrodispersados y sistema de microanálisis AN 10000EDS Link.

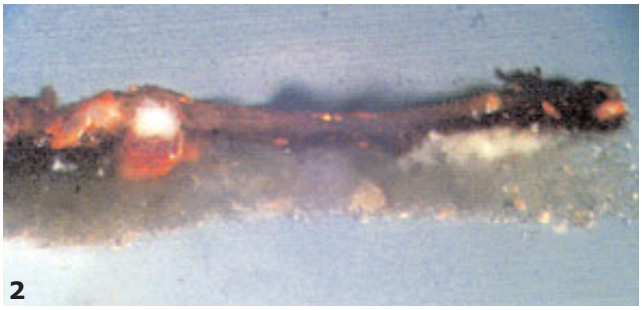
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

DORADO NO ALTERADO

El primer tipo de dorado de la cripta analizado, que procede de una moldura suelta, ha mantenido un buen estado de conservación y presenta una superficie dorada con reflejos metálicos brillantes (**Fig. 1**). La estratigrafía observada en MO revela la presencia de una base de preparación blanca sobre la cual se aprecian dos capas de mordiente de color rojo, la inferior de un tono más oscuro (**Fig. 2**). En reflexión normal en iluminación en campo claro, en la superficie de la muestra se distingue claramente una lámina metálica (**Fig. 3**) ya que este tipo de iluminación permite la observación de la reflexión metálica.

La espectroscopia FTIR ha permitido caracterizar la base de preparación que recibe la lámina metálica. En los espectros obtenidos (**Fig. 4**) se distinguen bandas de vibración a 601, 671, 1117, 1138, 1620, 1680 y 3403 cm^{-1} que caracterizan la presencia del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), así como a 1415, 1552, 1737, 2855, 2927 y 3522 cm^{-1} que se atribuyen al blanco de plomo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) en aceite de linaza (Meilunas *et al.*, 1990). También se identificaron las bandas características de una tierra de sombra (arcilla con FeOOH y MnO_2) a 457 y 1035 cm^{-1} (Bikiaris *et al.*, 1999), de la calcita ($CaCO_3$) a 712, 878, 1415, 1791, 2520 cm^{-1} (Jones y Jackson, 1993), y del cuarzo con el doble pico a 797 y 782 cm^{-1} y una banda a 457 cm^{-1} (Bikiaris *et al.*, 1999). Es posible la presencia de minio (Pb_3O_4) identificado con las bandas a 524 y 457 cm^{-1} (Aze *et al.*, 2002), sin embargo la mala definición de esta zona y la coincidencia de estas bandas con las de la tierra de sombra no permite confirmar su presencia.





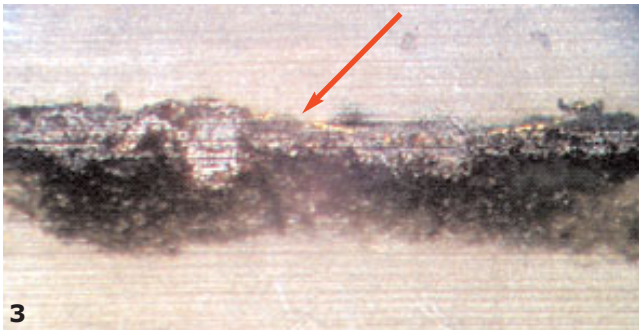


Fig. 1. Vista general de un fragmento de pintura dorada.
Fig. 2. Sección observada con MO. Arriba, observación en iluminación en campo oscuro.
Fig. 3. Observación de la reflexión metálica en iluminación en campo claro, la lámina metálica está indicada con la flecha roja.

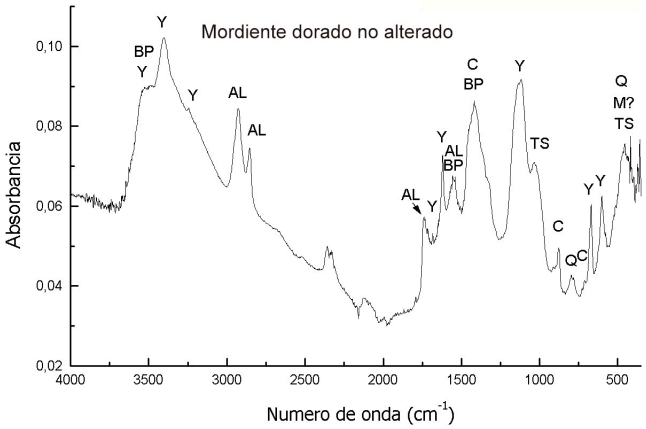
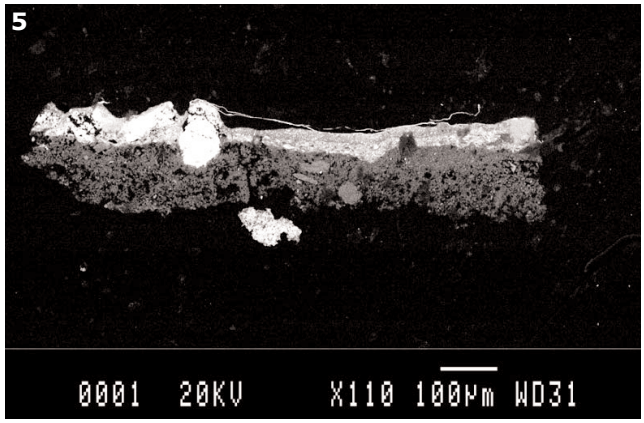


Fig. 4. Espectro FTIR del mordiente del dorado no alterado. Se observan las bandas de vibración del blanco de plomo (BP) en aceite de linaza (AL), del yeso (Y) probablemente procedente de la base de preparación, de la tierra de sombra (TS), de la calcita (C), así como del cuarzo (Q). También es posible la presencia de minio (M).

En las imágenes obtenidas con SEM (**Fig. 5** y **6**), se puede apreciar la lámina metálica, de un espesor aproximado 1,5-2,5 µm. Su composición, determinada mediante EDS, sólo indica la presencia de oro (Au). Se confirma que la capa de mordiente roja está constituida de dos capas distintas que se diferencian por el tamaño de las cargas: la capa superior, sobre la cual está aplicada la lámina de oro, lleva cargas mucho más finas. Además, la capa inferior presenta una mayor disparidad en su textura, mientras la capa superior ofrece una matriz muy homogénea. En ambos casos, se destaca un substrato de tono oscuro con una textura lisa, lo cual sugiere la presencia de un medio orgánico. Los análisis con EDS revelan la presencia de aluminio (Al), silicio (Si), calcio (Ca), manganeso (Mn), hierro (Fe) y plomo (Pb); la capa inferior, además, contiene potasio (K). Estos elementos, excepto el plomo, son característicos de una arcilla con feldespatos, óxidos de hierro y óxidos de manganeso, que constituyen los componentes de la tierra de sombra, de acuerdo con los resultados de espectroscopia FTIR. La presencia de plomo está relacionada con carbonatos u óxidos de plomo.

La base de preparación blanca presenta altos contenidos de calcio (Ca) y azufre (S) que se atribuyen a la presencia de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y, en menor cantidad el sodio (Na), potasio (K) y silicio (Si).

Los datos obtenidos demuestran que se trata de un dorado con mordiente (o al mixtión), procedimiento que consiste en aplicar el pan de oro sobre una capa de preparación llamada mixtión o mordiente (Mayer, 1993). En este caso, el mordiente consiste en una mezcla de aceite de linaza con compuestos de plomo y óxidos de manganeso (mediante la tierra de sombra). Estos productos, además de volver la mezcla visible, facilitan un secado rápido del aceite, de la misma manera que el actual *secativo de Courtrai* de composición similar (Doerner, 1998). Esta técnica es de uso común (Katsibiri y Boon, 2004), y en este caso se aprecia una preparación elaborada del dorado, ya que el mordiente fue aplicado en dos capas distintas sobre una base de yeso. La primera capa lleva cargas grosera, que probablemente contienen feldespatos potásicos, mientras la segunda capa presenta una textura muy fina y homogénea, que sugiere una preparación más cuidadosa, para recibir la lámina de oro.



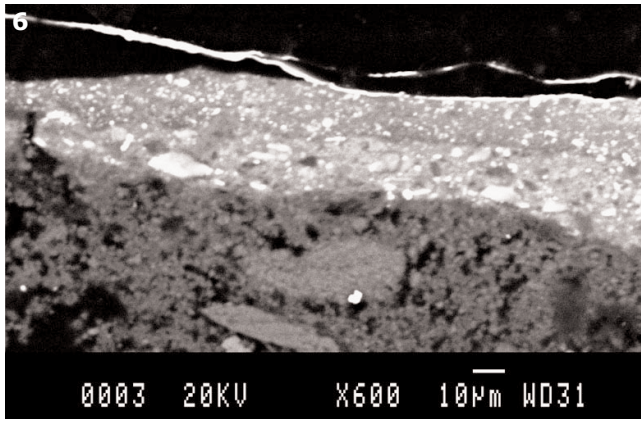
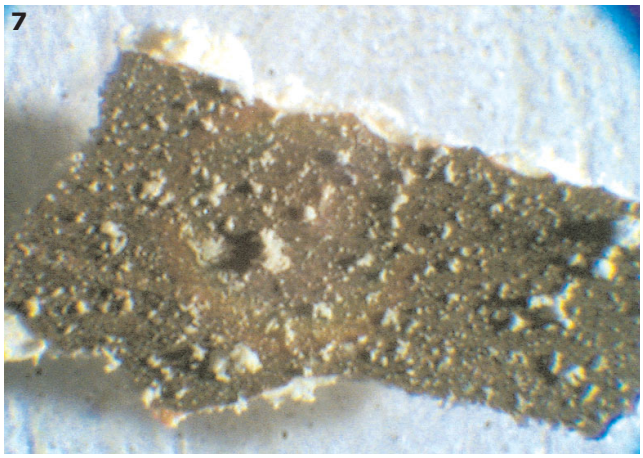


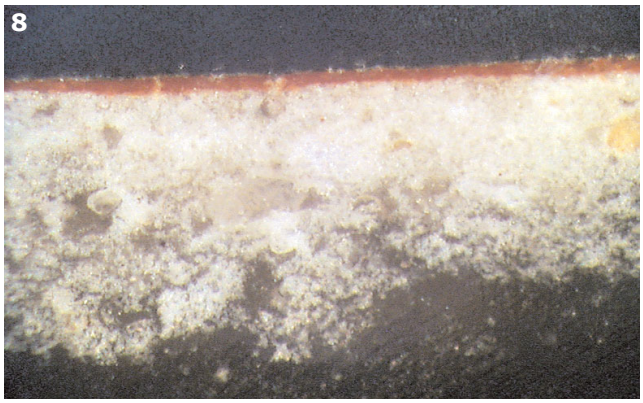
Fig. 5. Vista general de la sección observada con SEM con electrones retrodispersados.
Fig. 6. Detalle de la estratigrafía superior.

DORADO ALTERADO

El segundo tipo de dorado que adorna las molduras de la bóveda de la cripta, presenta una superficie marrón en la cual no se aprecia reflejo metálico alguno (**Fig. 7**). La observación de la sección con MO (**Fig. 8**) indica que sobre una base de preparación blanca se aplicó una única capa de color rojo. A mayores aumentos (**Fig. 9**), en la superficie de la sección se distingue una capa fina de tono marrón, que proporciona el color observado de la pintura. La iluminación en campo claro no permitió observar reflexión metálica.

Esta zona superficial se ha caracterizado con espectroscopia FTIR, incluyendo la capa marrón y la parte superior de la capa roja. Se ha detecta-





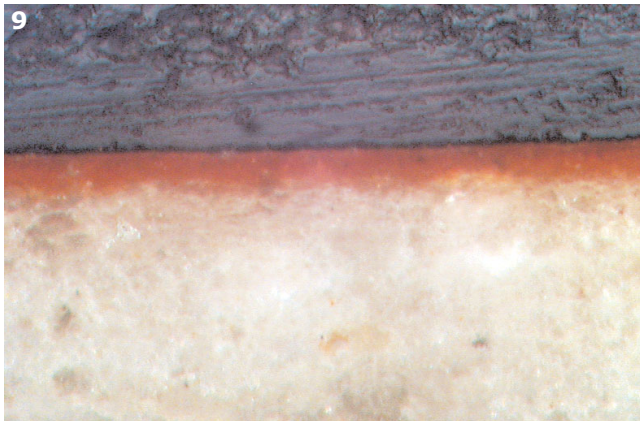


Fig. 7. Vista general de un fragmento de pintura dorada alterada.
Fig. 8. Sección observada con MO en iluminación en campo oscuro. Vista general de la sección.
Fig. 9. Abajo, a mayores aumentos, detalle de la estratigrafía superior.

do (**Fig. 10**) la presencia de yeso (datos similares al caso del dorado no alterado) y de caolinita (Al_2O_3 ? $2SiO_2$? $2H_2O$) por los picos a 472, 533, 754, 798, 1010, 1033, 3618 y 3695 cm^{-1} (Bikiaris *et al.*, 1999). La caolinita es una arcilla comúnmente asociada a los óxidos de hierro en grados de hidratación diversos, usada como pigmento ocre, de colores variables entre el amarillo y el rojo. Estos óxidos de hierro presentan una absorción IR muy débil que no siempre permite su detección. En el espectro se sospecha la presencia de hematite (Fe_2O_3), cuyas bandas presentan una variación de posición entre 530 y 560 cm^{-1} para el primer pico y entre 450 y 480 cm^{-1} el segundo pico, variación inducida por diferencias en la morfología de las partículas (Helwig). Así, ya que las bandas de vibración atribuidas a la caolinita a esas longitudes de onda proporcionan una intensidad superior a las de referencia, es posible una superposición de los picos de hematita. También se distinguen bandas de vibración a 1621, 1321 y 777 cm^{-1} que se pueden atribuir a oxalatos de calcio (CaC_2O_4 nH_2O) (Rampazzi et al., 2004).

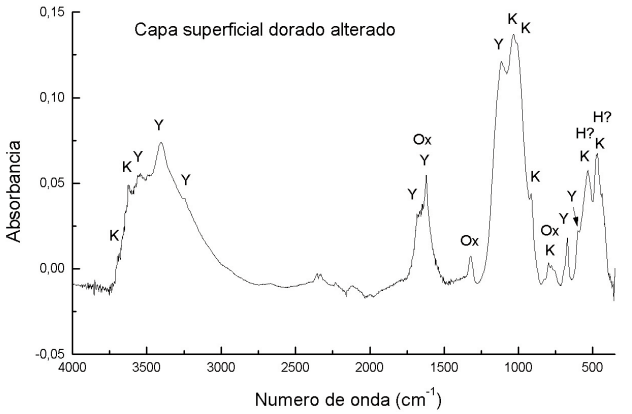


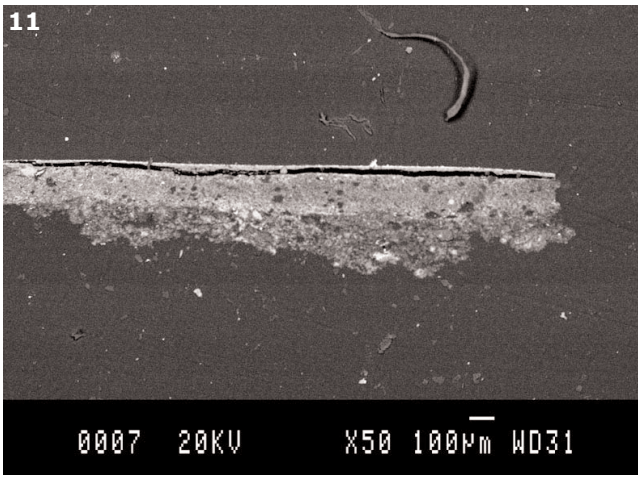
Fig. 10. Espectro FTIR de la capa superficial del dorado alterado. Se observan las bandas de vibración de la caolinita (K) probablemente asociada a la hematita (H), del yeso (Y) y de los oxalatos de calcio (Ox).

En las imágenes obtenidas con SEM (**Fig. 11** y **12**), en la parte superior de la sección se aprecia una capa superficial que aparece brillante en observación con electrones retrodispersados y que presenta un perfil particulado. En esta capa se detectó el oro (Au) junto con los elementos presentes en la capa inferior, correspondiente a la capa roja observada con MO. Estos elementos son silicio (Si), hierro (Fe), aluminio (Al), potasio (K) y en menor cantidad magnesio (Mg) y calcio (Ca), y caracterizan una arcilla con óxidos de hierro (Fe_2O_3) y feldespatos. Cabe destacar que el calcio está presente en mayor cantidad en el entorno de las partículas de oro en la capa superficial que presenta la degradación cromática, lo cual permite relacionar este elemento con el proceso de degradación. El exceso de calcio que presenta esta capa se puede atribuir, de acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopia FTIR, a los oxalatos de calcio detectados en cantidad importante en esta capa.

Estos resultados permiten establecer una diferencia de manufactura entre este dorado y el

dorado no alterado. La ejecución de este dorado consistió en aplicar oro en polvo sobre una capa de preparación de ocre rojo (arcilla con óxidos de hierro). Esta técnica referenciada en la literatura como de uso esporádico (Matteini y Moles, 2001) ha sido descrita en escasos artículos. Se menciona, por ejemplo, en iconos albaneses del siglo XVII (Civivi *et al.*, 2005).

La formación de oxalatos de calcio en la parte superior dio una degradación cromática (con un ennegrecimiento de la superficie pintada) produciendo una pérdida de la visión de las partículas de oro.



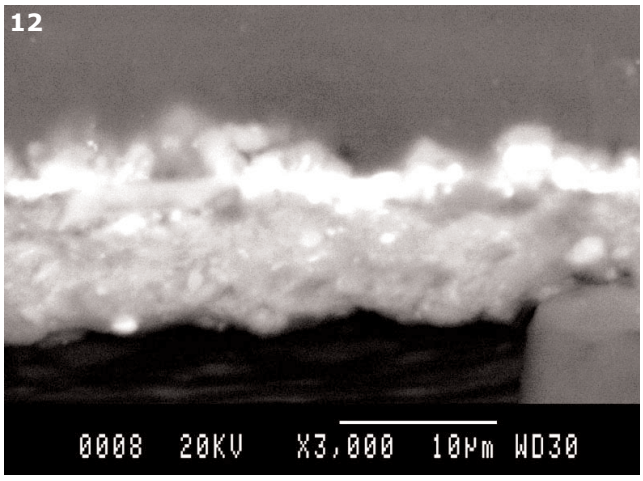


Fig. 11. Vista general de la sección observada con SEM con electrones retrodispersados.
Fig. 12. Detalle de la estratigrafía superior.

HIPÓTESIS DE FORMACIÓN DE LOS OXALATOS DE CALCIO

La literatura que trata de la formación de oxalatos de calcio propone dos hipótesis principales en cuanto a su origen, que plantean una procedencia biológica o química (Maravelaki-Kalaitzaki, 2005). Según la primera hipótesis, los oxalatos de calcio pueden ser precipitados a partir del ácido oxálico secretado por microorganismos que pudieran colonizar substratos ricos en calcio. La segunda sugiere que los oxalatos podrían resultar de la degradación de medios orgánicos y consistirían el producto final de degradación de algunos aglutinantes.

Efectivamente, se conoce que el ácido oxálico es uno de los productos finales de la degradación de diversos medios orgánicos (Cariati et al.,2000). Su reacción con carbonato cálcico da lugar a oxalatos de calcio. En este caso, en que estas fases se han encontrado en la parte superficial de la capa que aglutina las partículas de oro, se podría considerar que la degradación del medio proteico aglutinante produjo ácido oxálico y este reaccionó con el particulado atmosférico, normalmente rico en carbonato de calcio, entre otros compuestos.

El ejemplo que se presenta, similar al de otras pinturas analizadas por los mismos autores (Salvadó et al., 2002), sugiere que la presencia de oxalatos se debe a la degradación del aglutinante. No se ha observado evidencia alguna de un posible ataque biológico, cuyos microorganismos dejarían alguna marca de instalación en el substrato. Por otra parte, los oxalatos de origen biológico observados por estos autores proceden normalmente de líquenes y sus cristales pueden ser observados en microscopia electrónica de barrido sin problemas debido a su tamaño relativamente importante (10 a 20 micras).

CONCLUSIÓN

El ejemplo presentado en este artículo muestra la diferencia de comportamiento de dos procesos de aplicación de dorado, ambos mediante el uso de oro. En un caso aplicado como pan de oro en forma de una fina lámina metálica, en otro como limaduras de oro aglutinadas en un medio orgánico. La degradación del aglutinante, evidenciada por la formación de oxalatos de calcio, pero que implica otros procesos de oxidación de la materia orgánica que dan lugar a su obscurecimiento, ha enmascarado completamente el reflejo metálico de las partículas metálicas, perdiendo completamente el aspecto inicial para adquirir un tono marrón de difícil lectura para el espectador.

Los problemas inherentes a la restauración de esta cripta, motivo que originó el presente trabajo, son evidentes puesto que la recuperación del aspecto dorado de las zonas reparadas mediante aplicación de dorado en partículas, es completamente imposible. La totalidad de la capa aplicada está alterada y una limpieza superficial no mejoraría su aspecto.

BIBLIOGRAFÍA

AZE, S., VALLET, J.M., GRAUBY, O. 2002. Chromatic degradation processes of red lead pigment. Proceedings of the XIIIth ICOM Triennal Meeting, Rio de Janeiro, 22nd-28th September 2002, pp. 549-555.

BIAKIARIS, D., DANIILIA, S., SOTIROPOULOU, S., KATSIMBIRI, O., PAVLIDOU, E., MOUTSATSOU, A.P., CHRYSSOULAKIS, Y. 1999. "Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies:application on wall paintings at meteora and Mount Athos, Greece." Spectrochimica Acta A, 56, 3-18.

CARIATI, F., RAMPAZZI, L., TONIOLO, L., POZZI, A. 2000. "Calcium oxalate films on stone surfaces: experimental assessment of the chemical formation." Stud. Conserv. 45, 180-188.

CIVIVI, N., DEMKO, O., CLARK, R.J.H. 2005. "Identification of pigments used on late 17th century Albanian icons by total reflectin X-ray fluorescence and Raman microscopy." J. Cult. Heritage, 6, 157-164.

DOERNER, M. 1998. Los materiales de pintura y su empleo en el arte. 18ª edición, Editorial Reverté, S.A. 425pp.

KATSIBIRI, O., BOON, J.J. 2004. "Investigation of the gilding technique in two post-Byzantine wall paintings using micro-analytical techniques." Spectrochimica Acta Part B, 59, 1593-1599.

HELWIG, K. "The characterisation of iron earth pigments using infrared spedtroscopy." IRUG^2 at the V&A, POSTPRINTS, 83-92.

JONES, G.C., JACKSON, B. 1993. Infrared transmission spectra of carbonate minerals. London, Chapman & Hall, 254pp.

MATTEINI, M., MOLES, A. 1989. La química en la restauración, Los materiales del arte pictórico. NEREA, Junta de Andalucía –Consejería de Cultura– IAPH, 508 p.

MARAVELAKI-KALAITZAKI, P. 2005. "Black crusts and patinas on Pentelic marble from Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin." Analytica Chimica Acta 532, 187-198.

MAYER, R. 1993. Materiales y técnicas del arte, 9ª edición. Tursen. Hermann Blume Ediciones. 752 pp.

MEILUNAS, R.J., BENTSEN, J.G., STEINBERG, A. 1990. "Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy." Stud. Conserv. 35, 33-51.

RAMPAZZI, L., ANDREOTTI, A., BONADUCE, I., COLOMBINI, M.P., COLOMBO, C., TONIOLO, L. 2004. "Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments." Talanta. 63, 967-977

SALVADÓ, N., PRADELL, T., PANTOS, E., PAPIZ, M.Z., MOLERA, J., SECO, M., VENDRELL-SAZ, M. 2002. "Identification of copper-based green pigments in Jaume Huguet's othic altarpieces by Fourier transform infrared microspectroscopy and synchrotron radiation X-ray diffraction." J.Synchrotron Rad. 9, 215-222.

EL COLOR EN LOS EDIFICIOS CLÁSICOS DE JEREZ DE LA FRONTERA, CÁDIZ

COLOR OF THE CLASSIC BUILDINGS OF JEREZ DE LA FRONTERA

M.J. Feliu[1], A. Villena[1], F. Salvador[1] & P. Ortega[1]*
1. Grupo de Investigación SCEM. Departamento de Química Física. Universidad de Cádiz.
* Arquitecto.

RESUMEN

Se ha realizado el análisis colorimétrico y de materiales de 51 edificios de intramuros y 54 de extramuros de la ciudad de Jerez de la Frontera, seleccionados en función de las típicas características arquitectónicas de la zona y con antigüedad suficiente para ser referentes de los colores y materiales utilizados en la ciudad.

Se han utilizado técnicas espectroscópicas (EDS y FTIR) para el estudio del color y de la composición química de los materiales que lo proporcionan y soportan, distinguiendo a través de la composición los materiales antiguos de los modernos.

PALABRAS CLAVE: análisis colorimétrico, pigmentos, FTIR, EDS, patrimonio cultural.

ABSTRACT

The material and colorimetric analysis of 51 buildings inside and 54 outside of the town of Jerez de la Frontera has been carried out. They were selected in order of typical architectonical characteristics of the zone and with an enough age to be referents of the colours and materials used in the city.

EDS and FTIR spectroscopic techniques have been used to study the colour and chemical composition of the materials that provide and support them, distinguishing the old materials from the modern ones by the composition.

KEYWORDS: Color measurements, Pigments, FTIR, EDS, Cultural Heritage.

INTRODUCCIÓN

Cada población, cada ciudad, hasta cada región tiene una tonalidad propia. La diversidad de los materiales utilizados, el efecto de la luz en ellos, son elementos que contribuyen a la formación geográfica del color. A la geografía física, a la geológica y climatológica, se une la geografía humana: costumbres y tradiciones locales enriquecen la elección de tonalidades, armonizando según códigos sociales, culturales y religiosos.

El objetivo del estudio del Color de los edificios clásicos de Jerez de la Frontera es el de proporcionar una información objetiva sobre las tonalidades más frecuentemente empleadas en ellos. La paleta de colores que se obtenga define el Color de la ciudad y proporciona una seña de identidad.

Los objetivos se podrían concretar en:

- Investigar elementos arquitectónicos tradicionales jerezanos que definen cromáticamente la ciudad.
- Utilizar la paleta cromática tradicional en restauraciones de edificios
- Reproducir los resultados en zonas o en ambientes similares.
- Reproducir el clasicismo del color en bodegas del casco histórico y del extrarradio.
- Definir criterios innovadores para exteriores contemporáneos degradados

El estudio de cada edificio describe las capas de acabado que se detectan, así puede plasmarse la evolución en el uso de materiales o en el gusto por el color. Aunque con un estudio del color no se rehabilita un casco histórico, es un factor añadido más entre un conjunto de acciones a emprender que ayudan a salvaguardar el patrimonio arquitectónico y el paisaje urbano y sobre todo puede ser un efecto dinamizador y sensibilizador para que surjan iniciativas de particulares e instituciones para futuras actuaciones. La metodología de un estudio del color de una ciudad debe constar

de los siguientes pasos (Feliu, 2001):

- Levantamiento planimétrico de las fachadas objeto de estudio
- Análisis morfológico de calles y plazas y tipológico de los edificios
- Definición y análisis del color
- Definición de una Paleta de Color
- Soluciones de revocos, enfoscados y pinturas: compatibilidad
- Valoración de los costes de las distintas soluciones
- Síntesis con solución coloreada de las fachadas estudiadas
- Publicación y difusión del plan entre departamentos de las administraciones públicas pertinentes, constructores, empresas y técnicos del sector, investigadores y en general para los interesados que lo deseen.

PROCEDIMIENTOS EN EL COLOR DE JEREZ

Como una primera parte del trabajo, se ha efectuado el análisis morfológico de calles y plazas y tipológico de los edificios, estudiando y catalogado las fachadas de los edificios. En el año 2004 se realizó un listado de edificios de interés en la zona de intramuros y en la de extramuros que fue aprobado por la gerencia de urbanismo del Ayuntamiento de Jerez a principios del año 2005. Los edificios fueron seleccionados por su interés histórico, como palacios y bodegas, y también, en el caso de viviendas, por su antigüedad, de forma que todos los estudios se referían a edificios de principios del siglo XX o anteriores.

El procedimiento ha tenido los siguientes pasos:

- Muestreo y estudio de laboratorio
- Análisis de color y definición en el Sistema Internacional CIE L*,a*,b*.
- Elaboración de fichas informativas
- Definición de una Paleta de Color de Jerez, intramuros y extramuros.
- Elaboración de informe global para su posterior edición y difusión.

Algunos de los edificios seleccionados inicialmente no han podido estudiarse por haber sido derruidos o totalmente intervenidos en las fechas del muestreo. Finalmente los edificios estudiados han sido 51 en la zona de intramuros y 54 en la de extramuros

La primera acción consistió en el estudio de los elementos arquitectónicos de cada fachada y la realización de un reportaje fotográfico que ayudó a determinar con exactitud las zonas a examinar, evitando así las incursiones indiscriminadas por la geografía del edificio y apostando sólo por las estrictamente necesarias (**Fig. 1**).

Se registraron los elementos arquitectónicos significativos y se tomaron muestras en las zonas representativas. En la mayoría de los casos no ha sido posible acceder a la fachada por el interior de la vivienda para obtener muestras de zonas altas no accesibles mediante una escalera de mano pero esto no ha supuesto un problema ya que las características de los edificios estudiados, una o dos plantas iguales, han permitido obtener muestras representativas.

En casos de sillares que han sufrido la pérdida intencionada o no de revestimiento, se han podido localizar restos en zonas escondidas que son testigos de su presencia anterior (**Fig. 2**).

La extracción de muestras se ha efectuado con taladro con cabezal de corona o con cincel (**Fig. 3**, **4** y **5**). En muchos casos, dada la situación y el estado de los elementos arquitectónicos, la muestra se podía obtener con una espátula.



Fig. 1. Registro fotográfico calle Juan de Torres nº 10.



Fig. 2. Restos de recubrimiento albero entre sillares. Palacio Riquelme.



Fig. 3. Toma de muestras con taladro.



Fig. 4. Muestra obtenida con taladro. Se observan varias capas de acabado sobre el revoco de mortero de cal.



Fig. 5. Ejemplo de muestras recogidas con cincel. En esta fotografía se observa el cemento moderno y, bajo él, una capa de cal y el mortero de cal como base del blanco original.

METODOLOGÍA DE ESTUDIO

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE COLOR

El espectrofotómetro determina el espectro de las longitudes de onda de los fotones reflejados por el material y, mediante un programa informático, la información se transforma en los parámetros de color del sistema internacional CIE L*a*b*. El parámetro L indica entre 0 y 100 la luminosidad y los parámetros a y b la cromaticidad (Wyszecki, 1982. Hunt 1991). Los datos obtenidos figuran en la ficha de cada edificio estudiado. A partir de la frecuencia de determinados rangos de tonalidades se dedujo la paleta de color.

ANÁLISIS DE MATERIALES

Las dos técnicas utilizadas han sido la espectroscopía de infrarrojos (FTIR) que proporciona información sobre los compuestos presentes en la muestra analizada y la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) que informa sobre los elementos químicos (el oro es debido al recubrimiento metálico). Ambas técnicas se complementan para realizar el análisis (Feliu, 2001. Martín 2002).

El análisis del tipo de materiales que se han utilizado en las fachadas nos permite conocer las costumbres constructivas de la ciudad, la utilización de materiales del entorno y, centrándonos en el estudio del color, eliminar los colores de materiales modernos y asegurar que la estadística de color se ha realizado seleccionando los colores originales o más antiguos. Uno de los criterios utilizados para considerar un material reciente es la presencia de dióxido de titanio y hemos considerado materiales tradicionales cuando sólo la cal, el yeso y las tierras rojas han sido localizadas (Feliu, 2001,2005, Martín 2002). En el caso de estos materiales tradicionales, no es posible determinar su antigüedad a no ser por la profundidad de la capa en la que se localizan.

Como muestra de los análisis realizados, a continuación se muestran ejemplos de análisis de algunas pinturas antiguas y modernas para cada uno de los colores más utilizados en las fachadas de la ciudad.

Colores albero

C/ Consistorio, 12. Recercado de Balcón, 2ª planta-Color Albero

La **figura 6** muestra el espectro FTIR de la muestra considerada. En este espectro se detecta la presencia de calcita, yeso, nitratos y silicatos comunes. Así mismo se detecta la presencia de óxidos de hierro marrón, que constituyen el agente pigmentario. El color albero es debido a la mezcla de los óxidos de hierro con agua de cal. El yeso suele estar presente como una adición circunstancial.

La presencia de la banda principal del grupo nitrato, 1388,34 cm^{-1}, en numerosas muestras

nos indica agentes contaminantes de la atmósfera de la ciudad. Los nitratos se utilizan como fertilizantes, y son muy solubles en el agua, por lo que esta contaminación es común en zonas rurales o en las cercanías de fábricas de fertilizantes.

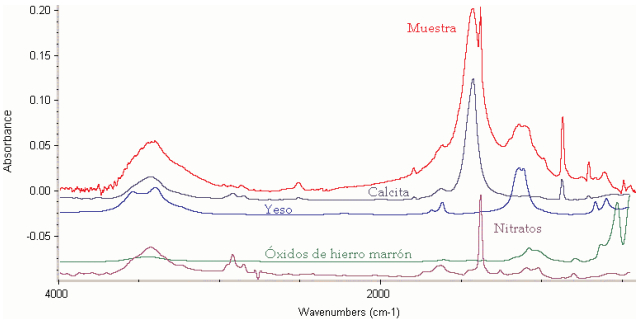


Fig. 6. Espectro de infrarrojos de una muestra color albero. Debajo, los espectros de sustancias patrón. El color albero se obtiene por la mezcla con agua de cal de pigmento de óxidos e hidróxidos de hierro procedentes de la limonita, frecuente en el entorno.

La siguiente figura (**Fig. 7**) es el espectro EDS de la misma muestra. Como se observa, aparecen los elementos químicos correspondientes a las sustancias anteriormente indicadas, y se destaca la ausencia del elemento químico titanio, muy frecuente en las pinturas modernas. Por los componentes encontrados se puede decir que estas pinturas son antiguas o bien tradicionales.

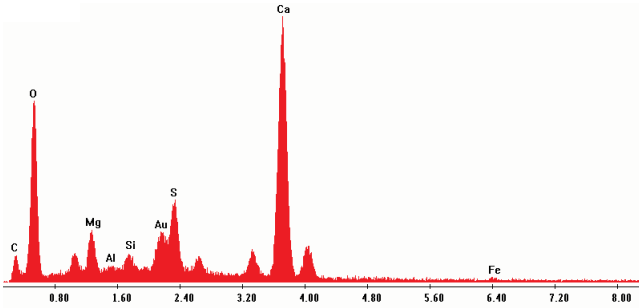


Fig. 7. Espectro EDS que confirma la composición química de la muestra color albero.

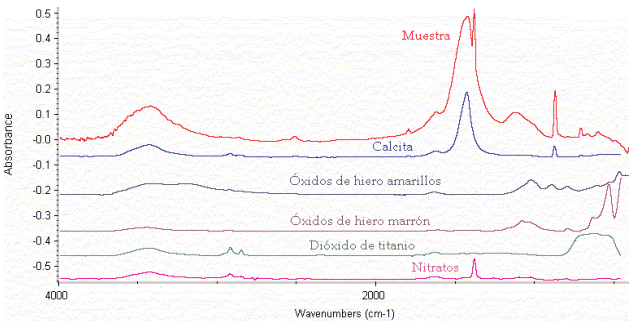


Fig. 8. Espectro infrarrojo de una pintura color albero moderna con dióxido de titanio en su composición.

C/ Justicia, 42. Paramento, Planta Baja-Color Albero

En esta figura (**Fig. 8**) se observa el espectro de una muestra, también de color albero. Se observa la presencia de calcita, yeso, nitratos y óxidos de hierro. La diferencia con los espectros anteriores se observa en la región de bajo números de onda, en donde aparece la absorción correspondiente al óxido de titanio. La presencia de este compuesto indica que su origen es moderno.

Colores blanco

Del mismo modo, en los colores blancos se encuentran también los dos tipos de pintura.

C/ Liebre, 2. Paramento, Planta baja-Color Blanco

En el espectro FTIR (**Fig. 9**) se detecta la presencia de calcita y silicatos comunes. No existe la presencia de otras sustancias, por lo se puede decir que esta pintura blanca es antigua o bien se han empleado los métodos tradicionales en su ejecución. También en este caso, se insinúa la presencia de nitratos como en las pinturas anteriores

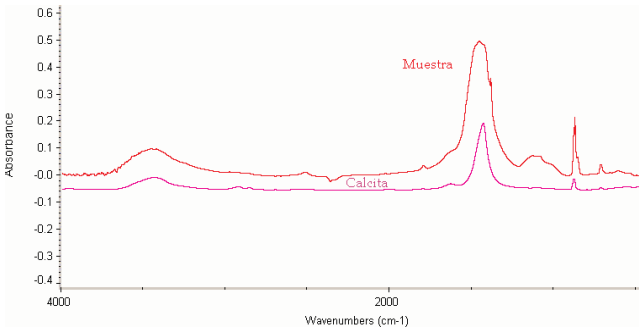


Fig. 9. Espectro infrarrojo de una capa de cal tradicional con mezcla de yeso.

C/ Carmen, 8. Recercado de Balcón, 2ª Planta-Color Blanco

Por el contrario, cuando se observa el espectro FTIR de la muestra de la C/ Carmen, 8 aparecen diferencias notables. El color blanco de la pintura se obtiene por la mezcla de calcita con óxido de titanio por lo que suponemos que es una pintura moderna respecto a la antigüedad del edificio. Así mismo, se ha detectado la presencia de sulfo-silicatos de sodio aluminio, que parecen indicar la utilización de "azulete" o un compuesto afín, con el objeto de aumentar la sensación de blanco de esta pintura.

Los compuestos que se indican en la **figura 10** quedan confirmados por el correspondiente espectro EDS (**Fig. 11**) donde se muestran los elementos químicos de las sustancias presentes

en la pintura que se considera moderna a causa de la presencia de titanio.

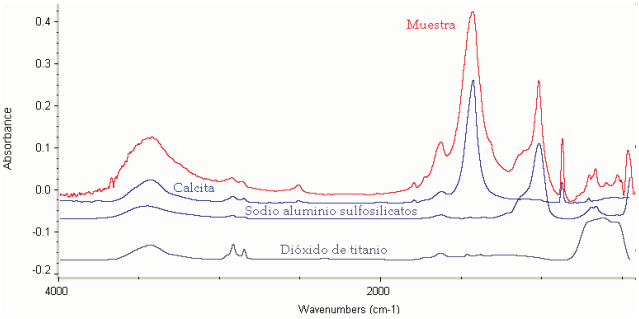


Fig. 10. Espectro infrarrojo de una capa de pintura moderna determinada por la presencia de dióxido de titanio y sodioaluminio sulfosilicatos

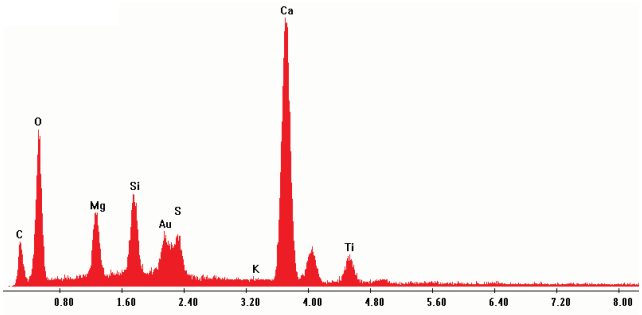


Fig. 11. Espectro EDS de la misma muestra anterior en el que se observa claramente la presencia de titanio.

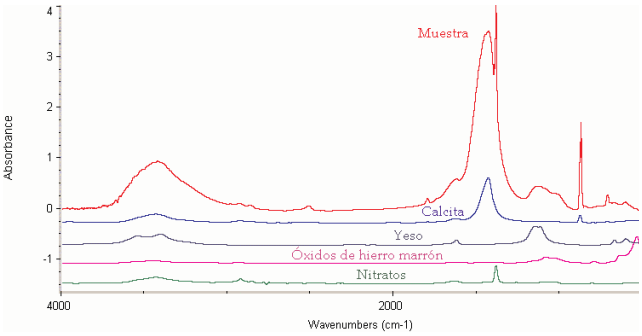


Fig. 12. Espectro de muestra de tradicional color rosado obtenido con óxidos de hierro.

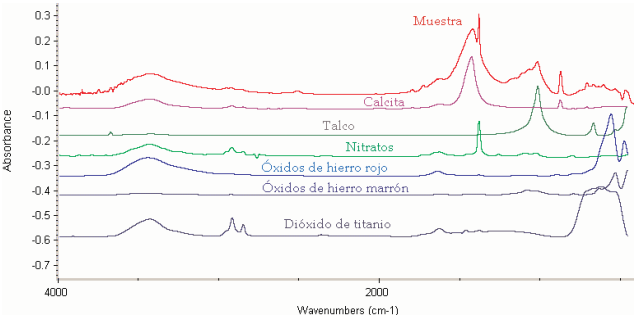


Fig. 13. Espectro de muestra color rosado moderno obtenido con óxidos de hierro marrones y dióxido de titanio y adición de silicato de aluminio(talco).

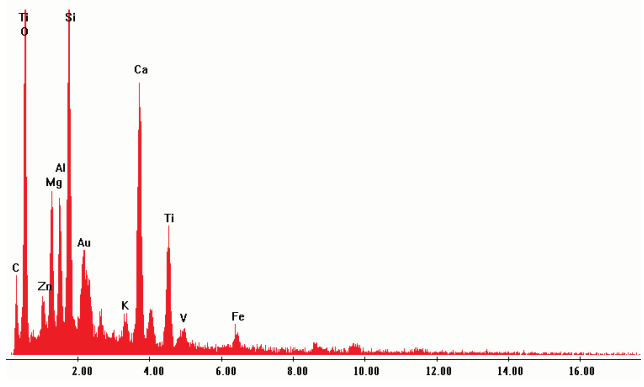


Fig. 14. Espectro EDS de la misma muestra anterior de color rosado moderno que confirma la composición química al coincidir los elementos químicos detectados con los que forman los compuestos observados en FTIR.

Colores rosados

C/ Galván, 11. Paramento Planta Baja-Color rosado

C/ San Juan, 5. Zócalo-Color rosado

El primero de los espectros FTIR (C/ Galván, 11) (**Fig. 12**) es un ejemplo claro de una pintura antigua, mientras que el segundo (C/ San Juan, 5) (**Fig. 13**) corresponde a una moderna, ya que en su composición existe óxido de titanio.

El espectro EDS (**Fig. 14**) de esta segunda muestra corrobora los datos obtenidos en el correspondiente espectro FTIR al aparecer los elementos químicos que forman los compuestos detectados en FTIR

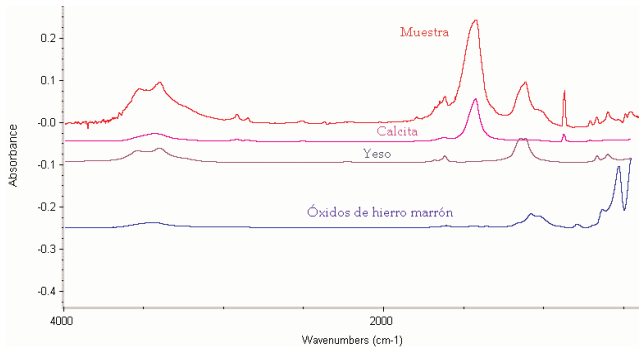


Fig. 15. Capa original interna de la muestra.

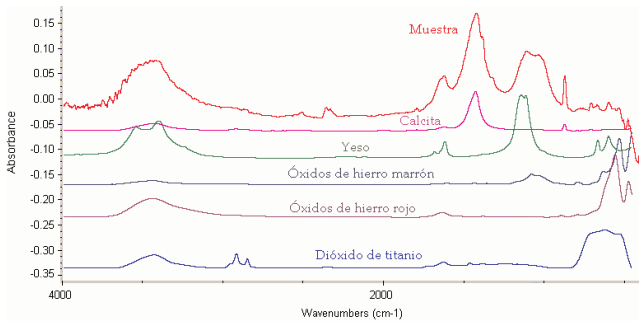


Fig. 16. Capa exterior de la misma muestra de la figura 15. Pintura moderna.

C/ Carmen, 8. Recercado de Balcón, 1ª Planta-Color rosado, capa interior

C/ Carmen, 8. Recercado de Balcón, 1ª Planta-Color rosado, capa exterior.

Por último, los espectros FTIR que a continuación se muestran corresponden a la misma muestra de la casa de la calle Carmen pero en capas distintas. El primero corresponde a una capa interna y por lo tanto su ejecución es de una época más antigua, no contiene óxido de titanio (**Fig. 15**) y en el segundo espectro que corresponde a la capa exterior (**Fig. 16**), sí se observa la presencia de óxido de titanio.

Tabla I. Paleta de los colores de Jerez

COLORES		PARAMENTOS	RECERCADOS VENTANAS-PUERTAS	CORNISAS
BLANCO	INTRAMUROS	1-3-4-5-6-7-8-9-11-12-14-15-17 18-19-20-21-22-23-24-28-30-- 33-34-38-40-41-42-43-44-45 46-47-48-49-50-51	1-10-19-21-26-30-38-41 46-48-49-50	21-22-41-51
		37/51 72,55%	12/51 23,53%	4/51 7,84%
	EXTRAMUROS	53-54-55-56-57-58-59-60 62-63-64-67-69-70-77-79-89 72-83-85-86-92-93-95-96-98-102 102-103-104	53-56-58-74-77-86-89 89-95-96-97	
		30/54 55,56%	11/54 20,37%	
ALBERO	INTRAMUROS	37-36-35-31-26-39-18	2-13-16-20-21-22-23 44-46-47-48-49	21-49
		7/51 13,73%	12/51 23.52%	2/51 3,92%
	EXTRAMUROS	61-68-80-82-87-88-100-105	54-55-57-62-63-64-74 75-81-85-93-94-104	61-65-69-70-72-75-87
		8/54 14,81%	13/54 24,07%	7/54 12,96%
PIEDRA Y SIENA	INTRAMUROS	39	15-26-34-42	26-42
		1/51 1.96%	4/51 7.84%	2/51 3.92%
	EXTRAMUROS	78-81-98		
		3/54 5.56%		
ALMAGRA	INTRAMUROS			26-38
				2/51 3.92%
	EXTRAMUROS	101	98	
		1/54 1.85%	1/54 1.85%	

ESTADÍSTICA DE LOS COLORES

En el siguiente cuadro (**Tabla I**) se muestran agrupados en rangos de blanco, alberos y rosados-piedra, los colores que forman la paleta de los colores de Jerez. Se muestran los tres elementos arquitectónicos habituales y en ellos los números de las fichas correspondientes. No todos los edificios tienen recercados y cornisas. Se han desechado las mediciones que corresponden a pinturas modernas.

Los acabados blancos se han asimilado a los valores (100-0-0) ya que las mediciones se acercaban más bien a los valores correspondientes a grises o ligeramente marrones a causa de suciedad, lo que podía confundir la interpretación.

Los acabados albero oscilan en torno a los valores 70-16-40. Los acabados rosados-piedra en torno a 88-11-10.

RESUMEN-CONCLUSION

MATERIALES

Como pauta general podemos decir que en los edificios estudiados se han seguido utilizando materiales tradicionales en las distintas intervenciones que se han realizado (repintes), sólo en intervenciones recientes, que corresponden a capas exteriores los materiales son distintos. Los materiales se pueden agrupar en:

- **Paramentos de sillares** en edificios nobles o en algunas zonas de la fachada. Fabricados en piedra calcarenita de procedencia probable de la cercana sierra de San Cristóbal. En la mayoría de los casos se ha detectado recubrimiento de mortero de cal de colores blanco y albero, este último en distintas tonalidades.
- **Paramentos de mampostería**, con gruesos revocos de mortero de cal tradicional, acabados con capas de cal sin aditivos, coloreada o no con pigmentos inorgánicos naturales de óxidos-hidróxidos de hierro.
- **Pigmentos de los acabados**. Oxidos-hidróxidos de hierro en sus distintas tonalidades desde el albero (amarillo) al almagre (rojo oscuro) pasando por los ocres y rosados. Son pigmentos obtenidos de minerales y tierras abundantes en la zona.

COLORES

Aunque para la estadística sólo se han considerado los colores de materiales antiguos o tradicionales podemos decir que los colores de revocos recientes con materiales modernos siguen básicamente la paleta de colores tradicionales.

En la mayoría de los edificios estudiados los paramentos de las distintas plantas son uniformes y solamente se distinguen en ellos los zócalos, recercados de puertas y ventanas, que son muy frecuentes, y cornisas que son ocasionales.

En cuanto a los colores según tipo de vivienda se aprecia que las viviendas comunes tienen blanco en paramentos y albero en recercados y así lo son también la mayoría de las bodegas, tanto la capa más interna como en las más exteriores. El color albero en paramentos es más frecuente en casas de mayor categoría y en palacios (p.e.Riquelme). El color rosado se ha encontrado en segundas o terceras capas, sobre capas internas blancas, en viviendas de mayor categoría y en extramuros y algunos palacios (Bertemati, Villapanés*).*

En intramuros domina el blanco en los paramentos mientras que aumenta el número de fachadas coloreadas en extramuros siempre dentro de la paleta de colores entre albero y rosados.

BIBLIOGRAFÍA

FELIU, M.J., EDREIRA, M.C. y VILLENA, A. 2001. *"Rango de color arquitectónico de uno de los barrios (Santa María) más antiguos de Cádiz"* en Libro Ponencias del IV Congreso Nacional de Arqueometría. (Libro electrónico en CD)Volumen: 4-P-02. pp 243- 249 Unidad de Arqueometría. ICMUV. Valencia (España).

FELIU, M.J., EDREIRA, M.C., MARTIN, J., CALLEJA, S. y ORTEGA, P. 2005. *"Study of Various Intervencions in the FaÇcdes of a historical Building-Methodology Proposal, Chromatic and Material Analysis".* V.39 nº5. pp382-390. Color Reseach and Application.

HUNT, R. 1991. Measuring Color. Ellis Horwood Series in Applied Science and Industrial Technology. London.

MARTÍN, J., FELIU, M.J., PÉREZ MULET, F., VILLENA, A., EDREIRA, M.C., PLAZA, F., CALLEJA, S. y ORTEGA, P. 2002. *The Original Colour of the Building Facades from "El Pópulo", an Old Quarter of Cádiz. E*n Protection and Conservation of Cultural Heritage of Mediterranean Cities. pp.649-654. A.A.Balkema Publishers.

WYSZECKI, G. y STILES, W.S. 1982. Color Science, Conceps and Methods. Wiley & Sons. New York.

LOS REVESTIMIENTOS Y PINTURAS DEL ESTANQUE DEL PATIO DE LAS DONCELLAS DEL REAL ALCÁZAR DE SEVILLA

THE LININGS AND PAINTINGS OF THE POND OF THE "PATIO DE LAS DONCELLAS DEL REAL ALCÁZAR DE SEVILLA"

Mª.D. Robador[1], A. Durán[1], P. Gimena[1], J.L. Pérez-Rodríguez[1], Mº.C., Jiménez de Haro[1] & A. Justo[1]
1. Universidad De Sevilla. Instituto de Materiales de Sevilla (CSIC).

RESUMEN

Los paramentos de la alberca central del Patio de las Doncella del Palacio Mudéjar del Rey Pedro I de Castilla tuvieron un revestimiento de mortero de cal con acabado decorativo de dibujo geométrico de lacería mudéjar. Estas pinturas son de color rojo sobre fondo de amarillo muy suave. Corresponden al año 1356, finales del siglo XIV. Con posterioridad, a finales del siglo XV, mediados del siglo XVI, sobre el revestimiento anterior se volvió a aplicar un mortero de cal con decoración de ondas en varias hileras alternando el color amarillo muy suave y azul.

A la vista de las muestras y los ensayos efectuados se considera que en su día en su ejecución se procuró utilizar unos morteros de cal de alta calidad. Se aproximaron a lo que sería un mortero de estuco por su riqueza en cal. Sobre este enlucido fino, con líneas incisas que delimitan los colores se ha aplicado a modo de pintura una jabelga, mezcla de cal y pigmentos, de tal modo que sobre el enlucido mantenido húmedo se forme un cuerpo el mortero de enlucido con la pintura. Los dibujos del revestimiento de ondas del siglo XV-XVI se realizaron con plantilla.

Originariamente la decoración debió ser deslumbrante, con las geometrías de gran belleza desarrolladas en las pinturas y sus colores luminosos vistos a través de la vibración del agua, armonizando ésta con los alizares, los árboles y las flores del jardín, sus aromas, todo el conjunto de la arquitectura del patio con la luz del cielo azul de Sevilla.

PALABRAS CLAVE: Restauración. Revestimiento. Morteros. Cal. Pinturas al fresco. Decoración mudéjar

ABSTRACT

The wall facings of the central pond of the "Patio de las Doncellas del Palacio Mudéjar del Rey Pedro I de Castilla" had a lining of mortar of lime with ornamental finish of geometric drawning of Mudejar bow manufacture. These paintings are of red color on bottom of very light yellow. This Patio was built in 1356. Between the end of XV century and the middle of XVI century, on the previous lining, it was applied a new mortar of lime with decoration of waves in several arrays alternating the very light yellow and blue color.

The results obtained show that in its construction was used mortars of lime of high quality. They approached to what would be a stucco mortar fot their high content in lime. On this fine plaster, with incised lines that define the colors, it has been applied a lime wash, a mixture of lime and pigments. The drawnings of the lining of waves of the XV-XVI century were carried out with templates.

In its origin, the decoration should be dazzling, with beautiful geometries developed in the paintings and its luminous colors sight across the water vibration, harmonizing this one with the friezes of glazed tiles, the trees and the flowers of the garden, its aromas. The whole group of the architecture of the Patio harmonize with the light of the blue sky of Seville.

KEYWORDS: Restoration, lining, mortar, lime, wall painting, Mudejar ornamentation

I. INTRODUCCIÓN

En los trabajos actuales de investigaciones arqueológicas del Real Alcázar de Sevilla se ha descubierto el antiguo patio y jardín mudéjar de las Doncellas en el palacio del Rey Pedro I de Castilla, a mediados del siglo XIV (Cómez, 1996, Lleó, 2002, Manzano, 1996, Marín, 1990). El espacio central se ha descubierto que está ocupado por una gran alberca alargada.



Fig. 1. Alberca del Patio de las Doncellas. Real Alcázar de Sevilla.

La técnica constructiva de esta alberca es la misma con la que se han realizado todas las de aquella época hasta la aparición del cemento y los hormigones actuales. Estas construcciones eran ejecutadas a base de gruesos muros de ladrillo trabados con mortero de cal. Pero esta alberca por tratarse de un edificio real se hizo con fines no sólo prácticos sino también ornamentales. La singularidad de esta alberca fue revestir la superficie del vaso con mortero de cal, como todas, pero en este caso singular este mortero de cal se revistió con morteros de estuco de aquella época (Robador, 1998, Tabales, 2000, 2005).

Sobre los morteros de cal de revestimiento y los estucos se ha realizado un estudio pormenorizado, cuyos primeros resultados se expondrán a continuación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado los dos revestimientos y las pinturas sobre los mismos, que pertenecen al estanque del patio de las doncellas del Real Alcázar de Sevilla.

Se ha determinado la composición de los morteros mediante ataque con ácido clorhídrico (1:1 en caliente), según el método de Jedrzejewska, combinado con la determinación de carbonatos mediante el calcímetro de Bernard (Vázquez, y col., 2003). Las determinaciones granulométricas realizadas tras el estudio de carbonatos se realizaron con cuatro tamices, los correspondientes a 63, 80, 100 y 200 micras.

Las muestras de pintura, embutidas en el interior de las estratigrafías, se han estudiado mediante microscopia óptica (microscopio óptico Nikon con objetivos x25, x50, x100 y x200) y espectroscopia de infrarrojos en modo reflexión (espectrómetro Nicolet 510 y detector DTGS con microscopio incorporado). Con otra parte de las muestras no se hace estratigrafía y se dejan tal y como han sido extraídas, para analizarlas mediante difracción de rayos X (difractómetro con ángulo rasante Siemens D5000 con monocromador de LiF en el haz difractado y rendijas soller largas de 0.4º) y espectroscopia de infrarrojos en modo transmisión (espectrómetro Nicolet 510 y detector DTGS) (Durán, 2006).

RESULTADOS

REVESTIMIENTO DE MORTERO DE CAL CON ACABADO GEOMÉTRICO DE LACERÍA (FINALES SIGLO XV-MEDIADOS SIGLO XVI)

En las **figuras 2** y **3** se puede comprobar la fábrica de ladrillo de los muros del vaso de la alberca o estanque, sobre cuya superficie se ha enfoscado con mortero de cal, dejando su superficie con una textura uniforme y fina. Sobre esta superficie fina se ha tendido la capa de estuco de muy poco espesor, menos de un milímetro. En estos materiales utilizados, según la observación de los revestimientos del estanque, las muestras y los ensayos científicos realizados en el laboratorio se deduce la gran calidad de los morteros de cal y morteros de estuco empleados en este revestimiento.

El mortero de enfoscado aplicado sobre la fábrica de ladrillo aparece como un mortero de cal para enfoscar de gran calidad, como se observa por su aspecto, color y fina granulometría. Los ensayos químicos indican la gran proporción de cal utilizada. A veces, como en este caso, siendo la granulometría fina del árido, la mucha cal no es del todo beneficiosa, ya que tapa poros necesarios para la introducción del gas carbónico, tan necesario en estos morteros aéreos para la carbonatación de la cal. Esto tiene como consecuencia el no adquirir la dureza necesaria, a pesar de tantos años como han pasado.



Fig. 2. Imagen en la que aparece la labra de la fábrica de ladrillo y el potente relleno del fondo con morteros de cal compactado con piedra y cerámica.

Tabla I.- Datos porcentuales de los morteros obtenidos por el método del calcímetro de Bernard

GRANULOMETRÍA FRACCIÓN ÁRIDA	MORTERO 66 (primer revestimiento)	MORTERO 116 (segundo revestimiento)
< 63 micras	24.04 %	53.29 %
63-80 micras	19.67 %	7.53 %
80-100 micras	14.48 %	7.18 %
100-200 micras	39.07 %	20.84 %
> 200 micras	2.73 %	11.12 %



Fig. 3. Bajo el relleno aparece el desagüe de las aguas de la alberca, con un registro amplio para decantación de impurezas de algas y materiales extraños, y evacuación de agua.

En efecto, este mortero de cal ha sido elaborado con gran esmero y dominio de los materiales que lo componen. La cal que lo compone no presenta las pequeñas partículas negras, carbonosas, que siempre aparecen cuando se cuece la caliza en los antiguos hornos, que aún existen en los hornos discontinuos de campaña, cuyo combustible es leña, quedando restos negros de carbón. Éstos proceden de la leña debido a la descontrolada combustión en hornos tan primitivos. Con los medios técnicos de entonces para conseguir este tipo de cal, tan solo quedaba el recurso de que una vez producida la cal, se seleccionase y se separase manualmente la cal más pura, más blanca, sin incocidos y sin restos extraños como los pequeños trozos de leña carbonizados, negros y sin consumir (Manzano, 1976, Robador, 2003, Tabales, 2000, 2005).

Sobre la superficie de este enfoscado de terminación superficial fina, se aplicó el mortero de cal tipo estuco, continuo, una sola capa muy fina, de color amarillo muy suave, color marfil. Este revestimiento se caracteriza por su poco espesor, menos de un milímetro. Para conseguir estos finos espesores se requiere un mortero de estuco de gran calidad, pues la cal no puede presentar grumos ni pequeñas porciones de incocidos, ya que ello supondría un conjunto de gránulos imposibles de conseguir en una superficie totalmente lisa (**Tabla I**). El árido, a su vez, tiene que tener una granulometría característica, la que le corresponde para conseguir esos espesores de película, muy fina y uniforme. Para conseguir tender una capa tan fina de estuco se necesita una gran destreza en este trabajo, además de utilizar un mortero de estuco de gran calidad. Este amarillo suave lo conseguían a base de utilizar como pigmento el albero, tan asequible en esta zona, machacándolo y lixiviándolo con agua, sacando por encima del recipiente el agua, dejando en el fondo la arena decantada. Esa agua amarilla pasada a otro recipiente se forma un sedimento o limo amarillo extraído del albero. El limo, extendido en el suelo, en grandes extensiones a la intemperie se seca. Una vez seco se recoge y muele. Este polvo de albero se utilizaba para colorear los blancos estucos (Robador, 1998).

El poder de tinción del albero es muy pequeño, por lo que hay que emplearlo en dosis muy grandes, en detrimento de la calidad del estuco, pues al añadir los pigmentos hay que restar cal al mortero de estuco, perdiendo por ello calidad el estuco. Debido a esta limitación el color máximo amarillo que se puede conseguir en los estucos teñidos con polvo del albero es un amarillo crema muy suave.

Sobre esta capa de estuco, en fresco, se hicieron los trazos de la decoración con esquema repetitivo geométrico mudéjar (**Fig. 4**). Estos dibujos están marcados mediante incisiones o líneas rehundidas en la superficie del mortero soporte. Para decorar y realzar estos dibujos geométricos se pintó entre las líneas con una pintura a la cal, tipo jabelga, compuesta de cal de mucha pureza, colo-



Fig. 4. Decoración mudéjar de la alberca. Adviértase el dibujo geométrico y los picoteos de hachuela o picola para aumentar la adherencia, práctica que hoy se sigue utilizando. RA 02/22, 33A/1153 (66)

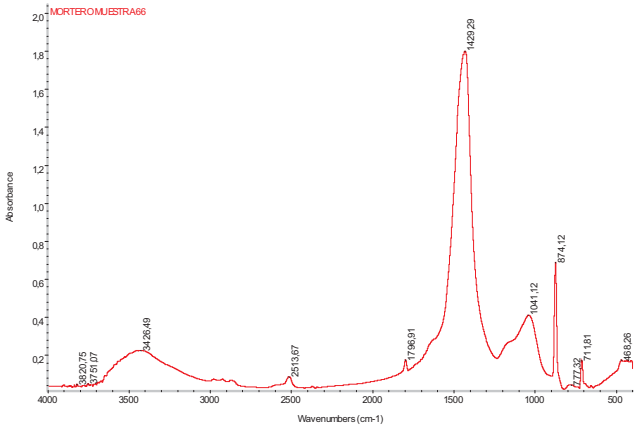


Fig. 5. Espectro de infrarrojos del mortero de la muestra 66 (M) (4000-400 cm^{-1})

reada con pigmento mineral rojo hematite. Esta capa de color es de muy pequeño espesor: 10-14 mm (**Fig. 5**, **6** y **7**).

Los colores rojos los consiguieron a base del mineral hematite roja o almagra, cuyo color rojo pardo se mezcla con amarillo albero para formar un rojo menos brusco, superponible sobre el fondo de estuco amarillo hueso.

La composición del primer mortero, según el método calcimétrico de Bernard, indica un porcentaje de 78.09% de carbonatos y de 21.91% en cuanto a fracción árida (silícea).

El espectro de infrarrojos de una muestra (33A/1153-66) del primer mortero (**Fig. 5**) muestra la presencia de las bandas características de carbonatos (1429 cm^{-1} y 874 cm^{-1}) y silicatos (1041 cm^{-1}), y en el diagrama de difracción de dicha muestra (**Fig. 6**) se pueden observar las difracciones características de las fases cuarzo, calcita y hematite.

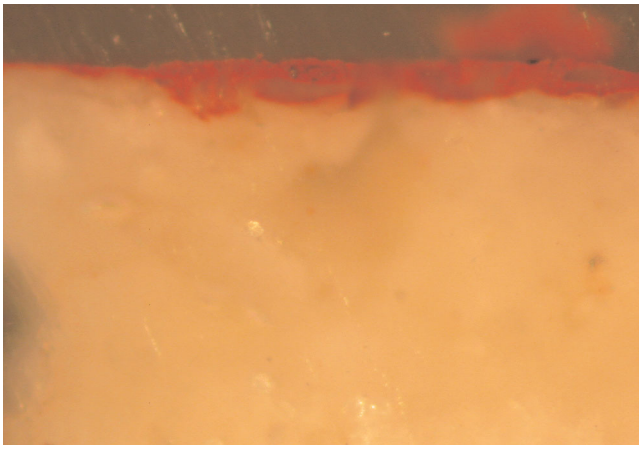


Fig. 7.- Fotomicrografía de la muestra 33A/1153 (66) del revestimiento mudéjar. Se aprecia un espesor del revestimiento color rojo de 10-14 micras.

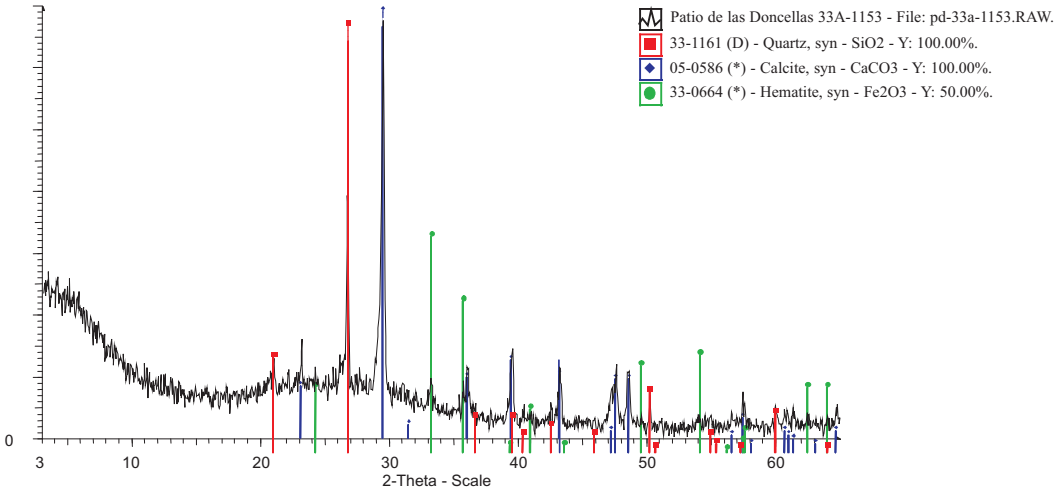


Fig. 6. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra 33ª/1153 del revestimiento mudéjar de la alberca del Patio de las Doncellas

El rojo se ha dado a brocha y pincel sobre la superficie de la capa fina de estuco en fresco de color amarillo hueso. Se percibe a la distancia del tiempo el sentimiento y el pulso del artista.

Las capas finas de estuco permiten un planchado más intenso con la llana, que una vez seca se encera con cera de abeja y se bruñe, consiguiéndose así una decoración deslumbrante, con colores luminosos a través de la vibración del agua, armonizando ésta y con los alizares, el azul del cielo, las plantas de los jardines y sus aromas.

REVESTIMIENTO CON ACABADO DE ONDAS. 1536-FINALES DEL SIGLO XVI.

Posteriormente, quizá por deterioro o por falta de mantenimiento o cambios de gusto decorativos del revestimiento mudéjar, tal vez a mediados del siglo XVI, este revestimiento se cubrió con otro mortero de cal con acabado de estuco pigmentado en un amarillo suave sobre el que se aplicó una decoración de ondas azules superpuestas.



Fig. 8. Enlucido con ondas dispuesto sobre la antigua pintura mudéjar. Perduró hasta 1584. RA 02/22. 33A/1127. (115)

La aplicación de este mortero del siglo XVI se realizó sobre el revestimiento mudéjar. Para conseguir mayor adherencia se picoteó el estuco original. Éste permaneció visto hasta su enterramiento por relleno de la alberca en 1583 (**Fig. 8**).

A continuación se acompañan los análisis efectuados sobre muestras de los morteros de revestimiento de cal, con acabado de mortero de estuco en capa fina de color amarillo suave hueso, con superposición de figuras geométricas repetitivas color azul (**Fig. 9**, **10** y **11**).

Los pigmentos encontrados en este segundo revestimiento han sido carbón vegetal, negro de huesos y tierra siena.

La composición del segundo mortero, según el método calcimétrico de Bernard, indica un porcentaje de 54.81% de carbonatos y de 45.19% en cuanto a fracción árida (silícea).

El espectro de infrarrojos de una muestra (33A /1127-115) del segundo mortero (**Fig. 11**) muestra la presencia de las bandas características de carbonatos (1435 cm^{-1} y 874 cm^{-1}) y silicatos (1000-1150 cm^{-1}), y en el diagrama de difracción de dicha muestra (**Fig. 9**) se pueden observar las difracciones características de las fases cuarzo y calcita.

La técnica empleada en la aplicación de los morteros de estuco coloreados en este revestimiento y el mudéjar es similar. Lo único que varía es el acabado decorativo y el tipo de pigmento mineral, según los colores deseados. El empleo de capas finas de estuco supone una gran calidad del mortero de estuco y un ahorro notable en la cantidad de pigmentos a utilizar.

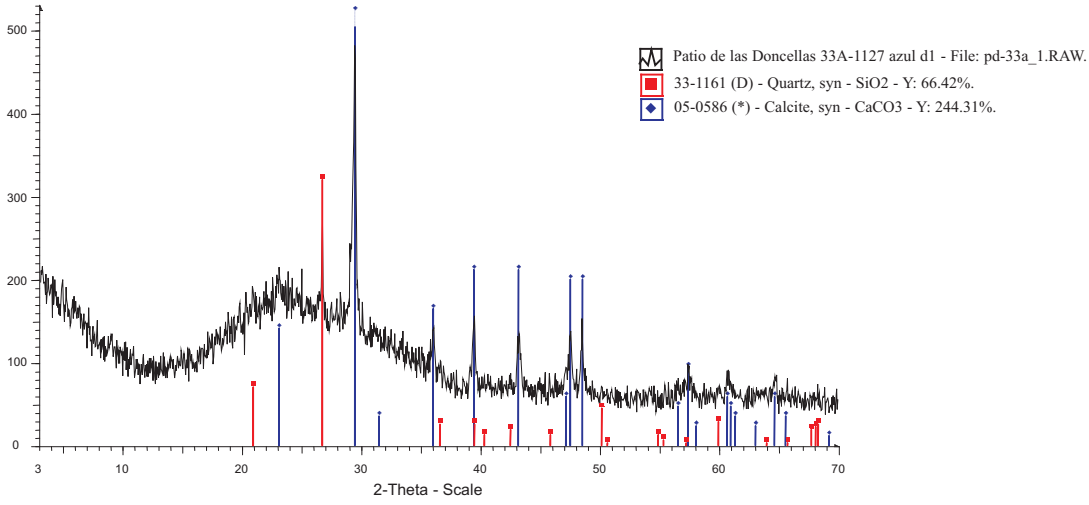


Fig. 9 . Diagrama de difracción de rayos X de la muestra 33A/1127. (115) del revestimiento de ondas azules, del Patio de las Doncellas.

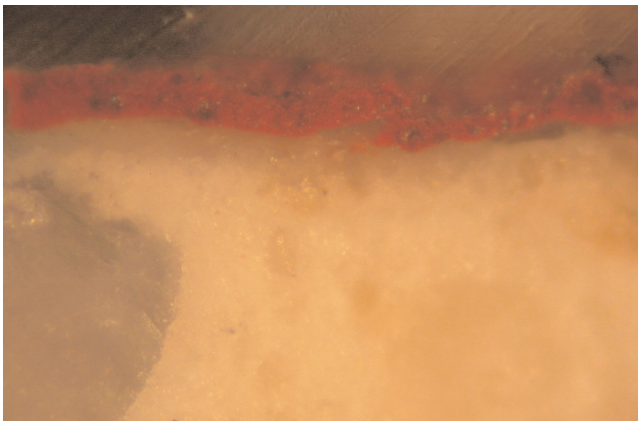


Fig. 10. Microfotografía de la muestra 33A/1153 (66) de revestimiento mudéjar ampliada 200 F 4.0. Se puede apreciar la geometría del árido del revestimiento.

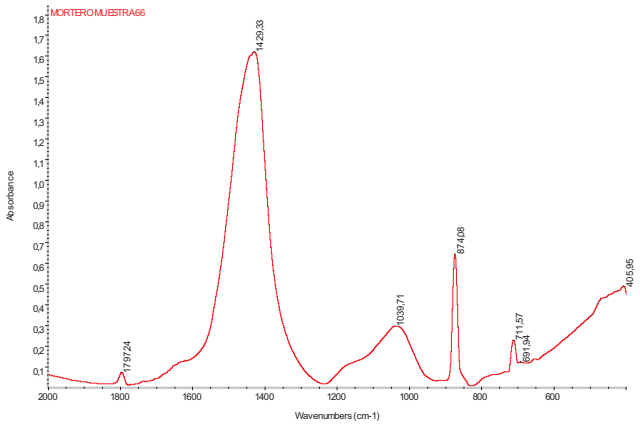


Fig. 11. Espectro de infrarrojos (IR) del mortero de la muestra 66(M) (2000-400 cm^{-1})

CONCLUSIONES

Se ha estudiado la composición de los paramentos que conformaban la alberca central del Patio de las Doncellas del Palacio Mudéjar de Pedro I de Castilla. Tuvieron un revestimiento de mortero de cal con acabado decorativo de dibujo geométrico de lacería mudéjar que fue sustituido con posterioridad, a mediados del siglo XVI, por otro mortero de cal con decoración de ondas.

La técnica empleada en la aplicación de los morteros de estuco coloreados es similar en ambos casos.

El mortero de enfoscado aplicado sobre el ladrillo aparece como un mortero de cal de gran calidad y fina granulometría. Destaca la gran proporción de cal utilizada (78%) en este primer mortero con respecto al segundo, cuyo porcentaje no llega al 55% (54.81%).

Sobre la superficie del enfoscado de terminación superficial fina se aplicó el mortero de cal tipo estuco de espesor menor al milímetro. El árido posee una granulometría muy fina (destaca el alto porcentaje de la fracción menor a 63 micras) (**Tabla I**). Ambos morteros están teñidos de un color amarillo suave hueso, lo que se conseguía empleando el albero como pigmento.

Sobre esta capa de estuco, en fresco, se realizaron los trazos de la decoración, tanto la geométrica mudéjar original como la posterior de ondas superpuestas. Los colores rojos los consiguieron a base del mineral hematite roja o almagra. Los pigmentos empleados para los colores azulados fueron carbón vegetal, negro de huesos y tierra siena.

BIBLIOGRAFÍA

CÓMEZ RAMOS, R. 1996. *El palacio de Pedro I*. Sevilla.

DURÁN BENITO, A. 2006. Metodología de estudio y análisis de diferentes tipos de obras de arte pertenecientes a la escuela sevillana de los siglos XVII y XVIII. Tesis presentada en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sevilla.

LLEÓ CAÑAL, V. 2002. *El Real Alcázar de Sevilla*. Ed. Lunwerg. Madrid, 2002.

MANZANO MARTOS, R. 1976. *Reales Alcázares*, en la revista *Reales Sitios*, nº extraordinario. Madrid.

MANZANO MARTOS, R. 1996. "El alcázar de Sevilla, los palacios almohades". En *El último siglo de la Sevilla islámica.* Sevilla.

MARÍN HIDALGO, A. 1990. El Alcázar de Sevilla bajo los Austrias. Ed. Guadalquivir. Sevilla.

ROBADOR GONZÁLEZ, M.D. 2003. "Restauración del Patio y Jardín del Príncipe, denominados así por el nacimiento del Príncipe D. Juan, hijo de los Reyes Católicos. *Apuntes del Alcázar de Sevilla*. Nº4

ROBADOR GONZÁLEZ, M.D. 1998. *Cal y Arquitectura.* Tesis presentada en la Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Sevilla. Sevilla.

TABALES RODRÍGUEZ, M.A. 2000. "Investigaciones arqueológicas en el Alcázar de Sevilla. Apuntes sobre evolución constructiva y espacial". Apuntes *del* Alcázar de Sevilla nº 1.

TABALES RODRÍGUEZ, M.A. 2005. "El patio de las Doncellas del Palacio de Pedro I de Castilla. Génesis y Transformación". Apuntes del Alcázar de Sevilla. Nº6.

VÁZQUEZ, A.I., ALDUCÍN, J.M., ALEJANDRE, F.J., CARRETERO, M.I. y FLORES-ALÉS, V. 2003. "Caracterización arqueométrica de los morteros de la Iglesia de El Salvador de Véjer de la Frontera". Avances en Arqueometría, pp 103-104.

ANÁLISIS "IN SITU" DE PINTURAS RUPESTRES LEVANTINAS MEDIANTE EDXRF

IN SITU ANALYSIS OF MEDITERRANEAN CAVE PAINTINGS BY EDXRF

C. Roldán[1], S. Murcia-Mascarós[1], J. Ferrero[1], V. Villaverde[2], R. Martínez[3], P.M. Guillem[3] & E. López[2]
1. Instituto de Ciencia de Materiales de la Universidad de Valencia.
2. Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Valencia.
3. Museu de la Valltorta. Tirig, Castellón.

RESUMEN

En este trabajo presentamos el análisis de la composición elemental de los pigmentos prehistóricos utilizados en las pinturas rupestres (~7000 a.C.) del abrigo IX de "La Saltadora" en Coves de Vinromà (Castellón) mediante espectroscopía EDXRF y mostramos las potencialidades de la técnica para realizar análisis no destructivos "in situ". Los análisis EDXRF han permitido identificar compuestos de manganeso en los pigmentos negros, y óxidos de hierro en los rojos y diseñar un protocolo de toma de muestras de los pigmentos para ser analizados mediante otras técnicas analíticas que aporten datos complementarios sobre su composición química, estructura y manufactura.

PALABRAS CLAVE: EDXRF, análisis "in situ", análisis no destructivos, pigmentos murales prehistóricos.

ABSTRACT

Our aim in this research was to investigate the elemental composition of the prehistoric cave paintings (~7000 b.C.) located at the "La Saltadora" caves in Coves de Vinromà (Castellón, Spain) and to demonstrate the usefulness of portable EDXRF spectroscopy for in situ elemental analysis. Analysis of these red and black pigments by portable EDXRF shows the presence of iron and manganese compounds respectively and will facilitate future sampling decisions to use other analytical methods to obtain additional information about their chemical composition, structure and preparation techniques.

KEYWORDS: EDXRF, in situ analysis, non destructive analysis, prehistoric wall paintings.

INTRODUCCIÓN

Las manifestaciones del arte prehistórico en forma de pinturas rupestres se encuentran, en la mayoría de los casos, en lugares de difícil acceso, lo que supone una severa restricción a los estudios analíticos que se pueden realizar "in situ". Uno de los objetivos del estudio de pigmentos prehistóricos es la identificación de la materia prima utilizada intentando determinar el modo de aplicación del pigmento sobre la roca y tratando de distinguir, entre las cargas mezcladas con el pigmento, las de origen natural o las añadidas deliberadamente por el artista. Para alcanzar este objetivo es necesario el análisis científico de los pigmentos y diseñar una metodología que nos permita obtener la máxima información con la mínima agresión. En este sentido, las técnicas analíticas disponibles se pueden clasificar en dos grandes grupos: las que permiten realizar análisis no destructivos sin toma de muestra y que pueden ser aplicadas "in situ" (fluorescencia de rayos-X, espectroscopía Raman) y las técnicas que requieren toma de muestra que posteriormente debe ser analizada en el laboratorio y que por tanto suponen una agresión (estratigrafía, difracción de rayos-X, microscopía electrónica, espectroscopía de infrarrojos, cromatografía, etc.). Si bien las técnicas que requieren toma de muestra ofrecen una información mas completa y detallada, las técnicas que no requieren toma de muestra y tienen la potencialidad de ser aplicadas "in situ", permiten una primera aproximación al estudio, con la posibilidad de diseñar un protocolo de análisis en el que la toma de muestras se limite a aquellos pigmentos con características especiales que requieran una batería de tests mas completa.

Hoy por hoy, entre las técnicas de análisis no destructivos aplicables "in situ", la que ofrece mejores prestaciones por potencialidad de opera-

ción, costes económicos y diseño de equipos portátiles es la fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF) (Cesareo et al., 1999; Ferrero et al., 1999; Roldán et al., 2004). La Unidad de Arqueometría (UA) del Instituto de Ciencia de los Materiales (ICMUV), ha diseñado un equipo EDXRF portátil integrado por un tubo de rayos-X y un detector Si-PIN de reducidas dimensiones que puede ser alimentado por un generador eléctrico a gasolina de 600 W. En colaboración con el Departamento de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Valencia y el Museo de la Valltorta, el equipo ha sido utilizado para la identificación, "in situ", de los elementos inorgánicos presentes en pinturas rupestres del entorno de la Valltorta (~7000 a.C.). Las conclusiones presentadas en este trabajo muestran la potencialidad de la técnica para discriminar pigmentos en función de los elementos identificados y para diseñar un protocolo que permita reducir las agresiones de toma de muestras para ser analizadas posteriormente en el laboratorio mediante otras técnicas. Su aplicación al abrigo IX de les Coves de la Saltadora proporciona resultados de interés para la comprensión del proceso de elaboración de sus figuras levantinas y de los materiales utilizados en su ejecución.

El Abrigo IX conserva un buen número de representaciones humanas y de animales con diferencias de estilo y temática suficientes como para ir referidas a un ritmo temporal de ejecución relativamente dilatado. De hecho, son varias las agrupaciones de figuras que es posible establecer en este abrigo, atendiendo a las pautas de composición y al tamaño y características de los temas representados, e incluso se individualizan dos ciervos parcialmente superpuestos, realizados en color negro. Esta variedad ha constituido una de las razones de elección del conjunto, pues permitía establecer el grado de uniformidad de pigmentos en fases estilísticas diferentes, así como la caracterización de las materias colorantes empleadas en la realización de las figuras negras. Esta última circunstancia se consideró especialmente importante, puesto que se trata de un color escasamente utilizado en el Arte Levantino y resultaba pertinente determinar si había sido obtenido a partir de materias orgánicas capaces de datación radiométrica directa.

MATERIAL Y MÉTODOS

Les Coves de la Saltadora se ubican en las coordenadas UTM 31T 252966E 4474989N, a unos 380 m sobre el nivel del mar y unos 100-120 m con respecto al fondo del barranco de la Valltorta, con una orientación O-SO. La cavidad IX.2 del abrigo IX de les Coves de la Saltadora alberga en sus 3.5 m de longitud un conjunto de 20 figuras de arte rupestre de estilo levantino (López Montalvo, 2000). En total aparecen representadas 6 figuras humanas, 7 figuras de animales y otros 7 restos de difícil descripción por su mala conservación (**Fig. 1**).

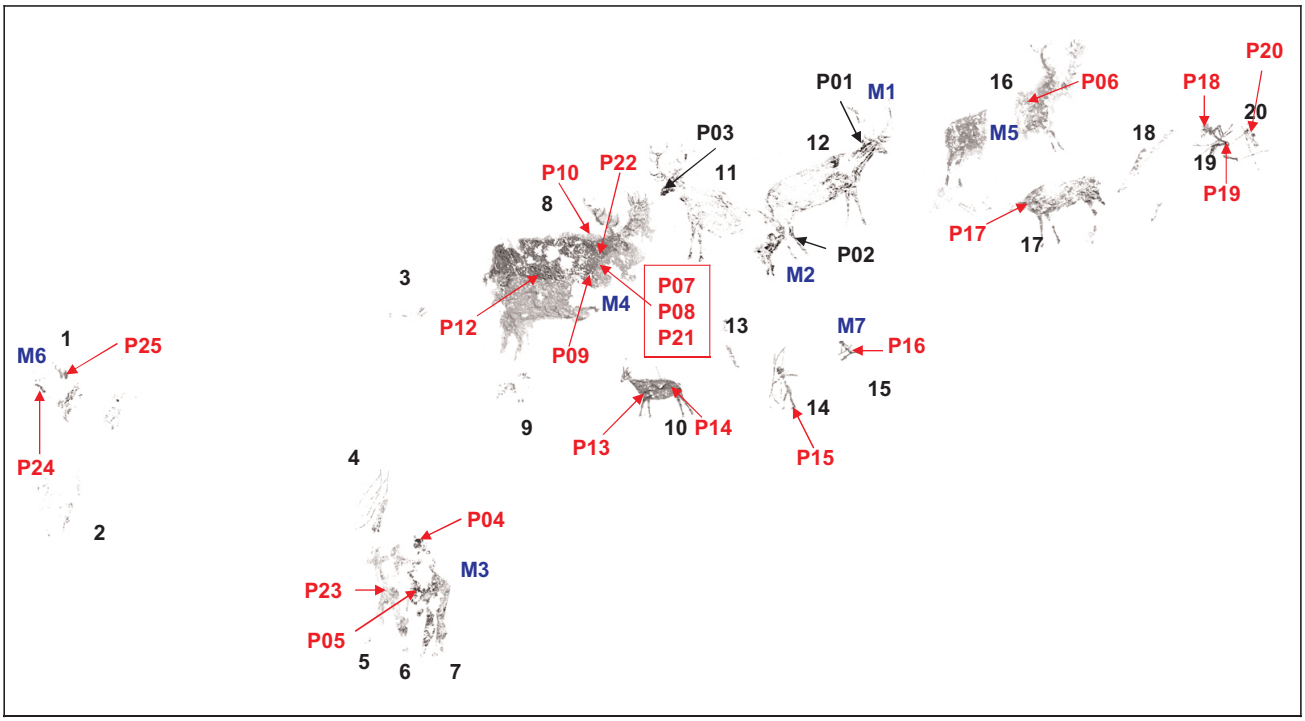


Fig. 1. Calcografía de las pinturas rupestres de la cavidad IX.2 del abrigo IX de las Cuevas de La Saltadora (Coves de Vinromà, Castellón). Los ordinales (1-20) identifican los grupos de figuras, las etiquetas P01-P31 y M1-M6 identifican los puntos de análisis de pigmentos y del soporte pétreo, respectivamente. Los números del 1 al 20 identifican las figuras; las etiquetas P01 a P25 identifican los puntos de análisis en cada figura; las etiquetas M1 a M7 identifican los puntos de análisis sobre la pared.

En el conjunto de figuras del abrigo se utilizaron pigmentos negros en dos de ellas (Figuras 11 y 12) y rojos en las dieciocho figuras restantes. Se analizaron por EDXRF un total de 31 puntos, tres de ellos correspondientes a las figuras negras (Figura 11: F11; punto 3: P03; F12, puntos P01 y P02), veintiuno correspondientes a las figuras rojas (F01, puntos P24 y P25; F05, punto P23; F06, punto P05; F07, punto P04; F08, puntos P07, P08, P09, P10,P12, P21 y P22; F10, puntos P13 y P14; F14, punto P15;F15, punto P16; F16, punto P06;F17, punto P17; F19, puntos P18 y P19; F20, punto P20) y siete correspondientes a la roca calcárea que constituye la base sobre la cual se realizó la decoración (codificados como M1, M2, M3, M4, M5, M6 y M7, de los cuales el M5 corresponde a una colada calcárea que parte en dos la figura F16).

Los espectros EDXRF fueron registrados "in situ" directamente sobre los pigmentos de la pared rocosa mediante un espectrómetro portátil integrado por (**Fig. 2**):

- un tubo de rayos-X Eclipse-II (Oxford Instruments) de reducidas dimensiones cuyo haz es generado por un ánodo de plata y que opera con un potencial entre 0 y 30 kV y una corriente entre 0 y 1 mA. Debido a la gran apertura angular del haz, este es colimado a la salida del tubo por un colimador de aluminio que proporciona sobre la muestra un área de irradiación de 5 mm de diámetro.

- un detector de semiconductor Si-PIN (Amptek XR-100CR) de 5 mm^2, 500 μm de espesor, ventana de berilio de 13 μm y una resolución de 180 eV (FWHM @ 5.9 keV). El detector está refrigerado termoeléctricamente por efecto Peltier.

- un analizador multicanal MCA pocket 8000A (Amptek).

- un soporte mecánico ligero que permite desplazamientos XYZ sobre el que se sitúan el tubo de rayos-X y el detector y que permite configurar la geometría entre el tubo la muestra y el detector. Los análisis se efectuaron con incidencia normal del haz de rayos-X sobre la muestra y manteniendo el detector a un ángulo de 45º respecto a dicha normal. la distancia mantenida entre muestra y detector fue de unos 2 cm.

- un generador eléctrico de corriente alterna de 600 W de potencia, alimentado por gasolina.

En cada uno de los puntos analizados se han identificado los elementos presentes a partir de los picos de fluorescencia de su espectro. Las áreas netas de los picos de fluorescencia se han dividido por el área total de espectro con objeto de normalizar los posibles efectos de geometría en la disposición del tubo, muestra y detector y de fluctuaciones de la intensidad de corriente del tubo de rayos-X. La nomenclatura de los puntos analizados y las áreas de pico de un total de 9 elementos (S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, As, Ba y Sr) se consignan en la **Tabla I**.

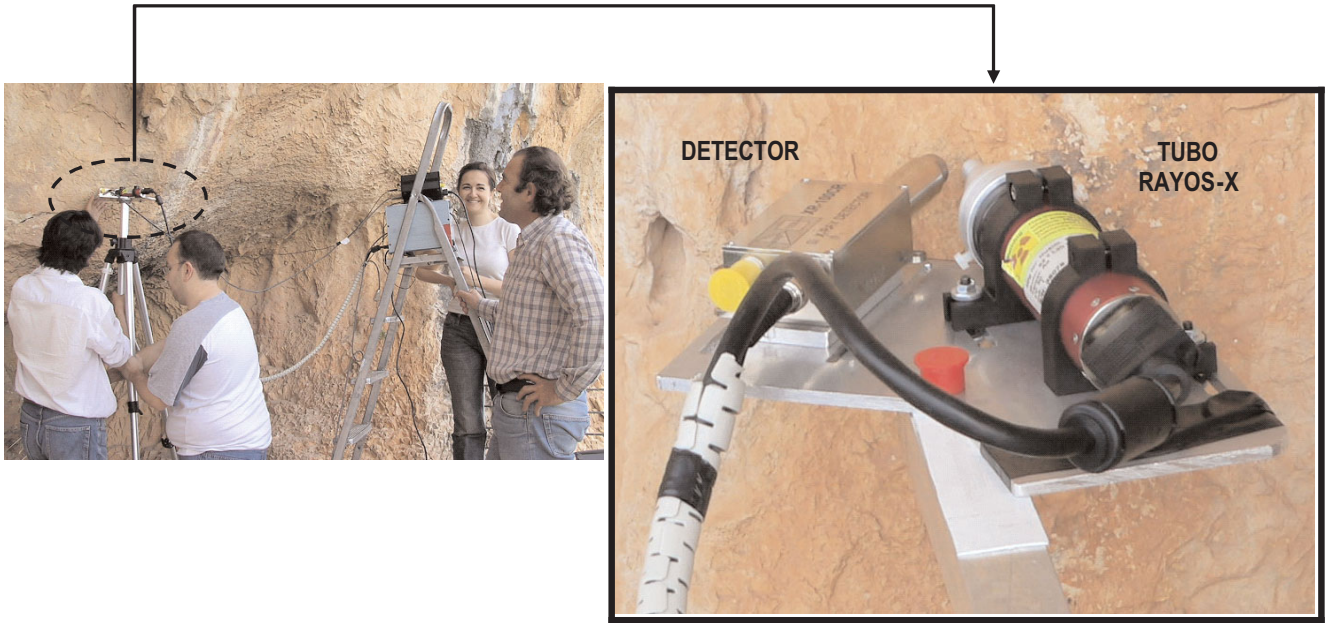


Fig. 2. Análisis "in situ" con el espectrómetro EDXRF portátil. Detalle de la disposición geométrica del detector y tubo de rayos-X.

Tabla I. Valores de áreas netas normalizadas de los elementos detectados mediante EDXRF

PUNTO	FIGURA	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	As	Ba	Sr
P24	F01	0,052	0,0032	0,41	0,0000	0,0012	0,055	0,0000	0,0000	0,0043
P25	F01	0,049	0,0054	0,41	0,0000	0,0007	0,036	0,0000	0,0000	0,0042
P23	F05	0,046	0,0048	0,35	0,0000	0,0017	0,156	0,0000	0,0000	0,0000
P05	F06	0,026	0,0064	0,29	0,0010	0,0013	0,216	0,0000	0,0000	0,0000
P04	F07	0,020	0,0067	0,21	0,0000	0,0019	0,373	0,0000	0,0000	0,0000
P07	F08	0,025	0,0073	0,33	0,0010	0,0010	0,164	0,0067	0,0000	0,0000
P08	F08	0,024	0,0074	0,33	0,0014	0,0010	0,165	0,0067	0,0000	0,0000
P09	F08	0,029	0,0062	0,38	0,0010	0,0015	0,092	0,0039	0,0000	0,0000
P10	F08	0,028	0,0074	0,37	0,0013	0,0010	0,056	0,0000	0,0000	0,0000
P12	F08	0,034	0,0093	0,35	0,0000	0,0000	0,072	0,0000	0,0000	0,0000
P21	F08	0,039	0,0030	0,36	0,0012	0,0008	0,115	0,0049	0,0000	0,0000
P22	F08	0,025	0,0063	0,39	0,0008	0,0006	0,099	0,0026	0,0000	0,0000
P13	F10	0,029	0,0052	0,34	0,0016	0,0016	0,122	0,0000	0,0000	0,0000
P14	F10	0,018	0,0092	0,31	0,0022	0,0000	0,146	0,0000	0,0000	0,0000
P03	F11	0,035	0,0054	0,36	0,0000	0,0549	0,050	0,0000	0,0016	0,0000
P01	F12	0,041	0,0092	0,35	0,0000	0,0683	0,026	0,0000	0,0021	0,0000
P02	F12	0,027	0,0070	0,35	0,0000	0,0106	0,037	0,0000	0,0000	0,0000
P15	F14	0,044	0,0052	0,36	0,0000	0,0009	0,055	0,0000	0,0000	0,0000
P16	F15	0,033	0,0073	0,34	0,0012	0,0000	0,127	0,0000	0,0000	0,0000
P06	F16	0,023	0,0097	0,33	0,0000	0,0008	0,129	0,0000	0,0000	0,0078
P17	F17	0,054	0,0060	0,33	0,0000	0,0009	0,123	0,0000	0,0000	0,0000
P18	F19	0,023	0,0061	0,26	0,0010	0,0014	0,280	0,0000	0,0000	0,0000
P19	F19	0,031	0,0114	0,29	0,0010	0,0000	0,152	0,0000	0,0000	0,0000
P20	F20	0,032	0,0060	0,33	0,0011	0,0008	0,152	0,0000	0,0000	0,0000
M6	MF01	0,054	0,0077	0,42	0,0000	0,0009	0,017	0,0000	0,0000	0,0023
M3	MF06	0,040	0,0063	0,38	0,0000	0,0013	0,054	0,0000	0,0000	0,0000
M4	MF08	0,036	0,0069	0,38	0,0014	0,0011	0,060	0,0000	0,0000	0,0000
M1	MF12	0,036	0,0138	0,37	0,0000	0,0008	0,032	0,0000	0,0000	0,0000
M2	MF12	0,034	0,0088	0,34	0,0020	0,0012	0,069	0,0000	0,0000	0,0000
M7	MF15	0,045	0,0034	0,35	0,0017	0,0008	0,069	0,0000	0,0000	0,0000
M5	MF16	0,022	0,0179	0,32	0,0000	0,0021	0,020	0,0000	0,0000	0,0000

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ANÁLISIS XRF DE LAS DISTINTAS FIGURAS DEL ABRIGO IX.2 DE LA SALTADORA.

Figura 1 (F01)

Se trata de restos de pigmento, en forma de trazos de tendencia lineal, de color rojo, el punto P24 presenta un color rojo más vivo y algo mas intenso que el punto P25. Los espectros EDXRF de ambos puntos presentados en la **figura 3** concuerdan con esta apreciación ya que ambos presentan un espectro casi idéntico diferenciado únicamente en la intensidad del pico de fluorescencia del hierro, que es mayor en P24. El espectro del soporte pétreo M6 corresponde a un punto en las proximidades de la figura F01. El pigmento de esta figura está basado en óxidos de hierro rojos ya que el elemento diferenciador entre soporte y pigmento es el hierro, siendo la cantidad de hierro en el soporte pétreo claramente inferior a las zonas pigmentadas. El resto de elementos mayoritarios (S, Ca, y Sr) están presentes en el soporte pétreo y presentan intensidades muy similares a las de los espectros de las zonas pigmentadas, por lo que, aún en el supuesto de hayan sido añadidos como carga en el pigmento, hacen suponer una delgada capa de pigmento rojo.

Figuras F05, F06 y F07

Son tres figuras humanas que conforman un grupo diferenciado del resto, con pigmentación rojo-pardo virando hacia el negro. Como consecuencia de su estado deficiente de conservación, han sido objeto de diversas interpretaciones, pero es indudable que las tres figuras responden a un mismo concepto estilístico y conforman una composición cuya coherencia viene reforzada

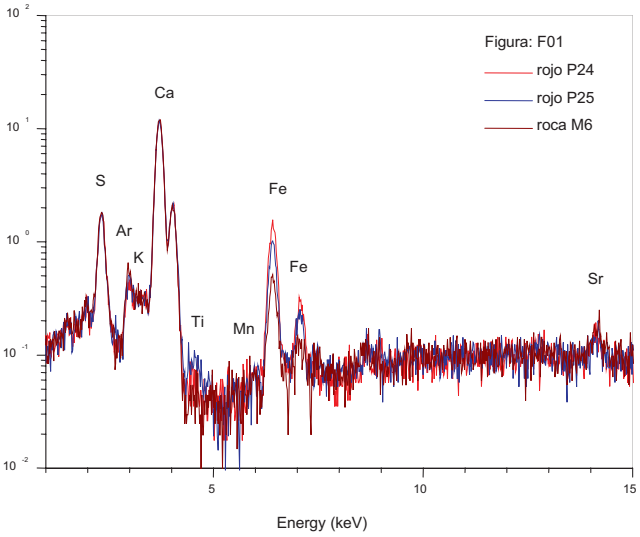


Fig. 3. Espectros EDXRF correspondientes a la figura F01.

por la superposición parcial de sus cuerpos. La cercanía de una panoplia de dos arcos y un haz de flechas (F04) nos inclina a pensar que se trata de la representación de unos arqueros en situación de danza o parada, si bien puede existir alguna duda con respecto al sexo de la figura central. Se han analizado tres puntos con pigmento: P23 correspondiente a la nalga de la figura F05, P05 correspondiente al muslo de la figura F06 y P04 correspondiente a la cabeza de la figura F07. Así mismo, se ha analizado un punto (M3) correspondiente al soporte pétreo en las proximidades de estas figuras. El elemento diferenciador del pigmento es el hierro, por lo que probablemente se haya utilizado óxido de hierro al que puede haberse añadido alguna carga con compuestos de calcio. Las áreas de los picos de fluorescencia inducen a pensar que las concentraciones de hierro en la capa de pigmento son mayores en el punto P04. Tal vez como consecuencia de que se trata de la zona donde el pigmento mejor se conserva. En este grupo de figuras no se hace evidente la presencia de Sr.

Figura F08

Representa el cuerpo de un ciervo realizado con pigmentos rojos bajo el que aparece una gran mancha (halo) de color rojo más tenue que bien podría tratarse de una figura que subyace debajo. Se han analizado un total de ocho puntos, siete correspondientes al pigmento rojo y uno correspondiente al soporte pétreo: P07, P08 y P21 están situados en la cabeza del ciervo; P09 corresponde al pecho; P10 situado en la parte superior del lomo próximo a la cabeza y P12 situado en el vientre, corresponden al color rojo de menor intensidad que subyace bajo la figura; P22 se sitúa en el cuello y M4 corresponde a la piedra base que aflora en un desconchado situado en el pecho del ciervo.

Los pigmentos rojos de esta figura son compuestos de óxidos de hierro en los que se ha detectado la presencia de arsénico en muy baja concentración. El As no aparece como elemento integrante de los pigmentos rojos del resto de figuras y su detección queda circunscrita a esta figura. Como puede apreciarse en los espectros de fluorescencia (**Fig. 4a** y **4b**) el As no es integrante del soporte pétreo (punto M4), ni del halo rojo de los puntos P10 y P12, y se localiza en el pigmento rojo utilizado en la cabeza pecho y cuello del ciervo (puntos P07, P08, P09, P21 y P22. La presencia desigual de As ha de explicarse como una fase mineral asociada a la hematita, lo que presupone que los materiales utilizados en su ejecución difieren del resto de figuras lo que evidencia la existencia de diversas fases de ejecución, o de repinte. Por último, el halo rojo de los puntos P10y P12 tienen un espectro de fluorescencia similar al que presenta el soporte pétreo por lo que cabe la posibilidad de que en esta zona haya desaparecido la capa pictórica dejando una leve huella de su anterior presencia.

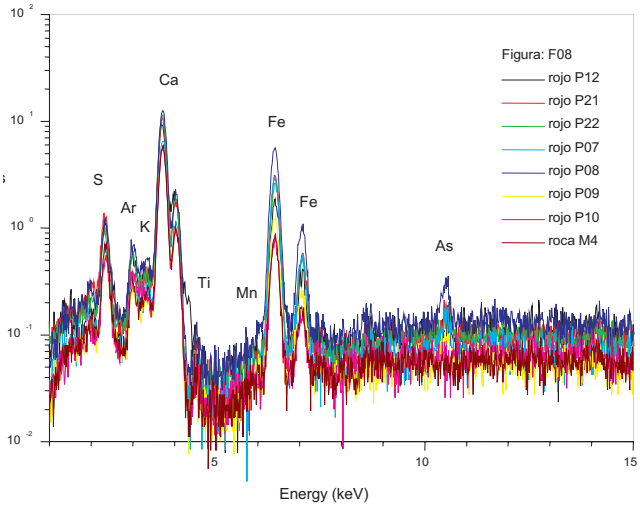


Fig. 4a. Espectros EDXRF correspondientes a la figura F08.

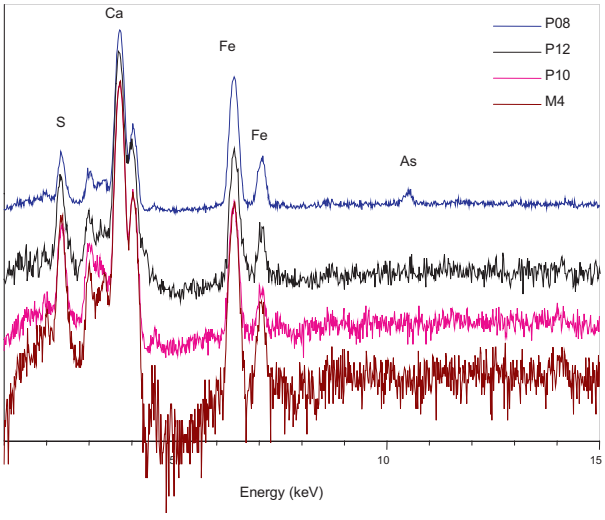


Fig. 4b. Detalle de espectros EDXRF con y sin As.

Figura F10

Representa una cabra con pigmento pardo rojizo. Se han analizado dos puntos: P13 y P14 correspondientes al pecho y a la nalga de la pata trasera respectivamente.

El color pardo rojizo se ha conseguido a base de óxidos de hierro en los que aparece el titanio como elemento traza (**Tabla I**).

Figuras F11 y F12

Se trata de dos figuras que representan a dos ciervos cuyos cuartos traseros están en contacto. Se trata de las únicas figuras del abrigo IX pintadas en color negro. Se han analizado tres puntos con pigmento negro, el P01 corresponde a una zona del cuello de la figura F12, el P02 se sitúa en la pata trasera del mismo animal, el P03 corresponde al morro del ciervo de la figura F11. También se han registrado los espectros de fluorescencia de dos puntos del soporte de piedra base, uno de ellos situado junto a la cabeza del ciervo de la figura F12 (punto M1) y otro situado entre las dos figuras (punto M2). El negro utilizado es un pigmento a base de óxido de manganeso. Los puntos con un negro más intenso (P01 y P03) llevan asociados picos manganeso de mayor intensidad lo cual supone una mayor concentración de manganeso. Como elemento traza asociado a los puntos con mayor concentración de manganeso se aprecia la presencia de bario. Como puede observarse en los espectros de la **figura 5**, manganeso y bario no aparecen en los espectros del soporte pétreo, mientras que el hierro presente podría provenir exclusivamente de los óxidos de hierro de la piedra caliza que contiene titanio como elemento traza.

Figuras F14 y F15

Se trata de dos figuras humanas pintadas en rojo que representan a dos arqueros. Se ha analizado un punto en cada uno de ellos: el P15 situado en la pierna posterior del arquero F14 y el P16 situado en la pierna posterior del arquero F15. También se ha analizado un punto de la roca caliza del abrigo (M7) en las proximidades del arquero F15.

El pigmento rojo de las figuras es un compuesto de óxidos de hierro en el que aparece como elemento traza el titanio. El estroncio se detecta en la composición de los rojos y en la piedra caliza de la pared (**Tabla I**).

Figuras 16 y 17

Representan dos ciervos realizados con pigmento rojo. El ciervo de la figura F16 tiene el cuerpo atravesado de arriba abajo por una colada caliza que ha cubierto parte de la pigmentación. Se ha analizado la composición de esta colada (punto M5) y los puntos P06 situado en el pecho del ciervo F16 y P17 situado en el lomo del ciervo F17. El pigmento rojo está compuesto por óxidos de hierro (**Tabla I**).

Figuras F19 y F20

Pintadas en color rojo las figuras representan a un arquero (F19) y una colección de armas (F20). Se han analizado dos puntos en la figura del arquero, uno en el pecho (P18) y otro en el muslo de la pierna (P19). También se analizó un punto correspondiente a la colección de armas (P20). Se han utilizado pigmentos rojos a base de óxidos de hierro en los que puede apreciarse la presencia de titanio como elemento traza (**Tabla I**).

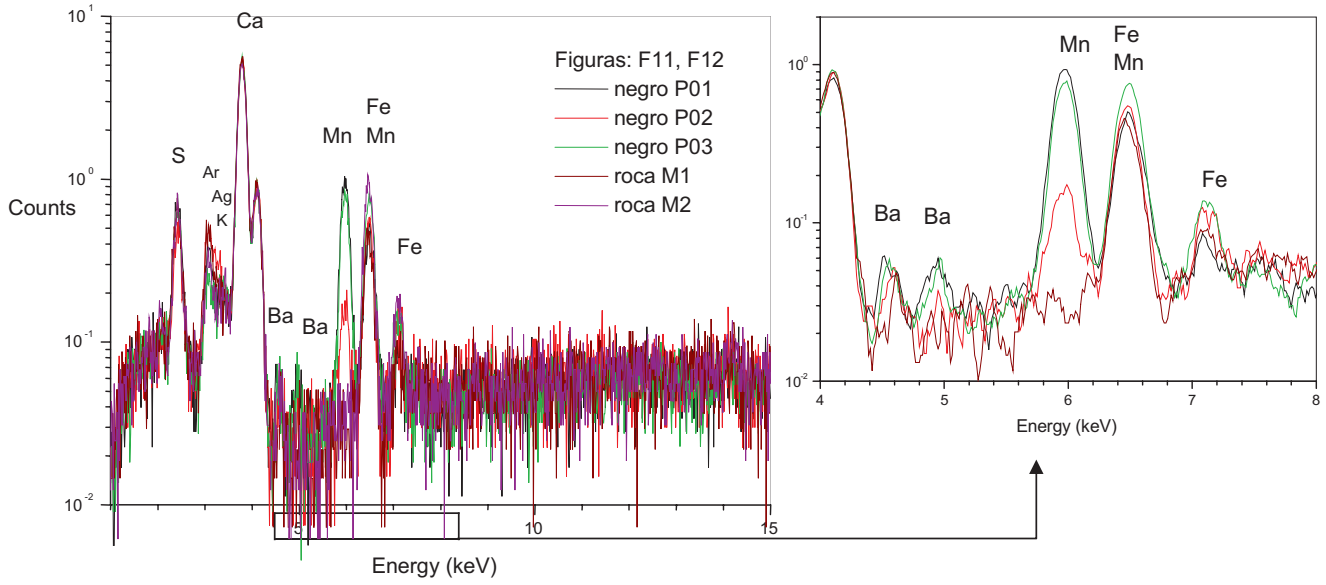


Fig. 5. Espectros EDXRF correspondientes a las figuras F11y F12.

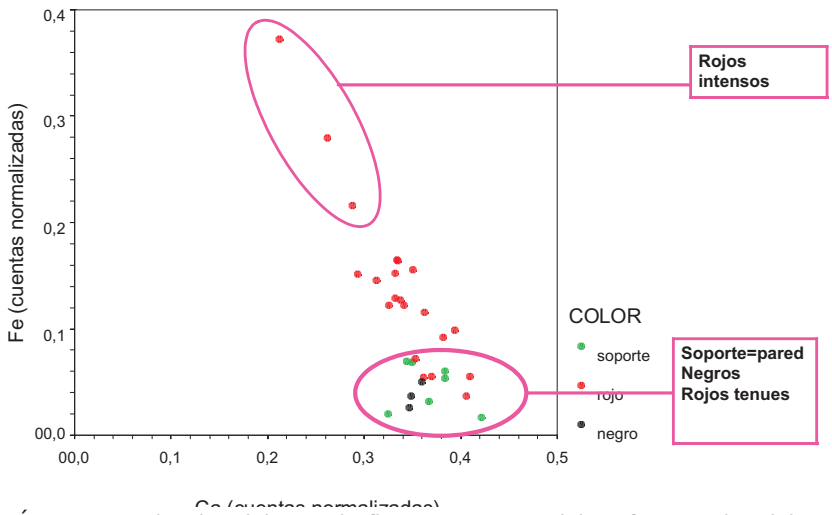


Fig. 6. Diagrama Fe/Ca. Áreas normalizadas del pico de fluorescencia K_α del Fe frente a las del pico de fluorescencia K_α del Ca.

VALORACIÓN DE LOS ANÁLISIS XRF DE LAS DISTINTAS FIGURAS DEL ABRIGO IX.2 DE LA SALTADORA

Los espectros de fluorescencia de rayos-X muestran que S, Ca y Fe son los elementos mayoritarios en los pigmentos rojos y en el soporte de piedra, siendo en este último caso indicativos de una piedra caliza, mientras que S, Ca, Mn y Fe son los elementos mayoritarios en los espectros XRF de los pigmentos negros. Por tanto, los análisis muestran la utilización de pigmentos rojos basados en óxidos de hierro y pigmentos negros integrados por óxidos de manganeso. Los pigmentos rojos de la figura 8 (puntos P07, P08, P09, P21 y P22) presentan la singularidad de incluir el arsénico como elemento traza. Este elemento no se halla presente en ninguna otra figura del abrigo IX.2, e incluso está ausente en el pigmento rojo tenue (puntos P10 y P12) que subyace bajo la figura del ciervo, siendo este hecho indicativo de una superposición de figuras en las que se han usado pigmentos de diferente composición o de un repinte no documentado. Entre los elementos traza de los pigmentos negros hemos de señalar la presencia de bario. El resto de elementos traza como titanio y estroncio se detectan exclusivamente en pigmentos rojos.

A partir de las relaciones entre las áreas de los picos de fluorescencia K? de Fe y Ca correspondientes a los puntos analizados en el conjunto de figuras del abrigo, se puede establecer una clara correspondencia entre el estado de conservación de la capa pictórica y la relación Fe/Ca, tal y como se muestra en la **figura 6**. Mientras que las pinturas con pigmento rojo con un aceptable estado de conservación presentan una relación Fe/Ca más elevada, las zonas mas degradadas presentan una relación Fe/Ca similar a la que se obtiene sobre la pared caliza, en la cual, obviamente, la concentración de calcio es mayor. Valores elevados de la relación Fe/Ca son sinónimos de una densa capa pictórica roja, mientras que los valores con una baja relación Fe/Ca son indicativos de una capa pictórica tenue o con concentraciones de Fe similares a las de la roca caliza de la pared del abrigo.

CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos se pueden extraer algunas conclusiones de interés. En primer lugar, la constatación de que el pigmento utilizado para la realización de los dos ciervos negros es un compuesto de manganeso elimina cualquier posibilidad de obtener dataciones directas de estas figuras. En segundo lugar, los componentes presentes en la mayoría de los puntos analizados reflejan una marcada similitud de la que tan sólo se diferencia la presencia de arsénico en la figura 8. Esta circunstancia ha de deberse a la existencia de al menos dos fases de ejecución, o de repinte, con materiales diferentes al resto. La interpretación que hacemos es que el arsénico participa como impureza en la génesis de los óxidos de hierro rojos utilizados en esta figura. El hecho resulta llamativo porque el pigmento que contiene arsénico no está presente en ninguna de las restantes representaciones, a pesar de que en ellas existen diferencias estilísticas que remiten a un proceso de ejecución de cierta dimensión temporal. Del resto de figuras pueden destacarse variaciones debidas a los elementos traza relacionados con el soporte, así como las variaciones en la intensidad de algunos elementos, probablemente en relación con el grado de conservación del pigmento. En el futuro nos hemos propuesto aplicar técnicas analíticas complementarias a la EDXRF que, a partir de la toma de muestras, permitan determinar la composición estructural y morfología de estos pigmentos y correlacionarlos con las figuras atendiendo a criterios de estilo y composición.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Museo de La Valltorta las facilidades prestadas para la realización de las medidas. Este trabajo se ha realizado con el soporte económico de la Generalitat Valenciana Proyecto Ref. GRUPOS03/192 y del Ministerio de Educación y Ciencia, Proyecto Ref. BHA2003-05800.

BIBLIOGRAFÍA

CESAREO, R. *et al*. 1999. *Thermoelectrically cooled semiconductor detectors for non destructive analysis of works of art by means of energy dispersive X-ray fluorescence*. Nucl. Instrum. and Methods A 428, 171-181.

FERRERO, J.L., ROLDÁN, C., NAVARRO, E., ARDID, M., MARZAL, M., ALMIRANTE, J., INEBA, P., VERGARA, J. y MATA, C. 1999. *Applications of the X-ray fluorescence analysis to the cultural parimony of the Comunidad Valenciana (Spain): painting, metal and paper*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 240, No 2, 523-528.

LÓPEZ MONTALVO, E. 2000. *Los abrigos VIII y IX de les Coves de la Saltadora: análisis interno y composición*. Trabajo de investigación de tercer ciclo. Universitat de València.

ROLDÁN, C., COLL, J., FERRERO, J.L. y JUANES, D. 2004. *Identification of the overglaze and underglaze cobalt decoration of ceramics from Valencia (Spain) by portable EDXRF spectrometry*. X-Ray Spectrometry 33, 28-32.

BIOMATERIALES



ESCLEROCIOS DE *Cenococcum geophilum* Fr. EN YACIMIENTOS PROTOHISTÓRICOS DEL NORDESTE PENINSULAR

SCLEROTIA OF *Cenococcum geophilum* Fr. IN PROTOHISTORIC DEPOSITS OF THE NE IBERIAN PENINSULA

N. Alonso[1] & D. López[2]
1. Grup d'Investigació Prehistòrica. Universitat de Lleida.
2. ROCS scp/Universitat de Barcelona.

RESUMEN

Algunos hongos del grupo de los ascomicetes, forman sistemas simbióticos de micorrizas, que producen estructuras pluricelulares de resistencia. Estas estructuras características se denominan esclerocios y en algunos géneros, como *Cenococcum*, presentan una morfología globulosa, un color marrón o negro, y un tamaño entre 0,5 y 5 mm. Han sido determinados en diversos yacimientos protohistóricos del nordeste peninsular y en esta comunicación profundizamos sobre todo en su identificación, así como planteamos diversas cuestiones relacionadas con su contexto arqueológico e interpretación.

Los restos recuperados tienen un tamaño aproximado entre 0,5 y 2 mm, son de morfología globulosa, sin cotiledones, con una superficie lisa y sin otros rasgos específicos a poco aumento. La observación bajo microscopio electrónico nos ha permitido identificarlos como *Cenococcum geophilum* Fr., a partir de su estructura celular interna.

Su interpretación, sin embargo, es harto complicada debido a diversas cuestiones como la dificultad en establecer si se trata de materiales carbonizados, su edad o su posible relación directa con alguna actividad humana. Uno de los mayores problemas es la enorme ubicuidad de la especie, que tiene relación simbiótica con raíces de numerosos árboles y arbustos, y se encuentra produciendo micorizas en variados tipos de vegetación forestal, en zonas arbustivas o ciénagas, así como en suelos pobres.

PALABRAS CLAVE: *Cenococcum geophilum*, Hongos, Arqueología, Protohistoria

ABSTRACT

Some mushrooms of the ascomycete group form symbiotic mycorrhizal systems, that produce multicellular resistance structures. These characteristic structures, called *sclerotia*, in some genus, like *Cenococcum*, are spherical, dark or black, and ranged in diameter from 0.5 to 5 mm. They have been recovered in some protohistoric sites from the northeast of Iberian Peninsula. In this paper we study in depht their identification, as well as we present diverse questions above their archaeological context and interpretation.

The remains recovered are ranged in diameter from 0,5 and 2 mm, they are mainly spherical, without cotyledons, with a smooth surface and without other specific characteristics to little increase. The observation on scanning electron microscope has permitted us to identify them as *Cenococcum geophilum* Fr., from its internal cell structure.

Nevertheless, the interpretation of these remains is complicated due to diverse questions as the difficulty in establishing if they are charred, its age or its possible direct relation with some human activity. One of the greater problems is the enormous ubiquity of the species, that has symbiotic relationships with roots of numerous trees and bushes, and it is found in various types of forest vegetation, in bushy zones or bogs, as well as in poor floors.

KEYWORDS: *Cenococcum geophilum*, Mushrooms, Archaeology, Protohistory

INTRODUCCIÓN

La intención de presentar esta comunicación proviene principalmente de la constatación de la presencia recurrente de un tipo de restos que nos aparecía entre los residuos de la fracción menor de las muestras arqueobotánicas recuperadas para el estudio de semillas y frutos (entre 0,25 y 1mm.). Hace unos años, gracias a la orientación de la Prof. Dr. C.C. Bakels nos fue posible realizar una primera identificación como restos de hongos (*Cenococcum geophilum* Fr.) pero no habíamos profundizado nunca en su determinación ni problemática.

De hecho, algunos hongos forman estructuras pluricelulares de resistencia a condiciones desfavorables (que germinan en condiciones favorables) y que pueden tener una compleja organización y especialización. Estas estructuras características se denominan esclerocios o *sclerotia*, pueden llegar a tener hasta 5 mm o más y en algunos géneros de hongos presentan una morfología globulosa o irregular y un color marrón o negro.

La presencia de estos esclerocios identificados como de *Cenococcum geophilum* entre los restos de semillas y frutos carbonizados recuperados en los yacimientos arqueológicos fue detectada a mediados del s.XX (Mitchell, 1951; Natho, 1957). Su recuperación, no obstante, no parece muy común o no es especificada en la mayoría de trabajos arqueobotánicos, aunque en ciertos casos se pone de relieve su frecuencia en alguna zona, estudio paleoecológico o yacimiento, de épocas y áreas geográficas muy diversas (Mitchell, 1951; Helbaek, 1952: 108; Berglund y Digerfeldt, 1970; Stant y Stant, 1973; Williams, 1977; Zeist, 1983: 189-190; McWeeney 1989; Shay y Kapinga 1997; Nötzol, 1961 y Jorgensen, 1976 a Rovira y Buxó, 1999: 228).

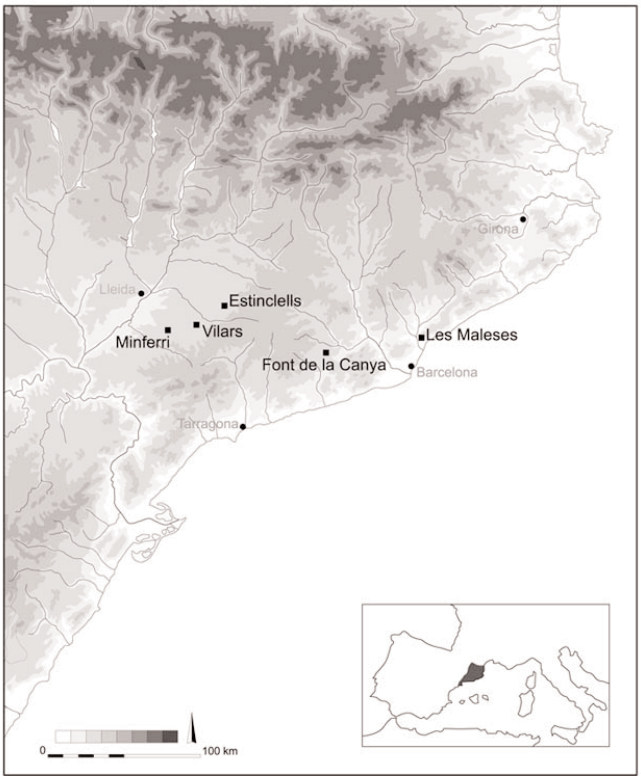


Fig. 1. Situación geográfica de los yacimientos arqueológicos implicados en este estudio.

En los últimos años han sido determinados en diversos yacimientos del nordeste peninsular como Minferri (Juneda, les Garrigues, Lleida), Els Vilars (Arbeca, les Garrigues, Lleida) (Alonso, 1999), Estinclells (Verdú, l'Urgell, Lleida) (López, inédito), Can Roqueta (Sabadell, Vallès Occidental) (Rovira y Buxó 1999), Turó de la Font de la Canya (Avinyonet del Penedès, Alt Penedès, Barcelona), Turó de les Maleses (Montcada i Reixac, Barcelonès, Barcelona) (López, 2004) o Mas Castellar (Pontós, Alt Empordà, Girona) (Canal, 2003) (**Fig. 1**).

En esta comunicación pretendemos solamente describir en detalle los restos recuperados, su contexto de aparición, así como iniciar una discusión a propósito de la interpretación de su presencia en los sedimentos arqueológicos.

ESCLEROCIOS DE *Cenococcum geophilum* Fr.: DESCRIPCIÓN BIOLÓGICA Y MORFOLÓGICA

Como hemos avanzado anteriormente, algunos hongos del grupo de los Ascomicetes, como *Cenococcum geophilum* (*graniforme*), forman sistemas simbióticos de ectomicorrizas, que producen unas estructuras características denominadas esclerocios.

Estos esclerocios son estructuras pluricelulares de resistencia, que pueden tener una organización compleja y especializada, y que presentan tamaños que van desde algunas décimas de milímetro hasta 5 mm, las más grandes. Presentan una morfología que va de globulosa a irregular, con la superficie lisa de color marrón a negro, con una materia polvorienta en su interior (Pegler *et al*, 1993). Son muy duros, poco quebradizos aunque se pueden cortar fácilmente.

Contienen substancias de reserva y, proporcionalmente, poca agua, recogiendo durante su formación la mayor parte de nutrientes del micelio. De hecho son unas estructuras de supervivencia, que almacenan nutrientes, son muy resistentes a los períodos secos y a las temperaturas extremas, siendo además algunos muy longevos (por ejemplo los del género *Claviceps*) (Llimona *et al,* 1991: 60).

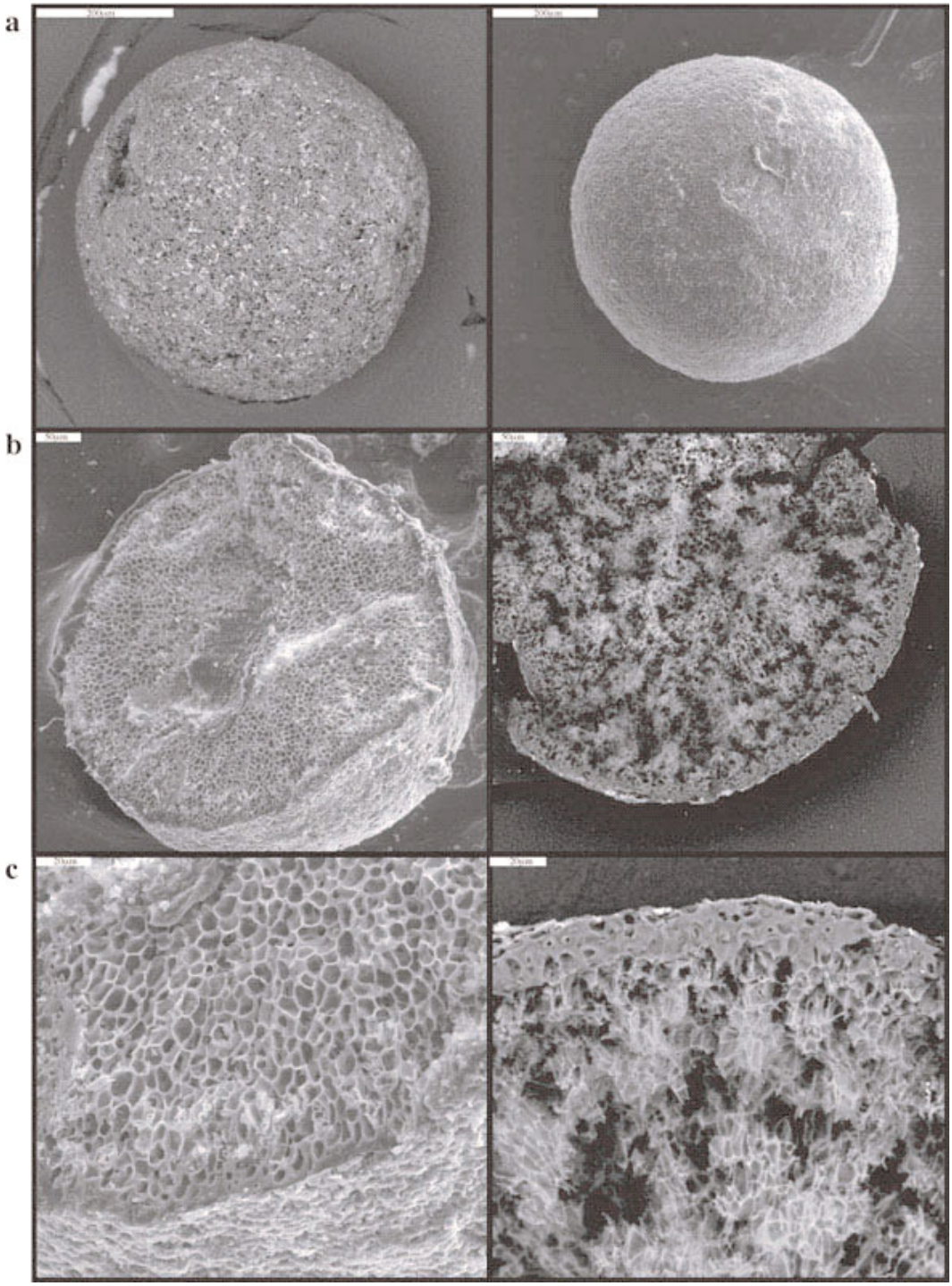


Fig. 2."Cenococcum geophilum" Fr. de los yacimientos de Minferri (MIN'94 UE 5034), izquierda, y Turó de les Maleses (TM'02 UE 331), derecha, bajo microscopio electrónico: a, esclerocio de "Cenococcum geophilu" Fr.; b, corte del esclerocio mostrando su estructura celular en la que se pueden observar la capa exterior y la zona interna; c, detalle de la estructura celular en la que se puede examinar el grosor de la capa exterior y la morfologia poliédrica de las células de la masa interior del esclerocio. (fotografías: J. Wierzchos, Servei de Microscopia Electrònica de la Universitat de Lleida).

Debido a la dificultad de identificación de estos restos nos propusimos hacer una observación al microscopio electrónico (SME, UdL), que nos permitiera comparar nuestro material con otros ejemplares arqueológicos y modernos descritos en la bibliografia especializada (Malloch *et al,* 1986; Masicotte *et al,* 1991; Shay y Kapinga, 1997).

Tanto en los ejemplares arqueológicos como en los actuales, descritos en la bibliografía micológica, si se examina su sección bajo microscopio se pueden observar dos zonas diferentes (Shay y Kapinga, 1997: 364-365):

- Una capa superficial muy delgada, formada por células de pared gruesa, alargadas, dispuestas

tangencialmente a la superficie y organizadas en una franja de una ancho aproximado entre 2 y 3,5 µm. Esta capa está compuesta por 1-2 células y la superficie más externa de los esclerocios la forman las paredes tangenciales de las células exteriores que tienen un grueso entre 5,5, y 8,5 µm. El resto de paredes celulares de esta capa miden entre 1,4 y 4,2 µm de grosor.

- La otra zona corresponde al interior del esclerocio, en el que las células tienen una forma poliédrica, con un diámetro entre 8,5 y 11,5 µm, y las paredes celulares de una anchura aproximada de 1,5 µm. La estructura celular regular de su interior da a los esclerocios una apariencia granular cuando se observan con un microscopio óptico.

Los restos recuperados en nuestras muestras arqueobotánicas tienen un tamaño entre 0,5 y 2 mm de diámetro, son en general de morfología globulosa, sin cotiledones, con la superficie lisa si se examinan bajo la lupa binocular, y sin otros rasgos específicos.

La observación al microscopio electrónico del interior de los materiales identificados en los yacimientos arqueológicos de Minferri (Juneda, les Garrigues, Lleida) y de Turó de les Maleses (Montcada i Reixac, Barcelonès, Barcelona), muestran claramente la presencia de estas dos zonas, superficial e interior, así como otras de las características atribuidas en las diversas publicaciones científicas a *Cenococcum geophilum* Fr.:

- Minferri (**Fig. 2b** y **c**, izquierda): las células de la capa superficial muestran una disposición irregular, en muchos casos difícil de observar, presentando la franja exterior un grosor medio de 13 µm (contando el grosor de las paredes tangenciales a la superficie y la anchura celular). El grosor de las otras paredes de las células que componen esta capa se encuentra entre 0,8 y 1,6 µm. Las células interiores son poliédricas, con diámetros o longitudes que van de las 5 a las 9,8 µm, y el grosor de sus paredes de 0,43 a 0,87 µm.

- Turó de les Maleses (**Fig. 2b** y **c**, derecha): la capa superficial es más gruesa, de 18 a 23 µm, siendo las paredes no tangenciales de las células de esta zona de 1,2 a 1,6 µm. La disposición de estas células es difícil de distinguir con claridad. En el interior, las células son también poliédricas, con diámetros entre 5,5 y 7,6 µm. El grosor de las paredes ha sido difícil de medir debido a su estado de conservación, siendo la media aproximadamente de 1,3 µm.

A partir del conjunto de datos morfométricos expuestos nos parece correcto adscribir los restos recuperados en los yacimientos mencionados a *Cenococcum geophilum* Fr.

ESCLEROCIOS DE *Cenococcum geophilum* Fr.: CONTEXTO ARQUEOLÓGICO EN YACIMIENTOS DEL NORDESTE PENINSULAR

A continuación realizamos una breve descripción de los yacimientos arqueológicos objeto de este estudio y de su contexto arqueológico en relación con la aparición de los esclerocios de *Cenococcum geophilum*. Los resultados de la cuantificación y el contexto arqueológico de los restos se pueden consultar en la tabla adjunta (**Fig. 3**).

VILARS

La fortaleza de Els Vilars (Arbeca, les Garrigues, Lleida) se encuentra situada en el llano occidental catalán, a unos 300m. Se trata de una auténtica fortaleza con casas adosadas a la muralla circular, protegida por un campo frisio, un foso y una gran cisterna-pozo situada en el centro. El yacimiento presenta una cronología que abarca de la primera Edad del Hierro (S. VIII a.n.e.) hasta la fase del Ibérico Pleno (S. IV a.n.e.) (Alonso, 1999: 41-43).

Las muestras analizadas provienen de pavimentos (UE 4467 y 4513) y de rellenos de fosas de pequeñas dimensiones (UE 4518 y 11024). Se han recuperado un total de 11 individuos de *Cenococcum geophilum* y representan un 0,09 del total de carporestos (**Fig. 3**).

MINFERRI

Minferri (Juneda, les Garrigues, Lleida) es un asentamiento del llano occidental catalán situado en el margen izquierdo del río Femosa, a 240m. Se trata de un aldea dispersa con unas concentraciones características de estructuras de tipología variable, como silos, fondos de cabañas o fosas, algunas de ellas reutilizadas como lugares de enterramiento, todo ello en una extensión aproximada de unas 10 hectáreas. Aunque presenta una fase anterior, el periodo mejor representado en el yacimiento es el Bronze Pleno (Alonso, 1999: 31-33; Alonso y López, 2000: 279-281).

Todos los restos de *Cenococcum geophilum* aparecen en los niveles de amortización de los silos, a excepción de un ejemplar que pertenece a un fondo de cabaña (CBN-1). Los niveles donde más presencia tienen los esclerocios corresponden con aquellos sedimentos con una alta proporción de materia orgánica carbonizada (UE 5034 y 2107), observación que se repite en otros casos, como veremos más adelante. Se han recuperado un total de 159 individuos de *Cenococcum geophilum* y representan un 0,04 del total de carporestos (**Fig. 3**).

Yacimiento	n muestras	UE	FET	*Cenococcum*	total restos	cen/restos	densidad restos/10l.	táxones	Estructuras de habitación		Silos
									suelo/pavimento	rellenos	
Vilars	**109**			**11**	**119**	**0,09**					
		4467	P-258	1	47	0,02	5,2	6	x		
		4513	P-266	6	33	0,18	19,4	3	x		
		4518		1	8	0,13	4	0		x	
		11024	FS-285	3	31	0,10	2,7	3		x	
frecuencia *Cenococcum*: 5											
Minferri	**70**			**159**	**3348**	**0,04**					
		5006	SJ-31	1	6	0,17	0,9	2			x
		5030	SJ-33	6	11	0,55	3,7	1			x
		5031	SJ-33	4	146	0,03	12,2	9			x
		5034	SJ-33	111	1258	0,09	46,6	23			x
		2107	SJ-69	32	1726	0,02	383,6	26			x
		2130	SJ-90	4	103	0,04	22,9	5			x
		4001	CBN-1	1	98	0,01	8,2	7			x
frecuencia *Cenococcum*: 6											
Estinclells	**6**			**2**	**3**	**0,6**					
		33	FP-33	2	3	0,6	1	1	x		
frecuencia *Cenococcum*: 1											
Font de la Canya	**15**			**447**	**9715**	**0,04**					
		414	SJ-7	1	687	0,001	275	11			x
		1018	SJ-15	263	535	0,5	76,4	10			x
		1026	SJ-17	124	4778	0,02	281	18			x
		1020	SJ-20	50	3034	0,01	94,8	20			x
		1002	SJ-11	4	199	0,02	19,9	13			x
		1003	SJ-9	5	482	0,01	16,1	17			x
frecuencia *Cenococcum*: 6											
Les Maleses	**13**			**93**	**98**	**0,9**					
		128		1	3	0,3	15	1	x		
		149		5	5	1	5	0	x		
		331		71	72	0,9	42,3	1		x	
		345		8	10	0,8	14,2	2		x	
		408	FS-424	8	8	1	8	0		x	
frecuencia *Cenococcum*: 5											

Fig. 3. Tabla mostrando el contexto arqueológico y características de las muestras arqueobotánicas en las que se han recuperado esclerocios de "Cenococcum geophilum". El número de muestras se refiere al total de muestras tratadas en el yacimiento con resultados positivos respecto a la presencia de semillas y frutos. Los restos también se refieren exclusivamente a las semillas y frutos, así como los taxones identificados a partir de éstos en cada una de las muestras.

ESTINCLELLS

El yacimiento de Estinclells (Verdú, l'Urgell, Lleida) se encuentra situado en lo alto de una elevación a 384m., formando parte de una sierra alargada y orientada de este a oeste en los límites del llano occidental catalán. Está compuesto por una serie de viviendas grandes y complejas adosadas a la muralla de tendencia circular protegida por un foso de barrera. Se trata de un asentamiento muy común en toda la zona ibérica más septentrional, este modelo se ha definido como fortín, fortaleza o ciudadela (Asensio *et al,* 1998; Asensio *et al,* 2003: 228), siendo su paralelo más cercano Els Vilars. El yacimiento presenta una sola fase ocupacional que abarca todo el S. III a.n.e. (Asensio *et al,* 2003: 229).

Los únicos restos recuperados de *Cenococcum* provienen del relleno de un agujero de poste (FP-33) practicado en el nivel de pavimento de una casa compleja Casa 1, concretamente el recinto 1b. Se han recuperado un total de 2 individuos de *Cenococcum geophilum* y representan un 0,6 del total de carporestos (**Fig. 3**).

TURÓ DE LA FONT DE LA CANYA

El Turó de la Font de la Canya (Avinyonet del Penedès, Alt Penedès, Barcelona) se encuentra situado en un montículo de forma alargada a 230m., delimitado por dos cursos de agua, a la entrada (o salida) de la Sierra del Ordal, la cual, junto a la Sierra del Garraf, forman una importante barrera física entre esta zona y el valle del río Llobregat. Se trata de un auténtico campo de silos o núcleo de actividad económica especializada, con una ocupación que abarca buena parte de la protohistoria (S. VII-III a.n.e.) (López, 2004).

Los restos de *Cenococcum geophilum* se han recuperado del interior de los silos amortizados como vertederos. Los silos 7, 15, 17 y 20 presentan una cronología de final de la primera Edad del Hierro (S. VII a.n.e.) y los silos 9 y 11 pertenecen al Ibérico Antiguo (S. VI-V a.n.e.). Los silos de la fase más antigua se caracterizan por presentar unos rellenos de amortización con restos de algún incendio. Se documentan carbones y cenizas en abundancia, materiales de construcción (adobes y piedras) y miles de restos de semillas carbonizadas. Probablemente se trata de los restos de un granero o un espacio destinado a los trabajos agrícolas que debió incendiarse por razones que desconocemos y, posteriormente, durante las tareas de limpieza, fueron vertidos en el interior de los silos. Precisamente éstos se caracterizan por tener un elevado número de restos de *Cenococcum geophilum*, tal vez asociado a la importante presencia de materia orgánica, debido al incendio que afectó a las estructuras de hábitat del S. VII a.n.e. Se han recuperado un total de 447 individuos de *Cenococcum geophilum* y representan un 0,04 del total de carporestos (**Fig. 3**).

TURÓ DE LES MALESES

El *oppidum* del Turó de les Maleses (Montcada i Reixac, Barcelonès, Barcelona) está situado en lo alto de un cerro de la Sierra de Marina a 462m. Se trata de un asentamiento típico de la zona, con habitaciones articuladas de forma radial en torno a la muralla y largas calles longitudinales. La cronología del yacimiento se sitúa entre la segunda mitad del S. IV y la totalidad del S. III a.n.e. (Duran *et al,* 2001: 9-11).

En la mayoría de las muestras analizadas del Turó de las Maleses han aparecido restos de *Cenococcum geophilum* (10 de 13 muestras). En el presente artículo sólo se han incluido aquellas muestras situadas por debajo de los niveles de derrumbe o abandono, con el objetivo de asegurar su antigüedad. La alta densidad de vegetación actual que presentan los niveles más superficiales, como indica el nombre del yacimiento, nos ha decantado a discernir aquellas muestras susceptibles de estar contaminadas, en parte debido a la dificultad de diferenciar entre los ejemplares de *Cenococcum geophilum* antiguos y modernos.

Las muestras analizadas pertenecen a niveles de pavimento (UE 128 y 149), de incendio sobre pavimento (UE 345 y 331) y de relleno de una fosa de pequeñas dimensiones (UE 408). Todas las muestras presentan un sedimento claramente afectado por un incendio generalizado que propició el abandono del yacimiento, en torno el 200 a.n.e. (Duran *et al,* 2001: 19). Se repite, pues, la posible asociación de restos de esclerocios y materia orgánica. Se han recuperado un total de 93 individuos de *Cenococcum geophilum* y representan un 0,09 del total de carporestos (**Fig. 3**).

ESCLEROCIOS DE *Cenococcum geophilum*: CONSERVACIÓN, CARBONIZACIÓN Y TAFONOMÍA

Como manifestábamos en la introducción de esta comunicación, seguramente en su discusión/conclusión presentaremos más preguntas que no respuestas, siendo ésta, de hecho, la finalidad de su presentación, con la única intención de compartir nuestras inquietudes. Hasta ahora hemos definido e identificado la naturaleza de los restos de *Cenococcum geophilum* localizados en algunos yacimientos del nordeste peninsular, pero en el momento de su explicación es cuando surgen una multitud de cuestiones a resolver. Uno de los mayores problemas para la interpretación de estos restos es la enorme ubicuidad de la especie, que hace muy difícil establecer su nicho ecológico de procedencia. *Cenococcum geophilum* tiene relación simbiótica con raíces de diversos árboles y arbustos, y se encuentra produciendo micorrizas en variados tipos de vegetación forestal, en zonas arbustivas, ciénagas, así como en suelos pobres (Mikola, 1948; Berglund–Diberfeldt, 1970; McWeeney, 1989).

Algunos de los árboles y arbustos en las raíces de los cuales prolifera este hongo son habituales en los análisis arqueobotánicos de los yacimientos estudiados como los géneros *Pinus, Quercus, Alnus, Crataegus, Juniperus* o *Populus*, entre otros (Alonso 1999). Por otro lado, la información sobre las condiciones ambientales que estimulan la producción de esclerocios, que provocan indirectamente su concentración en los sedimentos es muy poca (Shay-Kapinga, 1997). Estas circunstancias hacen difícil asociar su presencia a alguna actividad humana o factor natural concreto, que nos permitiera rastrear de manera fiable las posibles respuestas tafonómicas a su presencia en los sedimentos de los yacimientos protohistóricos del nordeste peninsular. Pero este problema no es, ni mucho menos, el único. Múltiples cuestiones se nos plantean al intentar interpretar los esclerocios arqueológicos de *Cenococcum*, principalmente:

- un punto dudoso es su estado de su conservación: ¿se trata de restos carbonizados o no?
- otro es la adjudicación de su edad: ¿son contemporáneos a la formación de los estratos muestreados, más antiguos, o más modernos?
- si son antiguos: ¿cuál es su tafonomia? ¿forman parte de los residuos de alguna actividad humana, por ejemplo la quema de raíces?
- si son modernos o submodernos, ¿por qué solamente aparecen en algunos estratos? ¿qué características especiales tienen los sedimentos en los que se encuentran que los hacen susceptibles de contener esclerocios de *Cenococcum*, aunque sea en unas densidades mínimas (**Fig. 3**)?

Respecto a la primera cuestión, es de difícil respuesta por el momento. *Cenococcum geophilum*, es una especie muy resistente a las condiciones extremas; es xerófita y no parece que el fuego provoque ningún cambio en su pervivencia (Román y Miguel, 2001).

El hecho de si los restos recuperados en los yacimientos estudiados están carbonizados o no es un problema complicado, debido a la apariencia "carbonosa" natural de los esclerocios. El análisis de la composición química de los restos no nos ha permitido de momento esclarecer este punto, precisándose seguramente llevar a cabo una serie de carbonizaciones experimentales de esclerocios actuales para su comparación con los arqueológicos. En este sentido, cabe destacar la

posible asociación entre la presencia de restos de esclerocios y materia orgánica carbonizada. En efecto, hemos podido constatar que aquellos sedimentos compuestos por abundantes carbones, restos carpológicos y cenizas, presentan unas densidades de aparición de esclerocios más elevadas. En estos casos parece lógico que los esclerocios estuvieran carbonizados y pudieran estar en relación con los restos leñosos recuperados. Por otro lado, es difícil establecer su edad, siendo la datación radiocarbónica una de las únicas soluciones para resolver la cuestión, si es que no presenta dificultades debido a su situación hipogea, que podría modificar su relación con el CO_2 atmosférico, aspecto que desconocemos. Consideramos este punto de complicada solución debido a que se trata de una cuestión muy secundaria respecto a otras problemáticas presentes en los proyectos de investigación arqueológicos, que pasan a ser priorizadas debido a la escasez de recursos para hacer dataciones absolutas.

Es indicativo que algunos experimentos micológicos realizados para la recuperación de los esclerocios de *Cenococcum* utilizando métodos arqueológicos (p.ej. Trappe, 1969: 1390) muestran que los que son viables, es decir están vivos, al embeberse de agua durante el tratamiento se hunden, mientras que los que están muertos flotan. Todos los esclerocios recuperados por nosotros, han pasado por un proceso efectuado mediante máquina de flotación, o sea que probablemente se trata de esclerocios muertos. Este punto es corroborado por el hecho de que en ningún caso han producido hifas. Estas observaciones nos llevan a considerar que seguramente nos hallamos ante restos antiguos, debido a que la extraordinaria resistencia de los esclerocios y su longevidad, los conservaría viables si tuvieran pocos años. De todas maneras, todavía hace falta resolver si se trata de restos anteriores a la deposición de los sedimentos, y por tanto sin ninguna relación con la actividad concreta efectuada en el periodo histórico afectado (en nuestro caso la protohistoria), aunque sí con la procedencia del sedimento en el que se encontraban incorporados. El hecho de que puedan ser modernos y aportados posteriormente a la deposición de los estratos correspondientes, queda descartada definitivamente, según nuestro punto de vista, debido a la profundidad de los niveles arqueológicos en los que se encuentran, en la mayoría de casos muy superior a 50 cm de sedimento no removido. Cabe añadir además, que se circunscriben a algunos niveles y que, por ejemplo, en un mismo silo, pueden estar presentes en un sólo estrato y no en el inmediatamente superior o inferior.

Respecto a los hongos en arqueología, generalmente la atención se ha centrado principalmente en los hongos parásitos que afectan a los cereales y las gramíneas, como *Claviceps purpurea*, *Claviceps paspali, Ustilago maydis* y *Ustilago esculenta*, que infestaban las cosechas de cereales y que en algunos casos han servido también como alimento o medicina (Aaronson, 1989). También aparecen esporádicamente en descripciones sobre el entorno vegetal de algunos yacimientos privilegiados con setas de tronco conservadas como en La Draga (Banyoles, Pla de l'Estany, Girona) (Bosch *et al*, 2000: 53-54). Siendo las referencias a la problemática presentada en esta comunicación, según nuestro conocimiento actual, nulas en la bibliografía arqueológica peninsular.

Como se puede comprobar en la tabla de la **figura 3**, la proporción de *Cenococcum* respecto a la cantidad de restos de semillas y frutos de las muestras arqueobotánicas, es en general muy pequeña, si bien en algunos casos son los únicos materiales recuperados, aunque se trate de muy pocos ejemplares. En los espacios de habitación, se han recuperado en muestras procedentes principalmente de pavimentos, así como en el relleno de pequeñas fosas. Siendo el más rico en este tipo de restos el correspondiente a un pavimento incendiado de la UE 331 del Turó de les Maleses.

También son bastante frecuentes en las amortizaciones de silos, sobretodo, como acabamos de decir, en los estratos procedentes de incendios de estructuras probablemente relacionadas con el almacenamiento de grano y/o otros productos vegetales. Como por ejemplo en los silos SJ-15 y SJ-17, de Font de la Canya, el silo SJ-33, de Minferri.

Estas constataciones, podrían estar indicando una pista respecto a la posible relación entre la presencia de *Cenococcum* y algún tipo de actividad realizada en estructuras de habitación (están presentes en los pavimentos y en las fosas excavadas en éstos) y también de producción/almacenaje. Es decir, estos esclerocios que originariamente debían encontrarse en las raíces de algunos árboles y arbustos, y en el suelo y humus de los bosques son aportados a los asentamientos juntamente con algunos materiales explotados. Ya sea porqué se transportan hasta las áreas de habitación/trabajo troncos con raíces, raíces o suelo orgánico para algún tipo de actividad la naturaleza de la cual en este momento se nos escapa. Los estudios antracológicos realizados hasta el momento no han detectado, por ejemplo, la presencia de raíces carbonizadas.

Se trata, pues, de un asunto de difícil solución. De hecho para poder interpretar correctamente el significado de la presencia de esclerocios de *Cenococcum geophilum* en los sedimentos arqueológicos es necesario recolectar más información tanto en los sedimentos antiguos como en los modernos. El desafío arqueobotánico deberá

determinar definitivamente si los esclerocios son antiguos, si están carbonizados, y si este es el caso, analizar si nos pueden aportar información sobre la cubierta vegetal de la zona, por un lado, y sobre la explotación del medio que llevaban a cabo las comunidades antiguas, por otro.

BIBLIOGRAFÍA

AARONSON, SH. 1989. "Fungal parasites of grasses and cereals: their rôle as food or medicine, now and in the past", *Antiquity*, 63. 247-257.

ALONSO, N. 1999. *De la llavor a la farina. Els processos agrícoles protohistòrics a la Catalunya Occidental*, Monographies d'Archéologie Méditerranéenne, 4. CNRS, Lattes, Francia.

ALONSO, N. Y LÓPEZ, J.B. 2000. "Minferri (Juneda, Garrigues): un nou tipus d'assentament a l'aire lliure a la plana occidental catalana, durant la primera meitat del segon mil·leni cal. BC". *Tribuna d'arqueologia 1997-1998*. 279-306.

ASENSIO, D., BELARTE, M.C., SANMARTÍ, J. y SANTACANA, J. 1998. "Paisatges ibèrics: tipus d'assentaments i forme d'ocupació del territori a la costa central de Catalunya durant el període ibèric ple", *Actas del Congreso Internacional Los Iberos: Príncipes de Occidente*. Barcelona. 373-385.

ASENSIO, D., CARDONA, R., FERRER, C., MORER, J., POU, J. y SAULA, O. 2003. "El jaciment ibèric dels Estinclells (Verdú, Urgell): un assentament fortificat ilergeta del segle III aC", *Revista d'Arqueologia de Ponent*, 13, 223-236.

BERGLUND, B. y DIGERFELDT, G. 1970. "A palaeoecological study of the Late-Glacial lake at Torreberga, Scania, South Sweden". *Oikos*, 21, Copenhagen, 98-128.

BOSCH, A., CHINCHILLA, J. y TARRÚS, J. 2000. *El poblat lacustre neolític de la Draga. Excavacions de 1990 a 1998*, Monografíes del CASC, 2, MAC, Girona.

CANAL, D. 2003. "L'explotació dels recursos vegetals: les anàlisis paleocarpològiques", en E. Pons (dir.), *Mas Castellar de Pontós (Alt Empordà). Un complex arqueològic d'època ibèrica (excavacions 1990-1998).* 443-481. Sèrie Monogràfica 21, Museu d'Arqueologia de Catalunya, Girona.

DURAN, M., HIDALGO, G. y OTIÑA, P. 2001. "El poblat ibèric de les Maleses (Montcada i Reixac). Informe preliminar de la campanya d'excavació de l'any 2000", *Monte Catano*, 4, pp. 7-21.

HELBAEK, H. 1952. "Preserved Apples and *Panicum* in the Prehistoric site at Nørre Sandegaard in Bornholm", *Acta Archaeologica,* 23, pp. 107-115.

JORGENSEN. 1976. "A corn-hoard from Sarup. A contribution to the agriculture of the TRB Culture", *Kum*, 1, 47-64.

LLIMONA, X. 1991. *Fongs i líquens*, Història Natural del Països Catalans. Fundació Enciclopèdia Catalana, Barcelona.

LÓPEZ, D. 2002. *Informe arqueobotànic (llavors i fruits) del jaciment arqueològic d'Estinclells (Verdú, Urgell)*, inédito.

LÓPEZ, D. 2004. "Primers resultats arqueobotànics (llavors i fruits) al jaciment protohistòric del Turó de la Font de la Canya (Avinyonet del Penedès), *Revista d'Arqueologia de Ponent*, 14, 149-177.

MALLOCH, D., GRENVILLE, D. y HUBART, J.M. 1986. "An unusual subterranean occurrence of fossil fungal sclerotia", *Canadian Journal of Botany*, 65, 1281-1283.

MASSICOTE, H.B., TRAPPE, J.M., PETERSON, R.L. y MELVILLE, L.H. 1991. "Studies on *Cenococcum geophilum*. II. Sclerotium morphology, germination, and formation in pure culture and growth pouches. *Canadian Journal of Botany*, 70, 125-132.

MCWEENEY, L. 1989. "What lies lurking below the soil: beyond the archaeobotanical view of flotation samples". *North American Archaeologist*, vol. 10(3), 227-230.

MIKOLA, P. 1948. "On the Physiology and Ecology of *Cenococcum graniforme* Especialy as a Mycorrhizal Fungus of Birch". *Institutie Forestalis Fenniae Communicationes*, 36:3. 1-104.

MITCHELL, G.F. 1951. "Seeds in irish Quaternary deposits: 7, Lissue td., Antrim. Lagore Crannog". *Proceedings of Royal Irish Academy*, 53 B11, 135, N.Ireland, Antrim.

NATHO, G. 1957. "*Cenococcum geophilum* Fr. in Wahlitz", *Beiträge zur Frühgeschichte der Landwirtschaft*, 3, 161-169.

NÖTZOLD, 1961. "Pleistörane Pflanzenreste von Ochnilla bei Meissen", Berlin, YB. *St. Mus. Mineral. Geol*., 85-86.

SHAY, C.TH. y KAPINGA, M.R.M. 1997. "*Cenococcum geophilum* esclerocios from an archaeological site in Western Canada". *North American Archaeologist*, vol. 18(4), 363-370.

PEGLER, D.N, SPOONER, B.M. y YOUNG, T.W. 1993. *A revision of British Hypogeus Fungi*. Royal Botanic Gardens. Londres, Inglaterra.

ROMÁN, M. de y MIGUEL, A.M. de. 2001. "Efecto del fuego sobre la flora micorrícica de una formación natural de carrasca". *Actas III Congreso Forestal Español*. Granada. 2001, 1. 412-418.

ROVIRA, N. y BUXÓ, R. 1999. "Análisis paleocarpològiques", en González P., Martin A. y Mora, R. (coord.) *Can Roqueta. Un establiment pagès prehistòric i medieval (Sabadell, Vallès Occidental)*, Excavacions Arqueològiques a Catalunya, Generalitat de Catalunya, 16, 220-235.

STANT, M.Y. y STANT, A. 1973. "Seeds and charcoal, 29", en Mercer, R., *Lussa River. 1973. Proceedings of Society from Antiguities Scotland*, Scotgland Strathclyde, 103.

TRAPPE, J.M. 1969. "Studies on *Cenococcum graniforme*. I. An efficient method for isolation from *Sclerotia*, *Canadian Journal of Botany*, 47. 1389-1390.

VAN ZEIST, W. 1983. "Plants remains from Iron Age Noordbarge, province of Drenthe, The Netherlands". *Palaeohistoria*, 23, pp.169-193.

WILLIAMS, D. 1977. "The plant macrofossil content of Medieval Pits at Sewer Lane, Hull", en Armstrog, P., *Excavations in Sewer Lane Hull, 1974*, East Riding Archaeological, 3, Hull Old Town Report Series, 1, England, Humberside. 18-32.

QUANTIFICATION IN CHARCOAL ANALYSIS? YES, BUT NOT ALWAYS. EXAMPLES FROM PROBLEMATIC PORTUGUESE SITES

CUANTIFICACIÓN EN ANTRACOLOGÍA, SI PERO NO. CASOS SINGULARES EN YACIMIENTOS PORTUGUESES

I. Figueiral[1]
1. Centre de Bio-Archéologie et d'Ecologie, UMR 5059, Institut de Botanique, Montpellier.

ABSTRACT

Palaeo-environmental reconstructions have been achieved in Western Europe, based on the study of large numbers of archaeological charcoal. Absolute / relative frequencies of taxa are translated into diagrams. Work carried out has shown that these reconstructions are only valid when based on dispersed charcoal representing wood collection during a large time span. However, quantification does not seem applicable to all cases, as shown by data obtained in several Portuguese sites, namely S. Julião (Vila Verde) and Monte do Trigo (Idanha-a-Nova), where the analysis of large numbers of dispersed charcoal does not equal maximum ecological information. Interpretation must therefore favour presence / absence and ubiquity of taxa.

KEYWORDS: Archaeology, Charcoal, Portugal, Quantification, Bias

RESUMEN

En Europa occidental, los datos paleoambientales más significativos obtenidos por antracología se basan en la identificación botánica de un amplio conjunto de carbones, a partir de los cuales se cuantifican las frecuencias absolutas y relativas de los taxones que se representa en formas de diagramas.

Los trabajos realizados han demostrado que los resultados ecológicamente fiables se obtienen a partir de la identificación de un número significativo de carbones que se encuentren dispersos por los sedimentos y responda a un periodo de tiempo relativamente largo. No obstante, este método de cuantificar no se puede aplicar a todos los yacimientos. Así en los yacimientos portugueses de S. Julião (Vila Verde) y Monte do Trigo (Idanha-a-Nova) se ha demostrado que el análisis de un número elevado de carbones dispersos no da la máxima información ecológica. En estos casos, la interpretación se debe basar sobretudo en presencia/ausencia y en la ubicuidad de los taxones.

PALABRAS CLAVE: arqueologia, carbon, Portugal, cuantificación, 'distorsion'

INTRODUCTION

The study of archaeological charcoal is currently used to identify variations concerning plant cover and availabity of wood resources through time. The interpretation of data obtained so far is carried out following two ways of approach (for summary see Figueiral and Mosbrugger, 2000): on one side, are those who consider that charcoal data is heavily biased because of human behaviour and therefore, not suitable for quantification (Willcox 1974; Smart and Hoffman, 1988); on the other side, stand those who believe that provided that specific requirements are met, charcoal is highly suitable for quantification and for the study of former environments (Badal and Heinz, 1991; Badal, et al. 1994; Chabal, 1997; Chabal, et al. 1999, and references cited therein). In order to avoid sampling bias, exhaustive sieving / flotation of sediments must be carried out. A thorough distinction concentrated / scattered material must be effectuated and a large number of charcoal fragments must be identified per stratigraphic level/unit in order to obtain statistically significant results. The distinction between dispersed and concentrated material is crucial as interpretation of data depends on it. In fact, available data show that dispersed charcoal provides reliable palaeoenvironmental information while concentrated charcoal is usually heavily biased by human behaviour (Chabal, et al. 1999; Ntinou, et al. 1999, among others).

Quantification has been consistently used by the author of this article in the study of charcoal fragments from archaeological sites located in different European countries. The careful distinction between concentrated and dispersed charcoal has strengthened our knowledge of vegetation history and our understanding of how human populations have changed their surrounding landscape. In some sites, where the taphonomic assignment of material was doubtful, or where only a restricted amount of material was available a "conciliation" approach was followed, combining presence/absence, ubiquity and quantification.

The study of 6 settlements (Late Bronze Age) from the Beira Baixa region, plus another site (Late Bronze Age / Iron Age) from the Minho region (**Fig. 1**) alerted us to the need of a more critical approach of some of the data obtained.

This manuscript aims at (1) presenting results obtained and questions posed, (2) illustrating some of the problems faced when dealing with archaeological charcoal.

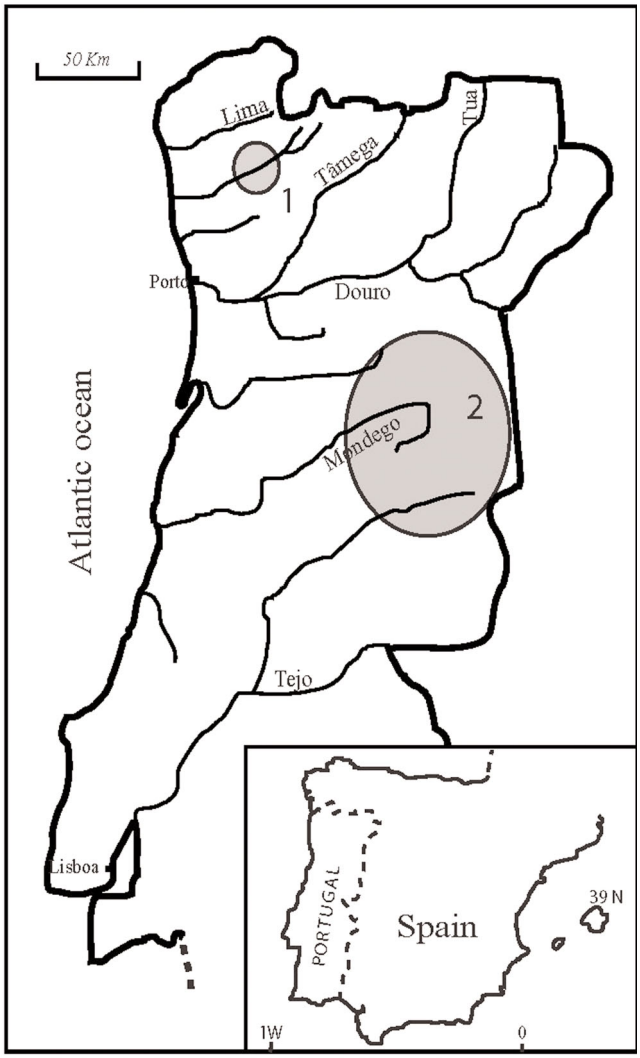


Fig. 1. Location of S. Julião in the Minho region (1) and of the Beira Baixa region (2) where the other six sites are situated.

SITES UNDER STUDY AND THEIR ECOLOGICAL BACKGROUND

Castro de São Julião located near Vila Verde (Minho, NW Portugal) occupies the summit of a low hill, dominating the surrounding landscape. According to the phyto-ecological map (Albuquerque, 1982) this area belongs to the ecological zone Atlantic-Mediterranean/Atlantic, characterized by a climacic vegetation composed of *Castanea sativa* (Chestnut-tree), *Pinus pinaster* (cluster pine), *Pinus pinea* (umbrella pine), *Quercus robur* (deciduous oak) and *Quercus suber* (Cork oak). More recent and complex work (Costa, et al. 1999) includes this area in: Region: Eurosiberian, Subregian: Atlantic-Medioeuro-pean, Superprovince: Atlantic, Province: Can-tabro-Atlantic, Superdistrict: Coastal Miniense. According to the authors the potential climacic vegetation comprises meso- and thermo-temperate oak groves belonging to the *Rusco aculeati-Quercetum roboris quercetosum suberis*. Extensive scrub vegetation is dominated by endemic *Cytisus* and *Ulex* species.

At present, the site is actually surrounded by cluster pines and eucalyptus, recently planted. *Quercus suber* grows on the southern slope. Scrub vegetation develops everywhere: *Ulex*, *Daphne*, Cistaceae. Ferns (*Pteridium aquilinum*) are particularly abundant. Agriculture is restricted to the valley, especially grapes, olives, chestnuts and corn.

The vegetation from the Beira Baixa region is quite distinct. Further away from the ocean influence, this area is included in the Mediterranean region, and presents thus Mediterranean-type vegetation. Five of the sites studied (M. Frade, Moreirinha, Alegrios, Monte do Trigo, Cachouça) are included in the province Luso Extremadurence, Sector Toledano-Tagano, superdistrict Cacerence, while the last site (Castelejo) further north, is included in the province Carpetano-Ibérico-Leonesa, superdistrict Altibeirense (Costa, et al. 1999).

The first zone is characterized by a climax vegetation belonging to the *Pyro bourgaenae-Querceto rotundifoliae,* while the second area is included in the *Genisto falcatae-Quercetum pyrenaicae.* This climax vegetation has greatly disappeared and replaced by scrub vegetation. In the first zone we notice the presence of legumes (*Cytiso multiflori-Retametum sphaerocarpae*), Cistaceae (*Genisto hirsutae-Cistetum ladaniferi*) and *Quercus coccifera* (*Rhamno fontqueri-Quercetum cocciferae*. In the second zone we have elements belonging to the *Lavandulo*

sampaioanae-Cytisetum multiflori and heathers of the *Halimietum alyssoido-ocymoidis* and *Genistello tridentatae-Ericetum aragonensis* (Costa, et al. 1999).

MATERIAL STUDIED

Field work at S. Julião (under de supervision of A. Bettencourt, Univ. Minho) has allowed the recovery a very large amount of charcoal. Charcoal fragment were abundant in all contexts, with relatively large dimensions (mostly 1-4mm) and thus easily observable even during excavation work.

The distinction concentrated/dispersed charcoal was systematically effectuated. On the whole 3005 charcoal fragments were analysed.

Material studied from the sites of the Beira Interior region (under the supervision of R. Vilaça, Univ. Coimbra) was much less abundant than that from S. Julião, as a result of a less systematic sampling. This is particularly true concerning sites Alegrios, Castelejo, Monte do Frade. However, sampling at Moreirinha, Cachouça and Monte do Trigo, was carried out more exhaustively, especially concerning archaeological level 02 from the last settlement.

DISCUSSION OF THE PROBLEMATIC RESULTS OBTAINED

Data from S. Julião have been published previously (Figueiral, 2000). Two main characteristics are noticed (**Table I**): (1) the overwhelming abundance of Fabaceae, (2) the lack of reliability of the distinction concentrated/dispersed charcoal effectuated during excavation work. In fact, as seen in **table I**, the reliable distinction concentrated / dispersed is only achieved in the laboratory, during identification. Sampled labelled as dispersed could reveal reduced taxonomic diversity, and present clear characteristics of a concentrated assemblage. Some taxonomic lists are reduced to two taxa, always, Fabaceae and deciduous oak. Previous work in north-western Portugal pinpointed the co-occurrence of *Quercus* deciduous and Fabaceae, the two major vegetation elements, up at least the end of the roman period. However, the very high frequencies of Fabaceae at S. Julião are particularly surprising. As a result two hypotheses may be considered:

- the environment around S. Julião was particularly open, with a massive disappearance of oak woodland
- the majority of the material studied should in fact be considered as concentrated, and illustrating sporadic choice of Fabaceae

In our case we believe the second hypothesis to be the most plausible one. It is possible that at least some of the material might represent the remains of light construction work, such as roofing or fencing, impossible to detect during excavation.

We could argue that material available from some samples is not very representative (<100 fragments). However, during identification, it was always possible to discriminate a sample of scat-

Table I. Absolute frequencies of taxa in some samples from S. Julião, illustrating difficulties in assenssing the real "status" of samples. Samples with "dispersed" charcoal may have less taxa than those from concentrations

S. Julião											
	Profile 3B		**Profile 7**			**Profile 3A**				**Profile 6**	
	C	**D**	**D**	**D**	**C**	**C**	**D**	**D**	**D**	**D**	**C**
Context	OOO6	OO25	13	1	2	OOO5		OOO9		OOO5a	
	B2	A2	B7/A1	B7/B1	B7/A2	C1	D4	on paving	under paving	under paving	C6
Alnus cf. *glutinosa*		3								3	
Castanea sativa		1									
Corylus avellana		2								1	1
Fraxinus cf. *angustifolia*		15								11	2
Fabaceae	46	6	33	42	2	60	11	28	66	86	37
Ilex aquifolium										2	
Quercus (deciduous)	9	20	26	8	13	34	39	65	18	52	25
Quercus (evergreen)						2		1		14	3
Rosaceae Maloideae		3								1	
Salix sp.					3	2			6	5	
Sambucus cf. *nigra*						1				8	1
Total	**55**	**50**	**59**	**50**	**18**	**99**	**50**	**94**	**90**	**183**	**69**

(simplified data, indeterminable fragments not included; C = concentrated charcoal, D = dispersed charcoal)

tered material. In fact, the majority of taxa were always identified with less than 50 fragments identified, as illustrated in **figure 2**.

Data from sites located in the Beira Baixa region (Figueiral, 1996 and unpublished) present another interpretation challenge (**Tables II** and **III**).

Data from Alegrios and Castelejo (**Table II**), with the overwhelming presence of *Pinus pinaster* have been interpreted as resulting from two probably linked reasons:

- sampling carried out only when charred material was visible during excavation (i.e. structures), which biased the data This explains the reduced taxonomic spectrum identified. Data from Alegrios is based on the analysis of 255 fragments and Castelejo on 222 fragments

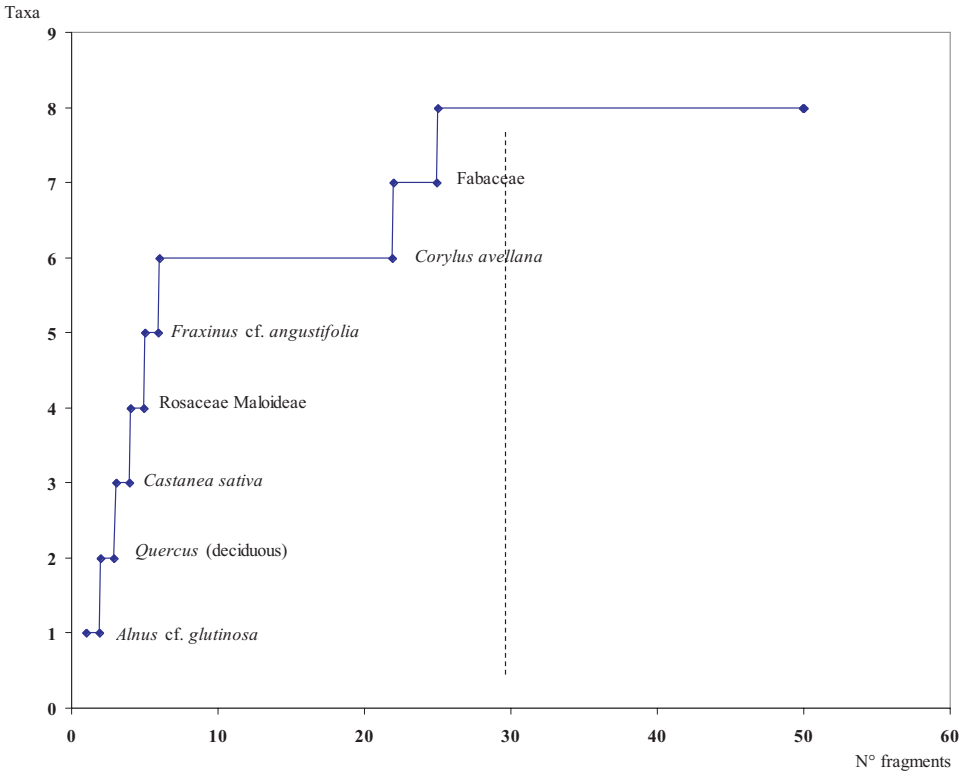


Fig. 2. Example of a sample with dispersed charcoal (S. Julião, profile 3B, context 0025). Seven taxa are already identified when only 30 fragments have been observed.

Table II. Presence / Absence of taxa in sites from the Beira Baixa
(dark grey = predominant; light grey = present)

Taxa	Alegrios	M. Frade	Moreir.	Cach.	Castel.
Arbutus unedo					
Cistaceae					
Erica					
Fabaceae					
Pinus pinaster					
Quercus (deciduous)					
Quercus (evergreen)					
Quercus suber					
Rosaceae Maloideae					
N° fragments	255	176	417	627	222

However, a reduced taxonomic spectrum is also recorded in the other sites where material was sampled via random flotation of sediments (Moreirinha=294 fragments, Monte do Frade=325, Cachouça=627) (**Table II**). Plant taxa identified include Cistaceae, *Erica*, Fabaceae, evergreen *Quercus*, *Arbutus*, and *Pinus pinaster*. Rosaceae and *Quercus* (deciduous) are noticed more sporadically. The absence of riparian taxa is particularly striking. Taking into account that the sites have direct access to streams, this becomes even more surprising.

It was first suggested that the results were due to insufficient sampling. This is why the study of material from Monte do Trigo promised to be more significant (**Table III**). Three archaeological levels were distinguished (similar chronology). Fragments from layers 04 and 03 were scarce but layer 02 provided a considerable amount of samples and charcoal fragments. As seen in **table III**, 83 fragments from layer 04 allowed the identification of *Quercus* (evergreen), *Erica* and *Arbutus*, while Cistaceae are also identified when studying 120 fragments in layer 03. In terms of dispersed charcoal this is already a very short taxonomic list, for such a number of fragments observed. It was normal to expect that an identification effort in layer 02, for which 900 fragments were identified, would enrich dramatically the taxonomic list, and would include riverine taxa. Unfortunately, things turned out to be rather disappointing. As seen in **table III**, the analysis of 900 fragments allowed the identification of only three more taxa, all reaching frequencies inferior to 1%. Bearing in mind that from these taxa only one is a riverine species (*Fraxinus* cf. *angustifolia*) while the others had been previously identified in the other sites, we must recognize that our knowledge concerning available wood resources in the region has not improved significantly. Also, the relative frequencies reached by the main taxa may be considered unusual concerning Portuguese sites studied by the author. In fact, similar frequencies are shared by *Quercus* (evergreen) (29,9%), Cistaceae (26,5%) and *Erica* (26,2%). None of the taxa distinguished is clearly dominant.

It may important to explain that reference to taxa identified has been simplified in the text. As seen in **table III**, for example, *Quercus suber* is present but not referred to elsewhere in the text. In fact the distinction *Quercus suber-Quercus rotundifolia-Quercus coccifera* is seldom carried out. So for our purposes, we include all these species under the nomination *Quercus* (evergreen). Also, taxon Cistaceae/Ericaceae is not considered, for obvious reasons.

Results so far do not seem to provide evidence that human communities were taking profit of all wood resources available locally. We can argue that this is unlikely to be the result of a selective collection of wood, even when nearby resources are plentiful; It is more likely to represent unidentified taphonomic and / or filed sampling bias. However, we can not ignore the hypothesis that, at least in some cases behaviour rather than availability might condition the gathering of wood resources.

Table III. A very short taxonomic list is identified even when observing 900 fragments of dispersed charcoal

Monte do Trigo	L.04	L.03	L. 02
Taxa	%	%	%
Arbutus unedo	35	10,8	11,8
Cistaceae	1,7		26,5
Cistaceae / Ericaceae			2
Erica arborea		12	1,4
Erica sp.	9,2	60,2	24,8
Fabaceae			0,6
Fraxinus cf. *angustifolia*			0,7
Pinus pinaster			0,7
Quercus (evergreen)	50,8	16,9	28,4
Quercus suber			1,2
Indeterminable	3,3		1,9
N° fragments	120	83	900

CONCLUSION

Evidence from archaeological contexts is likely to be subjected to diverse biasing factors, not all obvious to us at present. The examples presented here illustrate the difficulties faced by charcoal analysis, as important factors remain unknown.

As a result, particular care must be taken when interpreting data, as the charcoal record understandably incomplete, may prove in some cases deceptive, or difficult to interpret correctly.

REFERENCES

ALBUQUERQUE, J.P.M. 1982. Carta Ecológica, Fito-edafo-climática de Portugal, Comissão Nacional do Ambiente, Lisboa (Portugal).

BADAL, E. y HEINZ, C. 1991. "Méthodes utilisées en anthracologie pour l'étude des sites prehistoriques", pp. 17-40 In : Recent developments in Western Mediterranean Prehistory vol. I: Archeological Techniques, Technology & Theory. 2nd Deya Conference, Maiorca (Spain), Ed.W.H. Waldren, J.A. Ensenyat and R.C. Kennard, Br. Archaeol. Rep. Br. Ser, 573.

BADAL, E., BERNABEU, J., VERNET, J.L. 1994. "Vegetation changes and human action from the Neolithic to the Bronze Age (7000-4000 BP) in Alicante, Spain, based on charcoal analysis". Veget. Hist. Archaeobot. 3, 155-166.

CHABAL, L. 1997. "Forêts et sociétés en Languedoc (Néolithique final, Antiquité tardive). L'anthracologie, méthode et paléoécologie". DAF, 63, Paris, MSH., 189 p.

CHABAL, L., FABRE, L., TERRAL, J.-F., THÉRY-PARISOT, I. 1999. "L'anthracologie". pp. 43-104, In: A. Ferdière, (Dir.) La botanique. Coll. "Archéologiques", Errance (Ed.), Paris (France).

COSTA, J.C., AGUIAR, C., CAPELO, J.H., LOUSÃ, M., NETO, C. 1998. "Biogeografia de Portugal Continental", Quercetea 0, ALFA, Bragança (Portugal).

FIGUEIRAL, I. 1996. "O Bronze final da Beira Interior. As informações fornecidas pela antracologia" pp. 48–486 .In: R. Vilaça. Aspectos do Povoamento da Beira Interior (Centro e Sul) nos finais da Idade do Bronze. Trabalhos de Arqueologia 9.

FIGUEIRAL, I. 2000. "O povoado de S. Julião (Vila Verde, Braga): contributos da antracologia" pp. 151-157. In: A.M.S. Bettencourt. "O povoado de S. Julião, Vila Verde, Norte de Portugal, na Idade do Bronze e na Transição para a Idade do Ferro", Cadernos de Arqueologia, Monografias 10, Unidade de Arqueologia, Universidade do Minho (ed), Braga (Portugal).

FIGUEIRAL, I., Mosbrugger, V. 2000. "A review of charcoal analysis as a tool for assessing Quaternary and Tertiary environments: achievements and limits". Palaeogeog., Palaeoclimat., Palaeoecol. 164, 397-407.

NTINOU, M., BADAL, E., HEINZ, C. 1999. "Resultados preliminares del proyecto etnoarqueológico de Sarakini (Tracia, Grecia). Comparación con la antracología prehistórica", pp.179-191, Geoarqueologia i Quaternari litoral, Memorial M.P. Fumanal, Univ. València (Spain).

SMART, T.L., HOFFMAN, E.S. 1988. "Environmental interpretation of archaeological charcoal", pp. 167-205 In: C.A. Hastorf, and V.S. Popper (eds) "Current Paleoethnobotany analytical methods and cultural interpretations of archaeological plant remains". Univ. Chicago Press, Chicago (USA).

WILLCOX, G. 1974. "A history of deforestation as indicated by charcoal analysis of four sites in Eastern Anatolia". Anat. Studies 24, 117-133.

EVIDENCIAS DE MATERIAS ORGÁNICAS EN INSTRUMENTOS METÁLICOS DEL CALCOLÍTICO Y EDAD DEL BRONCE ANDALUCES

EVIDENCES OF ORGANIC MATTERS IN METALLIC INSTRUMENTS OF THE ANDALUSIAN COPPER AND BRONZE AGES

E. Badal[1], C. Gutiérrez[2], A. Cabrera[3], M. Cortés[4], M.D. Simón[4], A.I. Pardo[2], A. Sánchez[5], M.J. Gómez[5]
1. Dpto. Prehistoria y Arqueología. Universitat de València.
2. Dpto. de Prehistoria y Arqueología. Universidad Autónoma de Madrid.
3. Museo de Artes Decorativas. Madrid.
4. Patronato de la Cueva de Nerja.
5. Arte-Lab S.L.

RESUMEN

La Antracología etnográfica está poco desarrollada y son muy escasos los útiles o enseres de madera analizados. En está comunicación presentaremos el análisis de residuos de dos piezas de las edades calcolítica y bronce. Ambas son piezas metálicas, un puñalito de muescas y un punzón, en cuyas superficies se han detectado pequeños fragmentos de madera. Se analizan, además, otros restos vegetales en ambas piezas.

PALABRAS CLAVES: Puñal, punzón**,** Antracología; Etnobotánica; Prehistoria; Calcolítico, Bronce.

ABSTRACT

The ethnographic Anhtracology is still little or nothing developed, and the wood equipment or instruments are not commonly analyzed. In this paper we will show the analysis results of two pieces remains from the Copper and Bronze Ages. Both are metallic pieces, a notcher dagger and a striker pin, in whose surfaces small wood fragments have been detected. Finally, other vegetal remains of both pieces are analyzed.

KEYWORDS: Dagger, striker pin, Anthracology, Etnobotany; Prehistory; Copper Age, Bronze Age.

INTRODUCCIÓN

La Antracología se viene aplicando sistemáticamente a material arqueológico para identificar las plantas utilizadas por las sociedades del pasado. A partir de la identificación botánica del carbón o de la madera se hace la interpretación de los resultados desde un punto de vista ecológico o etnográfico. Los restos del combustible doméstico ofrecen buena información ecológica mientras que los restos de útiles o material de construcción son más apropiados para dar una información etnográfica.

La Antracología etnográfica está poco desarrollada en la península Ibérica y son pocos los útiles o enseres de madera analizados. En esta comunicación se presenta el análisis de residuos de madera adheridos a instrumentos de la edad de los metales. Por tanto, se hizo una extracción mecánica con objeto de hacer un análisis y observar la naturaleza de la materia utilizada con este fin.

MATERIALES

Pieza número 1

Puñalito de muescas procedente de Los Poyos del Molinillo (Frigiliana, Málaga). La pieza fue encontrada en una prospección del yacimiento, dentro de una covacha sepulcral. El yacimiento tiene una extensión de aproximadamente media hectárea y, por sus características puede adscribirse a la Edad del Bronce (Cortés et al*.* en prensa).

El puñal se encontraba depositado oblicuamente a la superficie y, junto a el, se recogieron algunas esquirlas óseas así como varias piezas dentarias humanas. La pieza fue inmediatamente conservada en el mismo sedimento del que procedía hasta llevar a cabo a su limpieza, restauración y estudio.

La única datación del yacimiento, por el momento, procede de una de las piezas dentarias humanas, que corresponde a un individuo adulto.

La muestra fue analizada por el laboratorio de radiocarbono de la Universidad de Uppsala, obteniéndose un resultado AMS/^{14}C de 3615±40 B.P. (Ua-21796); dato que calibrado apunta a la transición entre el III y II milenio ANE (2140-1870 BC, al 95,4% de probabilidad) (Cortés et al. en prensa), dentro de un rango cronológico atribuido al Bronce antiguo en nuestro contexto regional (Ferrer y Marqués 1986; Castro et al. 1996; Molina et al. 2004).

Se trata de un puñal de pequeñas dimensiones, 81 mm de longitud y 22 mm de anchura máxima. Entre la cabeza y la hoja hay una pequeña muesca en cada lateral, ambas muescas presentan morfología irregular y una manufactura descuidada. Sobre la zona central de la cabeza, en la cara dorsal, una pequeña depresión indica un intento fallido de realizar un remache central. La hoja tiene una forma general triangular, si bien aparece deformada por numerosas alteraciones, principalmente carbonatos (**Fig. 1**). La presencia de dos muescas laterales para el enmangue, junto al intento de un remache central, es consistente con la cronología obtenida por el radiocarbono, en un momento de transición entre el III y el II milenio, correspondiente aun Bronce antiguo.

Sobre ambas caras de la pieza aparecieron diversos restos de origen orgánico.

- En la unión entre la cabeza y la hoja se situaba una fibra que aparecía torsionada y cubría prácticamente el trayecto entre ambas muescas (**Fig. 2**), dicha fibra fue extraída para su análisis. Igualmente sobre las muesca de ambos laterales se detectó un haz de fibras similares cortadas perpendicularmente (**Fig. 3** y **4**).

Análisis[1]	Tipo	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	Bi
PA11120	Puñal de remaches	0´07	Nd	98´4	nd	1´41	Nd	0´05	0´014	--	Nd	Nd





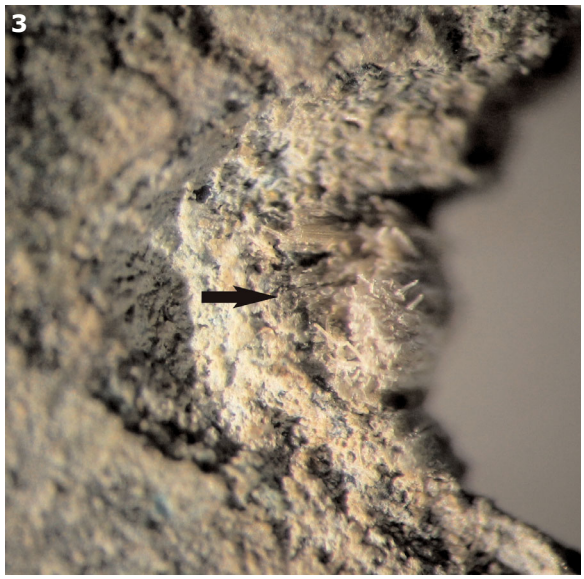
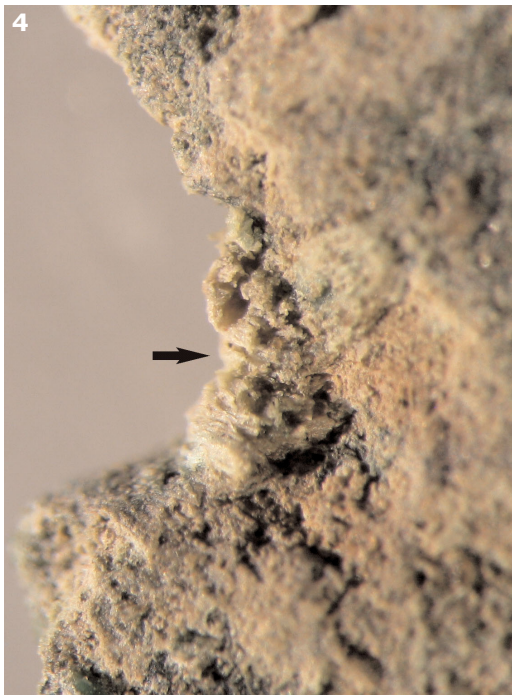


Fig. 1. Detalle de la cara superior con resto de fibra (flecha superior) y fragmentos de madera (flechas inferiores).
Fig. 2. Detalle de la fibra torsionada sobre la cara superior.
Fig. 3. Detalle de haz de hilos en torno a la muesca derecha del puñal.

1. Análisis por EDXRF. Valores expresados en % en peso (nd= no detectado)



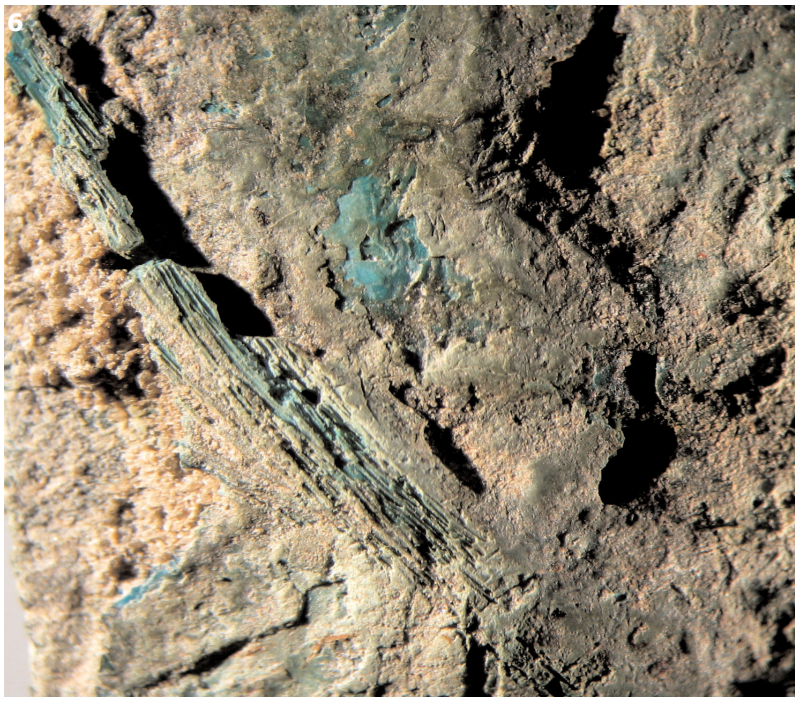




Fig. 4. Detalle de haz de hilos en torno a la muesca izquierda del puñal.
Fig. 5. Detalle de un residuo de madera mineralizado en cara dorsal.
Fig. 6. Distribución de residuos de madera sobre cara ventral.

- En la zona mesial de ambas caras se localizaron diversos fragmentos de madera, varios de los cuales pudieron ser extraídos para su estudio (**Fig. 5** y **6**).

- En la misma zona mesial de la cara dorsal y junto a varios de los restos de madera, se encontraron diversas improntas de lo que parece ser tejido, sin que podamos apurar más la interpretación.

No pudo llevarse a cabo un estudio de huellas de uso debido al intenso grado de alteración que ofrecía la superficie de la pieza. La pieza ha sido analizada por espectrómetro METOREX X-MET 920MP dotado con detector de Si (Li) y fuentes de Americio-Cadmio del Museo Arqueológico Nacional de Madrid por I. Montero (Cortés et al. en prensa) y mediante Espectrometría de Plasmas Inducidos por Láser (LIBS), (Fortes et al. en prensa) ambas técnicas confirman que se trata de una pieza de cobre arsenicado.

Pieza número 2

Punzón de cobre del yacimiento de Encantada I (Cuevas de Almanzora, Almería), de edad calcolítica (Almagro Gorbea 1965, Montero 1994). La pieza pertenece a la Colección Siret, está depositada en el Museo Arqueológico Nacional y adscrita al yacimiento Almizaraque-Encantada con el número de inventario 1984/171/1/187.

El punzón procede del ajuar de la cámara de la tumba I, un tholos con cámara de falsa cúpula de 3,62 m de diámetro máximo y un corredor de tres tramos, recubierto todo por un túmulo circular de 11,40 m de diámetro. La estructura forma parte de una necrópolis megalítica de tres tumbas conocidas como Encantadas I, II y III, situadas sobre el Llano de las Palas, distando apenas 200 m del poblado de Almizaraque (Almagro Gorbea 1965). Esta necrópolis fue excavada por P. Flores, capataz de Siret en 1906. Las primeras referencias sobre ella se deben al matrimonio Leisner (1943) y las más detalladas a Mª J. Almagro Gorbea en 1965 a partir de las notas del cuaderno de campo de P. Flores. El punzón formaba parte del ajuar de la cámara junto a un lote de materiales que incluía tres punzones más, un anzuelo, dos fragmentos de anillo, un fragmento de hacha y dos puntas de flecha en metal, botones y una espátula de hueso, puntas de flecha y hojas de sílex, así como varios fragmentos

cerámicos[2]; todo ello acompañaba a unos 50 individuos. No se ha llevado a cabo análisis sobre el punzón en estudio, pero si sobre dos de los punzones[3] y otras piezas del mismo ajuar que han dado una composición de cobre arsenicado. Únicamente un fragmento de aro es un bronce pobre con plomo y el hacha, de cobre arsenicado, poseía un pequeño porcentaje de plomo; el conjunto de análisis se revela semejante a los efectuados en el poblado vecino de Almizaraque (Montero 1994: 116-7; Rovira, Montero y Consuegra 1997: 67)[4].

La pieza tiene unas medidas de 8.2 cm de longitud, 0.5 cm de anchura máxima y 0.6 cm de grosor máximo; la sección del tramo central es subcuadrangular tornándose circular en los extremos. El ápice proximal es aguzado y aparece doblado, mientras que el extremo distal está roto (**Fig. 1**). Los restos de madera se distribuyen a lo largo del extremo distal (**Fig. 2** a **6**).

ESTUDIO ANTRACOLÓGICO

La identificación botánica de la madera se basa en el análisis de los tres planos anatómicos de la madera: plano transversal, plano longitudinal tangencial y longitudinal radial. Para ello, cada muestra se prepara de forma mecánica para conseguir los tres planos. En el caso de los mangos aquí analizados, esto fue imposible debido a lo diminuto de las partículas, ya que no se podían partir más. Así que para su análisis se montaron directamente en portaobjetos especiales para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido. Eludiendo el protocolo tradicional de observar primero las muestras en el microscopio metalográfico de luz reflejada.

En el caso del puñal argárico de Poyos de Molinillo, se tomaron dos muestras, una en la cara dorsal (**Fig. 1, 2** y **3**) y otra de la cara ventral del puñal (**Fig. 5, 6** y **7**). Ambas muestras estaban compuestas por varías partículas. Éstas eran extremadamente pequeñas, en ningún caso llegaron al milímetro y la media estaba entorno a las 500 µm. En el caso de las partículas del punzón del Almizaraque todavía eran más pequeñas y en ningún caso superaban las 500 µm.

Todas las partículas fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4100 de Emisión de Campo del laboratorio de Microscopia Electrónica del Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental de la Universitat de València. A todas las muestras se les practicó una metalización para facilitar la conductividad. Las fotografías se tomaron en este microscopio mediante el programa de captación de imagen EMIP 3.0 (Electrón Microscope Image Procesing).

En una partícula del puñal de Poyos se realizó un microanálisis para conocer sus componentes por la técnica de espectrometría de rayos X por energía dispersiva; el detector utilizado es de la casa Röntec modelo EDR288 y los programas informáticos utilizados son Winshell, para la adquisición y Wintools para el análisis.

Los restos del mango adheridos a los útiles metálicos prehistóricos se encontraban muy alterados por efecto de la corrosión del metal. No obstante, se ha podido confirmar que se trataba de madera y esta se ha conservado gracias dicha corrosión. Efectivamente, gran parte de las células vegetales estaban llenas de partículas de mineral, así que la identificación botánica ha quedado en un rango poco preciso. En parte debido a este estado de conservación y en parte a lo diminuto de las partículas recuperadas.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el análisis anatómico son:

Puñal de Poyos de Molinillo.

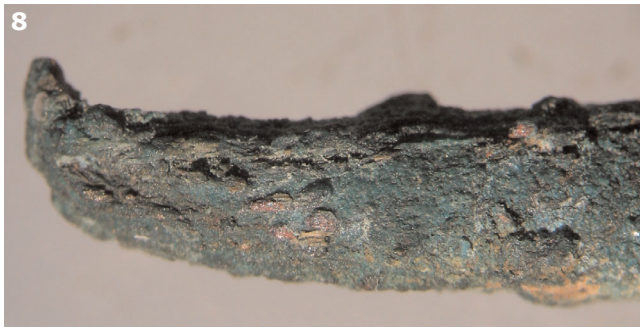
Cara Dorsal: En algunas partículas de madera extraídas en la cara dorsal del puñal se ha analizado el plano anatómico transversal (**Fig. 1**). Se trata de madera de angiosperma ya que se puede distinguir el tejido conductor compuesto por vasos. No se pueden distinguir los tejidos de sostén y de reserva. La madera presenta una disposición de poros aislados con ordenación radial, aunque es imposible distinguir los radios leñosos. En algún fragmento se puede ver como los vasos han sido rellenados por partículas de mineral en desintegración (**Fig. 2**). En otras partículas se vio el plano longitudinal pero no se observaron elementos significativos para la identificación botánica de la madera (**Fig. 3**).

2·Uno de los cuales presentaba incisos motivos de oculados-soliformes y triángulos rellenos de puntos.

3.Nº de inventario 1984/171/1/185 y 1984/171/1/186, corresponden los nº de análisis AA1195 y AA1194 respectivamente.

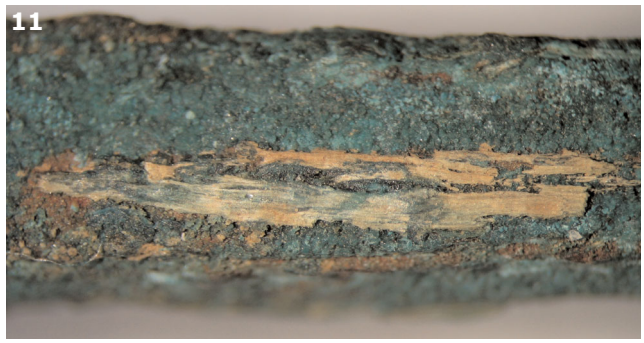
4.Recientemente un trabajo de Lorrio y Montero llama la atención sobre dos lotes de objetos no reseñados por Almagro Gorbea. Estos materiales de Encantada I proceden de intrusiones posteriores del Bronce final y el siglo II d.C., lo que explica la presencia del bronce ternario. Adjudican, además, al Bronce final un fragmento de gancho que se había clasificado como anzuelo calcolítico. La única datación del yacimiento corresponde a estos momentos tardíos; es la muestra CSIC-249 sobre fragmento de hueso humano: 1205 Cal AC, 2970 +70 BP, Cal 2σ 1390-1000 AC (Lorrio y Montero 2004).











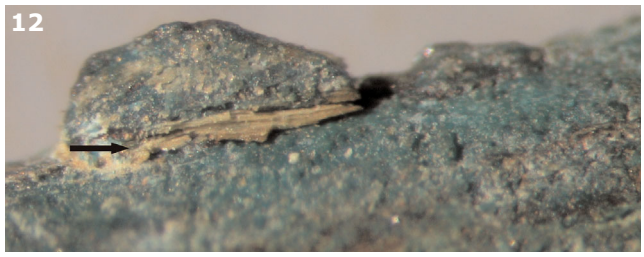


Fig. 7. Vista general del punzón.
Fig. 8. Detalle del extremo distal aguzado con pequeños residuos de madera.
Fig. 9. Zona principal de distribución de la madera en la cara ventral.
Fig. 10. Detalle de la figura anterior, cara ventral.
Fig. 11. Detalle de distribución de la madera en la cara dorsal.
Fig. 12. Residuo de madera atrapado bajo cloruros en la cara ventral.

En una zona se ha hecho un micro-análisis dando los resultados que se aprecian en la **figura 16**. De todos los elementos detectados, solamente son significativos el Cu y el C; ya que los otros elementos metálicos son debidos el sombreado que se realiza a la muestra antes de ser introducida en el microscopio electrónico de barrido, para facilitar la conductividad. Así, el Carbono indica la composición orgánica, es decir, madera y el Cu la desintegración de los minerales del puñal en minúsculas partículas que se han ido integrando en los elementos anatómicos de la madera, gracias a dicho fenómeno se han conservado los residuos.

En base a los elementos descritos, la identificación de la madera de la cara dorsal queda en el siguiente rango de identificación. Grupo: Angiosperma. Género: Cf. *Quercus* sp. del grupo de los perennifolio. No hay duda en cuanto al grupo, se puede dudar del género debido a que solamente se ha podido analizar el plano transversal pero la disposición y dimensiones de los vasos hace muy probable que se trate de los *Quercus* perennifolios mediterráneos como carrascas, coscojas, etc.

Cara ventral. Las partículas extraídas en esta parte del puñal todavía están más alteradas por la oxidación del metal, de tal modo que solamente se puede afirmar que se trata de madera. En una par-

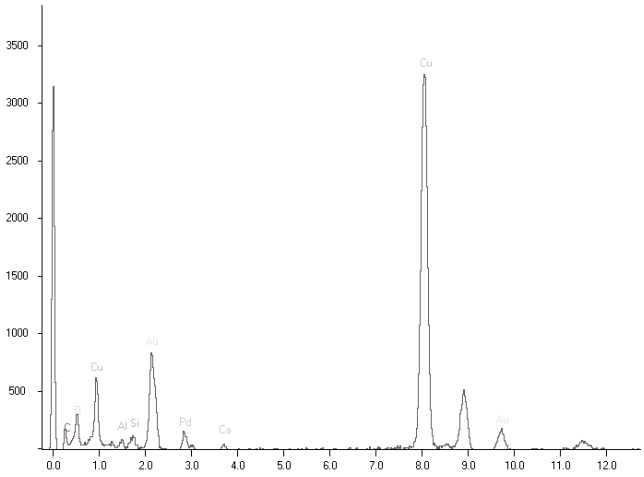


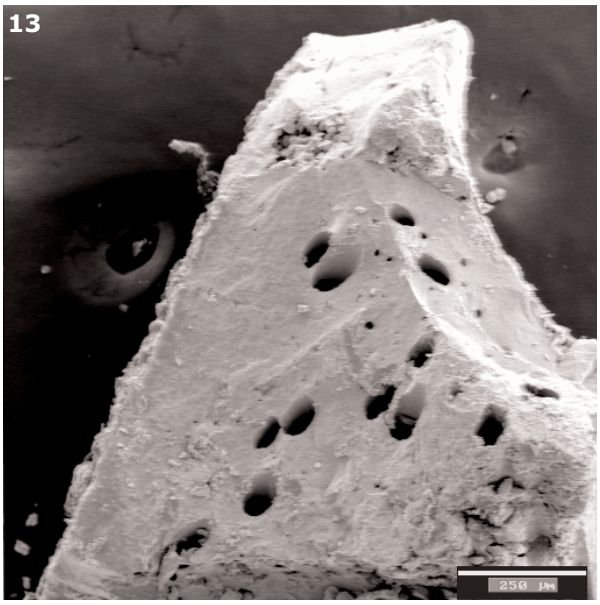
Fig. 16. Elementos detectados en una partícula extraída en la cara dorsal del puñal. Solamente son significativos Cu y C. Los otros metales son debidos al sombreado de la muestra para observarla en el microscopio electrónico de barrido.

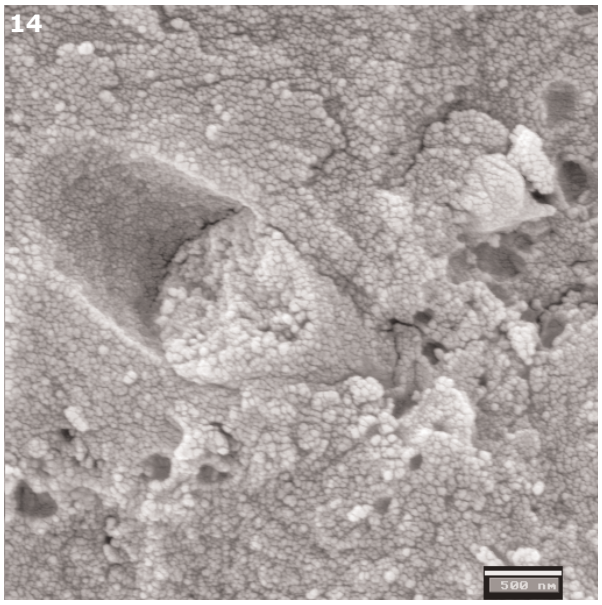
tícula se ve el plano transversal muy alterado y mineralizado por la desintegración del metal de la hoja del puñal, no obstante es similar a partículas de la cara dorsal, así que podría ser Cf. *Quercus* (**Fig. 5**). De otra partícula se observan células vegetales longitudinales pero no se puede saber nada más. La tercera partícula observada no sabemos con seguridad su naturaleza y no hemos podido hacer un micro-análisis. Puede tratarse del mineral en proceso de desintegración aunque presenta unas formas bastante orgánicas (**Fig. 6** y **7**).

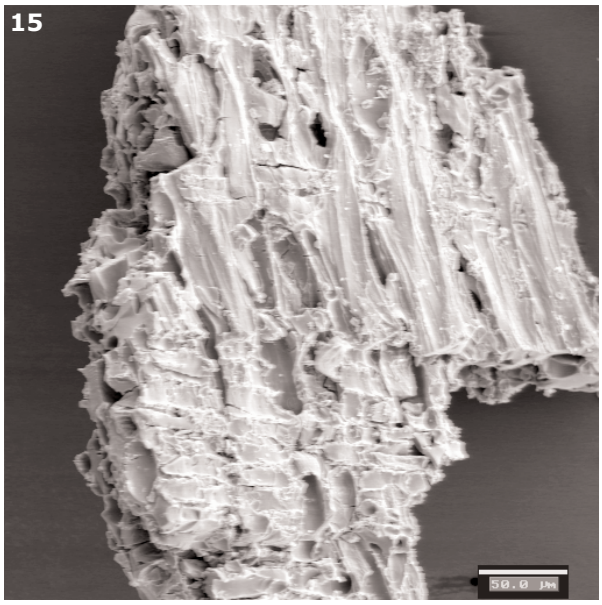
Punzón de Almizaraque.

De este objeto se obtuvieron varias partículas que se analizaron en diferentes planos anatómicos, pero fue imposible analizar los tres planos anatómicos de cada una de ellas.

Las partículas son de una madera homoxila compuesta por traqueidas verticales y células horizontales de los radios leñosos (**Fig. 8**). Las traqueidas tienen sección rectangular y punteaduras areoladas en las paredes longitudinales, en un







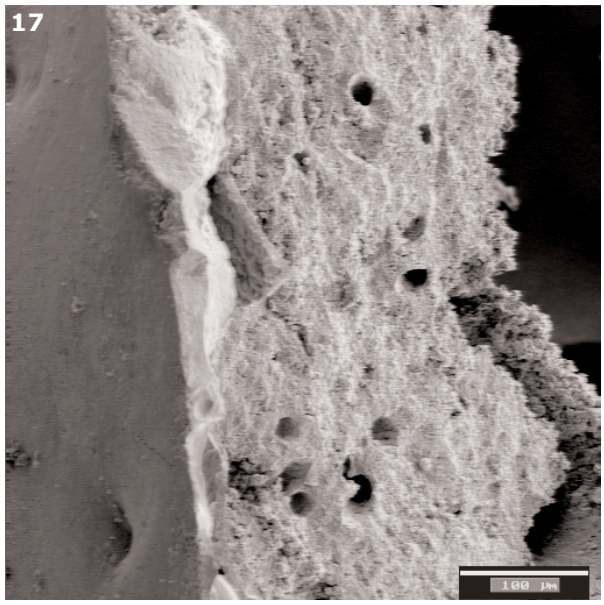
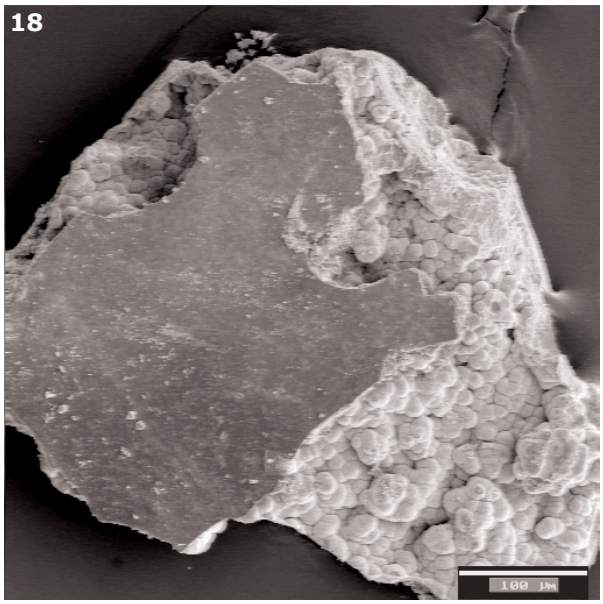


Fig. 13. Plano transversal de angiosperma cf. Quercus sp. perennifolio (103X) de una partícula extraída en la cara dorsal del puñal. En la zona del recuadro se ha realizado el microanálisis.
Fig. 14. Plano Transversal con vaso del tejido conductor de la madera relleno de partículas de mineral (200X). Partícula extraída en la cara dorsal del puñal.
Fig. 15. Plano longitudinal de una partícula de madera extraída en la cara dorsal del puñal.
Fig. 17. Partícula de la cara ventral del puñal, podría ser madera de Cf. Quercus sp. perennifolio.



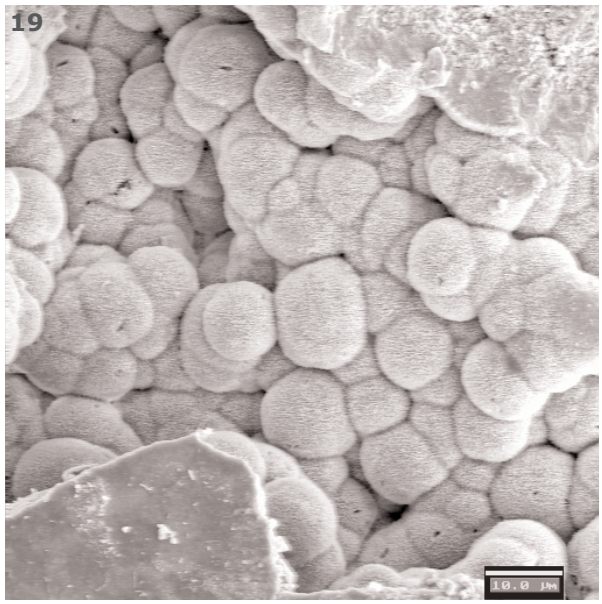


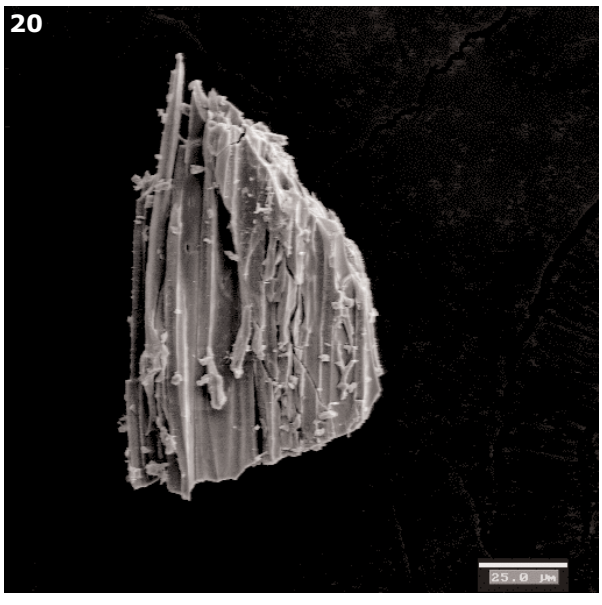
Fig. 18. Partícula de la cara ventral del puñal. Se desconoce su naturaleza.
Fig. 19. Detalle de una partícula de la cara ventral.

caso biseriadas (**Fig. 9** y **10**). No se pudo distinguir el límite del anillo de crecimiento, ni canales secretores; esto puede ser debido a lo diminuto de la muestra o a que proceda de madera sin este tipo de estructuras secretoras. En un caso se pudo ver el plano longitudinal tangencial con radios leñosos uniseriados y probablemente homocelulares (**Fig. 11**).

Los elementos anatómicos identificados indican que se trata de madera de conífera pero es imposible saber el género y mucho menos la especie. En Andalucía viven muchas especies de coníferas aunque se concentran en pocos géneros, siendo los más representativos *Pinus*, y *Juniperus*. Tal vez, los restos del punzón metálico de Almizaraque fuera de madera de alguna especie de *Pinus* o de *Juniperus* pero no tenemos elementos anatómicos suficientes para confirmar ni siquiera el género.

ESTUDIO DE LA FIBRA

Descripción de la muestra: fibra textil de color verde. La muestra estudiada estaba adherida a un pequeño puñal, en la zona de las escotaduras. Presenta varios hilos, posiblemente torsionados (dado lo pequeño de la muestra es muy difícil apreciar la dirección de la torsión), que formarían un cordel o similar.



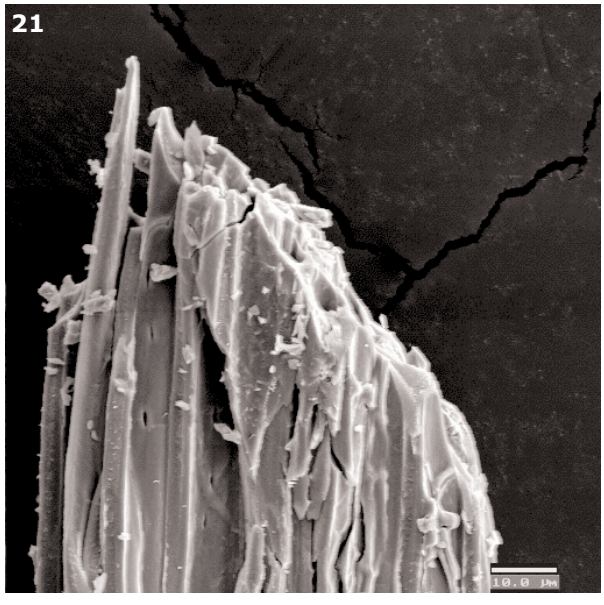
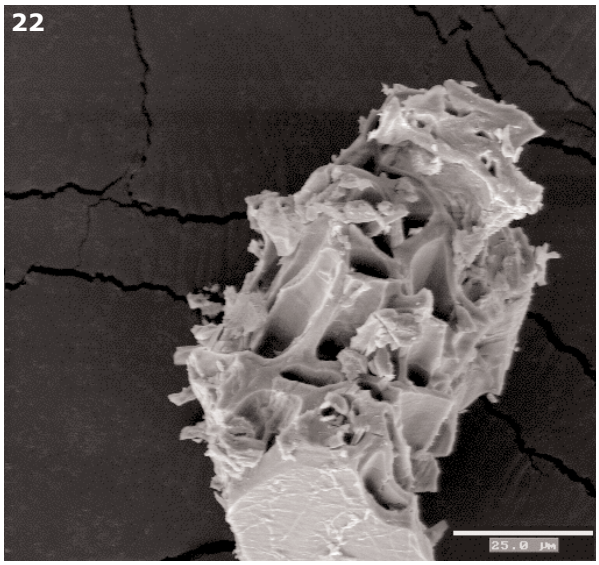


Fig. 20. Partícula de madera de conífera con células traqueadas verticales.
Fig. 21. Se observan las punteaduras areoladas en una pared de la traqueada.



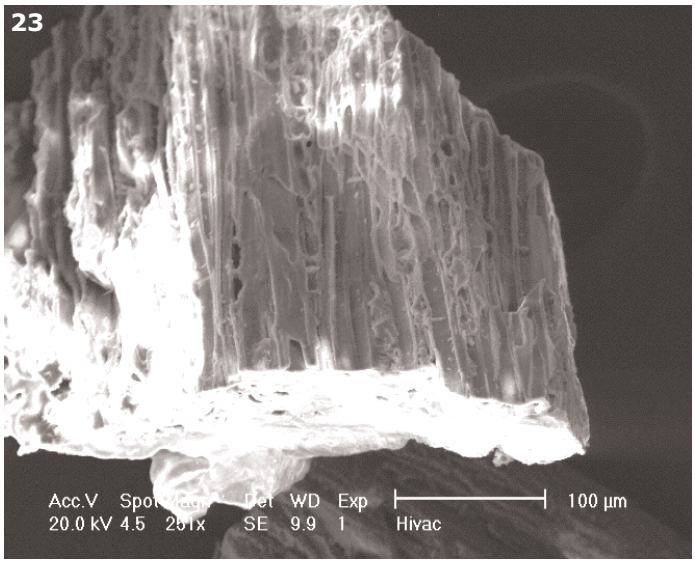


Fig. 22. Plano transversal de madera de conífera compuesta por traqueadas verticales.
Fig. 23. Plano longitudinal tangencial de la madera de conífera con radios uniseriados.

A simple vista era difícil distinguir si se trataba de una fibra textil o algún otro elemento vegetal. Por ello se procedió a su análisis dando como resultado lino, tal y como se aprecia en las imágenes, tanto de las fibras con las características tabicaciones del lino como de los núcleos de forma geométrica. Las muestras se han comparado también con el manual del *Textile Institute* de Manchester (p. 16, Fig. 55 y 56).

ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS DE LA FIBRA EN LAS SECCIONES LONGITUDINAL Y TRANSVERSAL

El lino es una planta que crece en climas templados y necesita de una cierta irrigación, aunque dada la cronología de la covacha, la transición del tercer al segundo milenio en fechas calibradas, posiblemente se trata de lino cultivado (*Lino usitatissimun* L.)[5]. Hay dos clases de linos cultivados, el lino de verano y el de invierno, las diferencias entre ambas son la mayor adaptabilidad a distintas condiciones ambientales, mayor producción y menor calidad de sus hilos del lino de invierno respecto del de verano (Alonso y Juan, 1994, p.138). El lino de invierno parece ser el cultivado en Europa, tal y como recoge Bender JØrgensen (1992:116).

Existe una variedad del lino para semilla y cuyo uso es la producción de aceite, pero el lino textil necesita de un proceso, bien conocido, para conseguir la fibra textil. Este tipo es mucho más delicado (Alonso y Juan, 1994, p.138; Gleba, 2004, pp.32-34) y necesita de unas condiciones adecuadas, tanto climáticas como de infraestructura para su cultivo. Tras su recolección, se debe poner a remojo durante un tiempo para, tras su fermentación -proceso llamada enriado o maceración-, secar y cortar los tallos –agramado-, para facilitar la separación de las fibras –desfibrado- y peinar las fibras para quitar las impurezas, como fibras más cortas o estopa. Según explica Plinio (*H.N.*, XIX, 18) estas últimas se utilizaban para la fabricación de cuerdas o telas bastas.

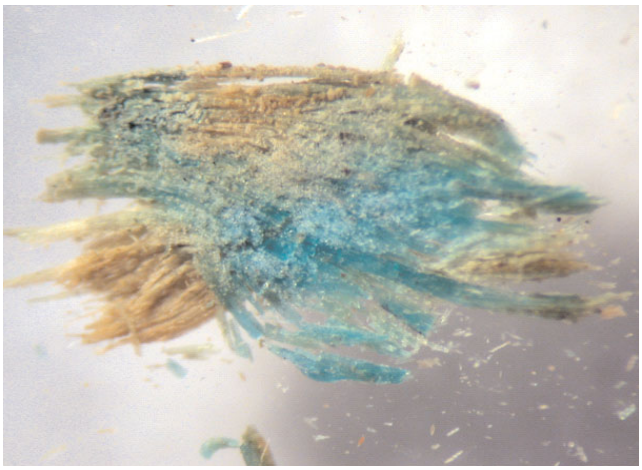


Fig. 24. Imagen de la fibra estudiada.

5. Sería interesante saber si en la zona se han realizado análisis de pólenes y si han obtenido rastros de lino y de qué tipo para descartar la presencia de algunos de los linos salvajes, ya documentados en el trabajo pionero de Carmen Alfaro (1984, pp.49-59) sobre tejidos y cestería en la Península Ibérica. Hay paralelos en Italia (yacimiento de Terramare, en el Norte de Italia) con tejidos en lino desde el tercer al segundo milenio (Gleba, 2004, p.29), entre otros.

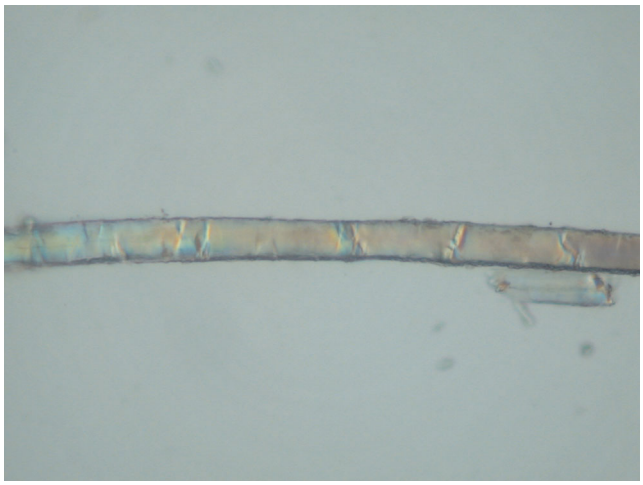


Fig. 25. Sección longitudinal. Se observa la presencia de tabiques con puntos de dislocación a intervalos frecuentes, lo que indica que es una fibra liberiana.

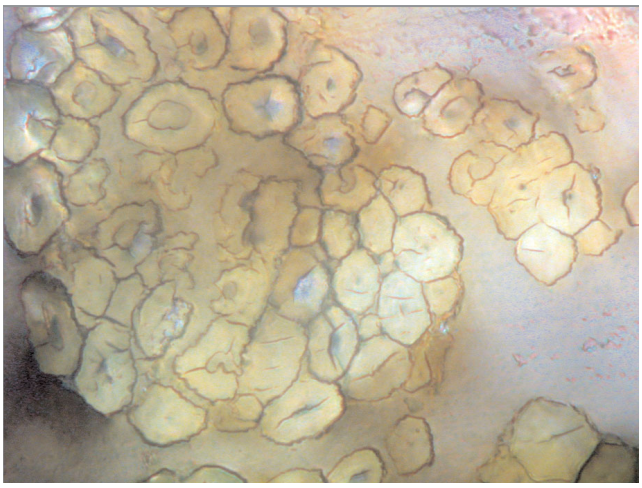


Fig. 26. Sección transversal. Se aprecia los manojos tal como crecen en el líber y la forma poligonal de las fibras elementales.

DISCUSIÓN

La madera ha sido una materia prima utilizada desde el origen de la humanidad hasta la actualidad. Siempre valorada y apreciada por sus múltiples aplicaciones, cualidades, variedades, versatilidad, etc. En la Edad de los Metales la madera fue ampliamente usada como material de construcción y para realizar enseres, sin olvidar el uso ancestral como combustible doméstico, artesanal o de otro tipo. No obstante, la madera se conserva mal debido a lo fácil que es atacada por hongos y bacterias de descomposición orgánica. Así que la forma más frecuente de encontrarla es carbonizada y excepcionalmente sin carbonizar.

En el sureste de la península Ibérica es posible encontrar madera sin carbonizar debido a las condiciones de aridez ambiental que impiden la acción destructora de hongos y bacteria. Gracias a este ambiente, se han podido analizar objetos realizados en madera del Calcolítico pero especialmente de mundo argárico. En cuanto a mangos se refiere, cabe reseñar el yacimiento del Castellón Alto (Galera, Granada) donde en la sepultura 121 se identificó como madera de encina el mango del hacha que acompañaba al difunto, mientras que las tablas del cierre de la sepultura eran de pino salgareño (Molina et al. 2003).

En el yacimiento argárico de Tabaià (Alicante) se excavó un enterramiento masculino que tenía una alabarda a la altura del pecho. Entre los remaches se conservaba materia orgánica del enmangue que estaba hecho con madera de sauce (Badal 1990; Hernández Pérez 1990). La aridez de la zona debió contribuir a la conservación de la parte orgánica de la alabarda pero probablemente también la desintegración de la hoja metálica ya que se detectaron partículas del mineral en el interior de las células vegetales. Existen muchas especies de sauce pero la madera es muy similar. La madera de sauce es pálida, de textura muy fina y ligera. No es muy fuerte pero es capaz de absorber los impactos sin resquebrajarse por lo que resulta muy apropiado para enseres que reciban golpes, además soporta muy bien la fricción. Se trabaja sin dificultad consiguiendo buenos acabados.

A los anteriores residuos hay que unir los restos aquí presentados, lo que hace un total de cuatro evidencias analizadas procedentes de los primeros conjuntos metálicos de la Península Ibérica[6]: madera de sauce, de conífera y de *Quercus* sp. perennifolios. Los *Quercus* perennifolios que viven en la península son la encina (*Quercus ilex*), la carrasca (*Quercus rotundifolia*), la coscoja (*Quercus coccifera*) y el alcornoque (*Quercus suber*). Por la anatomía de la madera es muy difícil distinguir las especies de *Quercus* perennifolios y todas ellas tienen propiedades físicas y mecánicas parecidas, lo que las convierte en materia prima de buena calidad. La madera de los *Quercus* perennifolios tiene un color beige o marrón claro, es fuerte y duradera; debido a su peso no es fácil de aserrar, de trabajar y de con-

6. Sin embargo no son los únicos, en las magníficas ilustraciones del libro de Siret (1890) se observan residuos que podrían ser de madera sobre varias piezas, viéndose incluso mangos para punzones.

seguir un acabado liso. En cuanto a la madera de conífera poco se puede decir, ya que no sabemos si se trata de pino, enebro, sabina, etc. En todo caso son maderas buenas de trabajar, resistentes y de variados colores que pueden ir desde el pardo amarillento claro hasta el pardo rojizo. La madera de lagunas coníferas desprende un agradable olor.

A diferencia de los casos citados de Galera y Tabaià no parece que los residuos de madera detectados en el puñal ni en el punzón procedan de un mango. En el caso del puñalito, la posición de los restos, distribuidos en la parte central de la hoja, por ambas caras, abogan por un estuche para el arma, bien a modo de funda que recoja toda la hoja, o quizá únicamente una pequeña tira que sujete la zona central.

En lo que respecta al punzón, tampoco queda claro cual es el origen del depósito orgánico. La morfología de la pieza en el estado actual, muy aguzada en el extremo izquierdo y ancha por el otro (**Fig. 1**), induce a considerar como zona activa de uso la que denominamos extremo proximal, apuntado y doblado, donde se distribuyen los pequeños fragmentos de madera. De ser así, estos restos no formarían parte de un mango sino que serían residuos adheridos de la materia trabajada; el ápice doblado podría ser explicado como resultado de una fuerte presión sobre dicha materia. Una interpretación alternativa indicaría que este extremo más agudo y doblado actuaría de área enmangada, siendo el extremo opuesto y más ancho, el roto; sin embargo, dado el grosor de este extremo, cabe considerar que la pieza debió de ser mucho más larga y punzones de esta envergadura no son comunes en los conjuntos calcolíticos del Sureste. Dentro de esta segunda hipótesis el extremo proximal debería su doblez a una fuerza de contragolpe con el mango durante el trabajo.

Por otra parte, tampoco es común la existencia de fibras de lino enrolladas en torno a la zona de enmangue de los puñales. La presencia de lino asociada a piezas metálicas no es desconocida durante la Prehistoria. Son varios los ejemplos de yacimientos peninsulares, calcolíticos y especialmente argáricos como El Argar o El Oficio, por citar los más conocidos, donde se han recuperado tejidos de lino. En la mayoría de los casos su conservación es debida justamente al contacto con los objetos metálicos ya que estos, al descomponerse, impregnan de carbonato de cobre el tejido facilitando su conservación. Este es también el caso de la fibra de lino del puñalito que presentamos, como su color verdoso delata. Los fragmentos de tejido de lino conocidos suelen ser más amplios que la muestra de Los Poyos y, en varios casos, han sido utilizados como envoltorio de armas, herramientas y adornos metálicos para conformar el ajuar funerario (Alfaro Giner 1984). Las circunstancias del puñalito de Poyos del Molinillo lo hacen más peculiar. En nuestro caso hay una única fibra, compuesta de varios hilos, que se torsionaba alrededor del cuello de la pieza, justo a la altura del inicio del enmangue y aparecía recortada en torno a ambas muescas del puñal. Esta localización parece relacionar la fibra con el sistema de enmangue de la pieza, actuando quizá a modo de cama para dicho mango. Con menos probabilidad, sería el resto de un débil cordel que sujetase la pieza al cinto. No obstante, la presencia de improntas sobre las superficies mineralizadas del puñal y de los residuos de madera, apuntan a que todo el conjunto, arma, mango y estuche, pudo ser envuelto en un paño tejido antes de depositarlo como ofrenda en la covacha funeraria.

BIBLIOGRAFÍA

ALFARO GINER, C. 1984. "*Tejido y cestería en la Península Ibérica",* CSIC, Madrid.

ALMAGRO GORBEA, Mª.J. 1965. "*Las tres tumbas megalíticas de Almizaraque"*. Trabajos de Prehistoria 18.

ALONSO, N., MARTÍNEZ, I., JUAN Y TRESSERRAS, J. 1994. "Anexo. Fibras de lino en las piletas del poblado ibérico del Coll del Moro (Gandesa, Terra Alta): estudio paleobotánico". *Trabajos de Prehistoria*, 51-2, pp.137-142.

BADAL, E. 1990. "Análisis anatómico de un fragmento de madera del yacimiento arqueológico de Tabayá (Aspe, Alicante)". *Homenaje a Jerónimo Molina García*. Académica Alfonso X el Sabio, pp.95-99.

BENDER JØRGENSEN, L. 1992. "*North European textiles until AD. 1000".* Aarhus, University Press.

CASTRO, P.V.; LULL, V. y MICÓ, R. 1996. "*Cronología de la Prehistoria Reciente de la Península Ibérica y Baleares (c. 2800-900 cal ANE)"*. BAR. Internacional Series 652. Oxford.

CORTÉS SÁNCHEZ, M.; SIMÓN VALLEJO, M.D.; MOYANO JAIME, A.; NAVARRETE RODRÍGUEZ, I.; MONTERO RUIZ, I.; GUTIÉRREZ SÁEZ, C.; DE LA RUBIA DE GRACIA, J.J.; LOZANO-FRANCISCO, M.C.;. VERA-PELÁEZ, J.L; BARTOLOMÉ ARQUILL, B.; RAMOS FERNÁNDEZ, J.; AGUILERA LÓPEZ, R. En prensa. "Los Poyos del Molinillo (Frigiliana). Nuevo yacimiento de la Edad del Bronce en la Axarquía oriental (Málaga, Andalucía)". *Mainake* XXVII:277-302

FERRER PALMA, J.E.; MARQUÉS MERELO, I. 1986. "El Cobre y el Bronce en las tierras malagueñas". *Homenaje a Luis Siret*, pp.251-261. Madrid.

FORTES, F.J.; CORTÉS, M.; CABALÍN, L.; LASERNA, J.J.; SIMÓN, M.D. En prensa. "Chronocultural sorting of archaeological metallic objects using LIBS". *Analytica Chimica Acta*.

GLEBA, M. 2004. "Linen production in pre-roman and roman Italy". C. Alfaro, J.P. Wild y B. Costa (eds): *Purpureae Vestes. Textiles y tintes del Mediterráneo en época romana*, pp.29-37

HERNÁNDEZ PÉREZ, M. 1990. "Un enterramiento argárico en Alicante". *Homenaje a Jerónimo Molina García*, pp.87-94. Académica Alfonso X el Sabio.

LEISNER, G. y V. 1943. "*Die Megalithgräber der Iberischen Halbinsel"*. Bd.I. Der Süden. Römish Germanische Forschungen, 17. Berlin.

LORRIO, A.J., MONTERIO, I. 2004. "Reutilización de sepulcros colectivos en el sureste de la Península Ibérica". *Trabajos de Prehistoria* 61, pp: 96-116

MOLINA, F.,. RODRÍGUEZ, Mª.O., JIMÉNEZ, S., BOTELLA, M. 2003. "La sepultura 121 del yacimiento argárico de El Castellón Alto (Galera, Granada)". *Trabajos de Prehistoria*, 60, (1) pp.153-158

MOLINA GONZÁLEZ, F., CÁMARA SERRANO, J.A., CAPEL MARTÍNEZ, J., NÁJERA COLINO, T., SÁEZ PÉREZ, L. 2004. "Los Millares y la periodización de la Prehistoria Reciente en el Sureste". *II y III Simposios de Prehistoria Cueva de Nerja*, pp.142-158. Málaga.

MONTERIO, I. 1994. *"El origen de la metalurgia en el sureste peninsular".* Instituto de Estudios Almerienses. Diputación Provincial de Almería

ROVIRA LLORENS, S.; MONTERIO RUIZ, I.; S. Consuegra Rodriguez. 1997. "*Las primeras etapas metalúrgicas en la Península Ibérica. I Análisis de materiales"*. Instituto Universitario Ortega y Gasset

SIRET, E. y SIRET, L. 1890. "*Las primeras edades del metal en el S.E. peninsular"*. Barcelona.

VV.AA. 1975. "*Identification of Textile Materials"*, Textile Institute, Manchester,7ª ed.

ANÁLISIS ANTRACOLÓGICO DE LOS NIVELES CALCOLÍTICOS DE LA PARCELA C DE MARROQUÍES BAJOS (JAÉN)

ANTHRACOLOGIC ANALYSIS OF CHALCOLITHIC LEVELS OF PLOT C OF MARROQUÍES BAJOS (JAÉN)

Mª O. Rodríguez-Ariza[1]
1. Centro Andaluz de Arqueología Ibérica. Universidad de Jaén.

RESUMEN

El yacimiento de Marroquíes Bajos viene siendo excavado desde 1995 por parte de numerosos equipos de arqueólogos profesionales, que han puesto al descubierto importantes restos arqueológicos de varios periodos cronológicos-culturales. Entre ellos destaca especialmente una aldea calcolítica con 6 fosos concéntricos documentados, que se extiende por una superficie de 34 ha lo que la convierte en una de las más grandes de la Península Ibérica.

Las recientes excavaciones realizadas por el Centro Andaluz de Arqueología Ibérica en la Parcela C, han permitido documentar el núcleo original del poblado circunscrito por un foso de 68 m. de diámetro. Los trabajos realizados tienen un doble objetivo: la creación de un Parque Arqueológico y el conocimiento científico de este yacimiento. Dentro de este último se inscribe la obtención y estudio de registros paleoambientales, de los que presentamos aquí el análisis antracológico realizado con el carbón recuperado en varias estructuras.

Los resultados muestran un paisaje dominado por un encinar termófilo donde junto a las encinas aparecen especies de su cortejo como los lentiscos, el acebuche, labiérnagos y madroños, además de una cantidad importante de fresnos. Bosque que en este momento no presenta síntomas de degradación.

PALABRAS CLAVE: Antracología, Calcolítico, Jaén, Paleoambiente.

ABSTRACT

The site of Marroquíes Bajos (Jaén, S Spain) has been under excavation since 1995 by numerous professional archaeological teams, which have uncovered important archaeological remains from several chronological-cultural periods. Among these, especially noteworthy is a Chalcolithic village with 6 concentric fosses documented, which extend over a surface area of 34 ha, making it one of the largest in the Iberian Peninsula.

The recent excavations made by the Centro Andaluz de Arqueología Ibérica (Andalusian Centre for Iberian Archaeology) in Plot C has documented the original core of the settlement circumscribed by a fosse of 68 m in diameter. The works conducted have a double objective: the creation of an archaeological park and the compiling of scientific information at this site. The latter aim includes the recording and studying of palaeo-environmental data, from which we here present the anthracological analysis made with charcoal recovered from several structures.

The results show a landscape dominated by a thermophilous Holm oak forest, where Holm oaks appear together with such species as mastic plants, wild olive, phillyrea, and strawberry trees, as well as a large quantity of ashes. The forest at this time shows no symptoms of degradation.

KEYWORDS: Anthracology, Chalcolithic, Jaén, Palaeo-environment.

EL YACIMIENTO

El asentamiento de Marroquíes Bajos se asienta en el Piedemonte de la ciudad de Jaén (**Fig. 1**). En 1995 se inician los primeros trabajos arqueológicos como consecuencia de la urbanización de la zona y la expansión de la ciudad de Jaén. Hasta la fecha se han reconocido una serie de

grandes periodos culturales que se extienden desde el tercer milenio a la actualidad. Existen evidencias constructivas que se han adscrito a la Edad del Cobre y a la del Bronce y también ibéricas, romanas, islámicas, cristianas, modernas y contemporáneas. La presencia dominante en las excavaciones es la del asentamiento prehistórico al extenderse las construcciones por toda la superficie de la Zona Arqueológica de Marroquíes Bajos (ZAMB), seguido del islámico.

El asentamiento de mayor tamaño de Marroquíes Bajos es el prehistórico, fechado en principio en torno a la segunda mitad del III milenio y la primera mitad del II milenio. Ocupa al menos 113 hectáreas y puede llegar a alcanzar las 254 hectáreas. Su estructura es consecuencia de una organización del espacio en coronas comprendidas entre circunferencias concéntricas excavadas en la roca (6 comprobadas), con un perímetro de entre 8.3 y 14 Km. y un diámetro de entre 1.200 y 1.800 m.

El asentamiento es una superficie circular organizada mediante anillos concéntricos que son, con

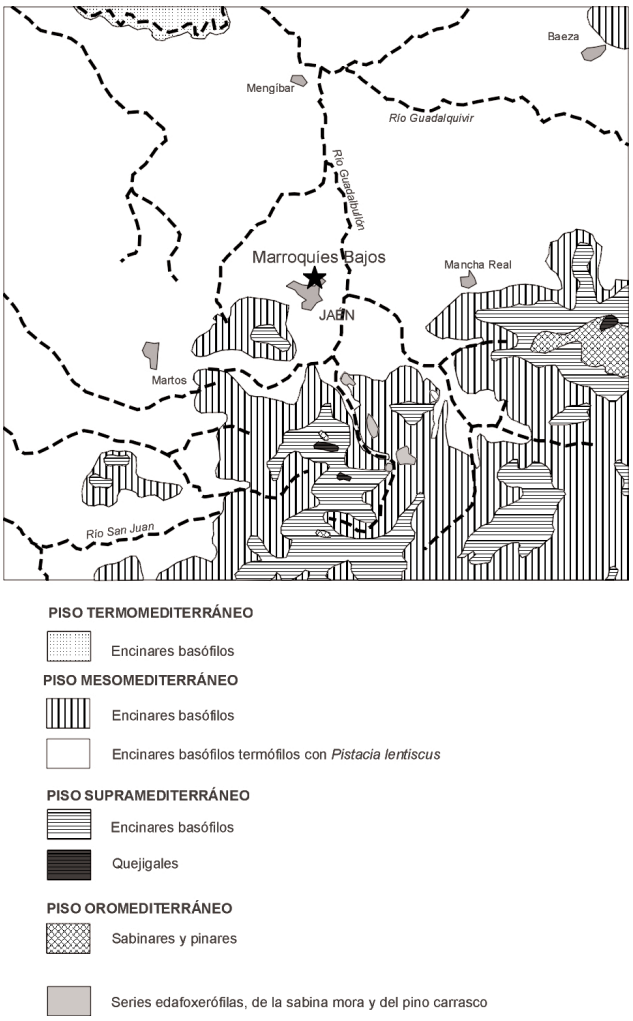


Fig. 1. Situación del asentamiento de Marroquíes Bajos.

variantes puntuales, fosos excavados en el firme con secciones diversas (mayoritariamente en 'V' o en U), profundidades entre 1.5 y 5 metros y anchuras de entre 4 y 22 metros. Sus caras internas están reforzadas a menudo con muros de adobe o piedra y en el borde interior se han localizado barreras de protección y defensa como: empalizadas, fortificaciones de adobe y piedra (cuarto anillo) con bastiones y accesos. El sistema de fortificación y canalización contiene múltiples fases constructivas y remodelaciones cuya secuencia y función aún no se han determinado. En las zonas interfosos (coronas) y en ocasiones sobre ellos se ubican las construcciones que en Marroquíes presenta todas las variantes tipológicas que se conocen en los asentamientos de la época y algunas otras que pueden resultar reveladoras.

Las hipótesis hasta el momento existentes, admiten la posibilidad que el trazado de los círculos concéntricos funcione como un circuito hidrológico completo y fuera una construcción unitaria (Zafra, Hornos y Castro, 1999; Zafra, Castro y Hornos, 2003), que captaría el agua de la vertiente norte de los cerros de Santa Catalina y del Neveral y la distribuiría por toda la extensión de construcciones y campos del asentamiento, controlando y redistribuyendo un recurso que de otro modo lo arrasaría constantemente. Sin embargo, en la excavación de la Parcela C se ha detectado el trazado del Foso 0, que está amortizado y sobre el que se superponen estructuras de habitación que lo hacen invisible.

En la campañas de excavación de la Parcela C realizadas en 2002 y 2003 (Rodríguez-Ariza *et al,* 2004 y e.p.) se detectó un nuevo foso (Foso 0) al interior de los cinco, hasta ese momento conocidos (**Fig. 2**). El foso define un área más o menos circular de 68 m. de diámetro aproximado, quedando todo su perímetro comprendido en la Parcela C. Este hecho supone una oportunidad única de poder conocer en su totalidad la organización de la aldea primitiva y primera del extenso complejo que llegó a ser la aldea calcolítica. Así como plantea una interesante reto de exposición y puesta en valor de estos restos. Además del foso se pudieron excavar numerosas estructuras subterráneas, como silos y cabañas. Estructuras de las que proceden los carbones analizados en este articulo.

LA VEGETACIÓN ACTUAL

La Ciudad de Jaén y su entorno se sitúan en el piso bioclimático mesomediterráneo inferior con un It (Indice de termicidad) de 333 y un ombroclima seco (P 350-600) (P=precipitaciones) (Rivas Martínez, 1988); biogeográficamente la zona pertenece al sector Hispalense, aunque en contacto

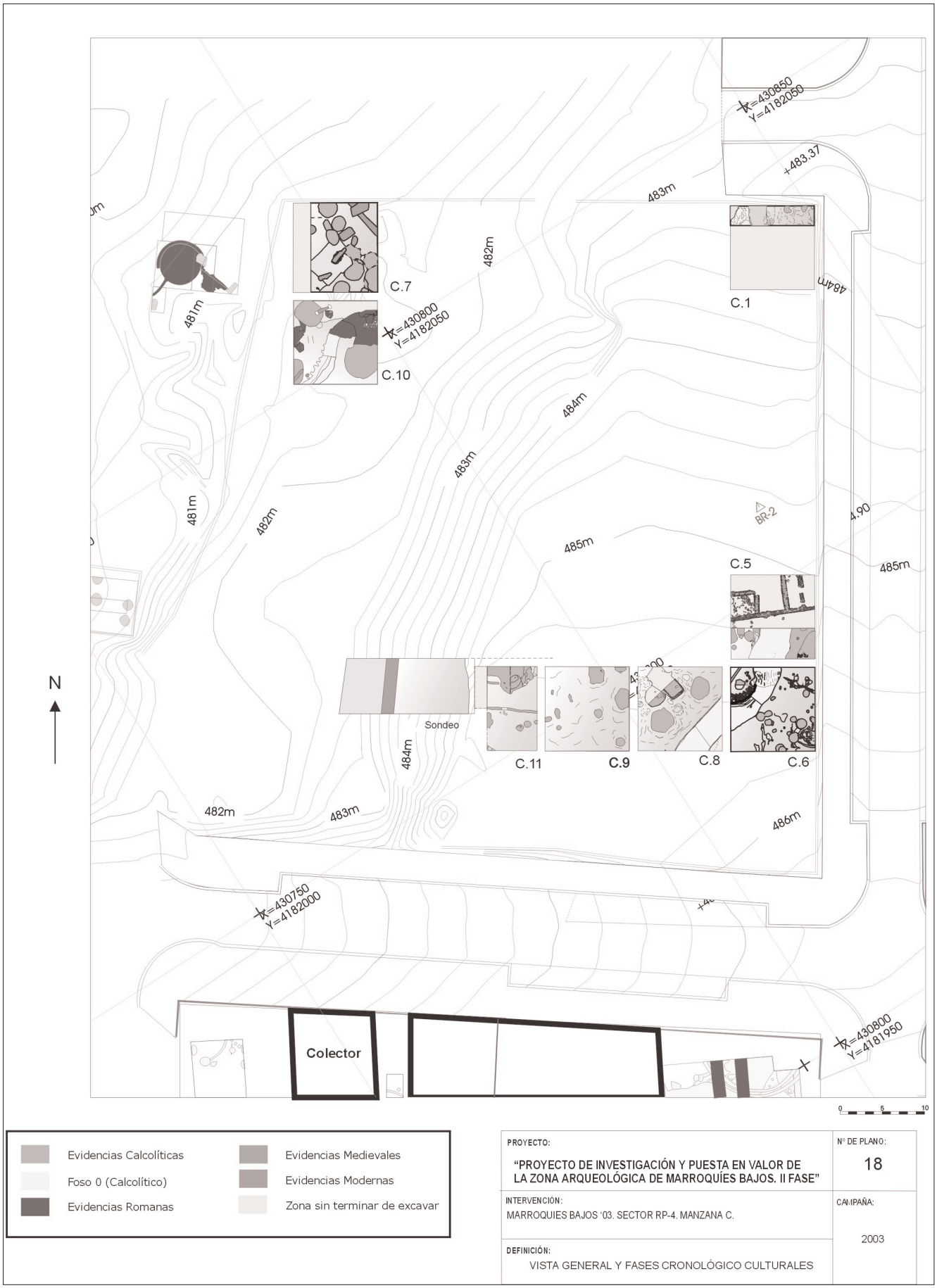


Fig. 2. Vista general y fases cronológico culturales.

con el Subbético de la provincia Bética. La serie de vegetación dominante es la de la encina (*Quercus rotundifolia*): *Paeonio coriaceae - Querceto rotundifoliae S.*. en su faciación termófila con *Pistacia lentiscus* (Rivas Martínez, 1987; Valle, 2003).

La vegetación potencial es un encinar de talla media, cuyo estrato arbóreo está constituido casi exclusivamente por encinas, si bien en áreas especialmente umbrías pueden aparecer quejigos. En esta faciación termófila el encinar se enriquece en especies con apetencias termófilas como lentiscos y acebuches, entre otras.

Esta faciación ocupa gran parte del valle del Guadalquivir, actualmente ocupado por el cultivo del olivar. Sólo se puede reconocer en sus etapas de degradación en puntos aislados e inaccesibles al ganado y al arado

EL ANÁLISIS ANTRACOLÓGICO

METODOLOGÍA DE RECUPERACIÓN

Durante el transcurso de la excavación se ha procesado una gran cantidad de sedimento por medio de la flotación manual, con el fin de recuperar principalmente ecofactos (carbón, semillas, conchas, etc.), junto con pequeños restos de la cultura material como, por ejemplo, debris de sílex, no visibles en el transcurso de la excavación.

Se ha realizado un muestreo sistemático del sedimento, consistente en la recogida de un volumen constante de sedimento por Unidad Sedimentaria excavada, entorno a los 40 litros de sedimento, aumentando dicha cantidad si el sedimento era rico en restos arqueobotánicos.

Se flotaron un total de 4692 litros de sedimento, distribuidos de la siguiente forma:

Corte 1: 59 litros
Corte 5: 388 litros
Corte 6: 2224 litros
Corte 7: 366 litros
Corte 8: 711 litros
Corte 10: 814 litros
Corte 11: 146 litros

En el caso del Corte 6, se realizó un tipo de muestreo experimental en el Silo 26. En la campaña de 2002 esta estructura se dividió en dos sectores, excavándose el Sector A. Se tomó una muestra en cada una de las 8 UMES en las que se dividió la única unidad sedimentaria documentada (US 29) de la estructura (**Fig. 3**). Esta muestra consistía en un volumen de tierra de aproximadamente 25 litros por UME. En la campaña de 2003

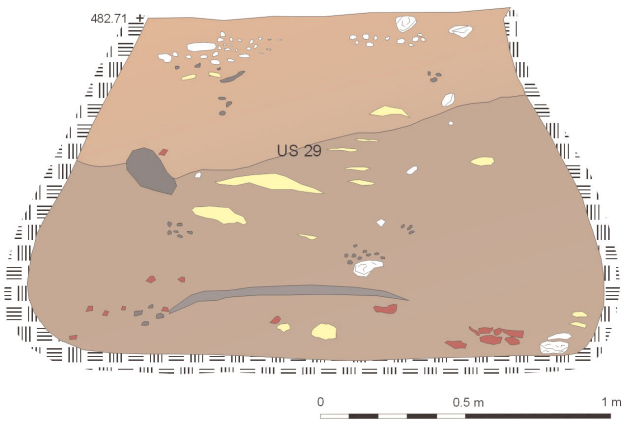


Fig. 3. unidad sedimentaria US 29.

Tabla I. Frecuencias absolutas y relativas de los taxones determinados en los Sectores A y B de la E.26-C.6

MARROQUÍES BAJOS - PARCELA C						
Estructuras/ Taxones	E.26-C.6					
	S. A		S. B		TOTAL	
Arbutus unedo	7	4,6	7	4,76	14	4,68
Fraxinus sp.	35	23,02	27	18,36	62	20,73
Monocotiledoneae	1	0,67	-	-	1	0,34
Olea europaea	25	16,44	49	33,33	74	24,74
Pinus halepensis	-	-	1	0,69	1	0,34
Pistacia sp.	1	0,67	1	0,69	2	0,68
Pistacia lentiscus	3	1,98	2	1,36	5	1,67
Quercus ilex-coccifera	68	44,73	32	21,76	100	33,44
Quercus faginea	-	-	4	2,72	4	1,34
Indeterminadas	-	-	1	0,69	1	0,34
Indeterminables	12	7,89	23	15,64	35	11,70
TOTAL CARBONES	152	100	147	100	299	100
N1 DE TAXONES	7		8		9	

se ha excavado el Sector B, dividiendo la US 29 en las mismas UMES que el Sector B, siguiendo las profundidades tomadas en la campaña anterior, para que así, las alzadas tuvieran la misma potencia y estuvieran al mismo nivel. De cada una de las UMES del sector B se flotó la totalidad del sedimento extraído, para hacer una evaluación de la cantidad de información arqueobotánica que se pierde, con un tipo de muestreo de volumen constante por unidad o estrato. Por tanto del Sector A se han flotado 175 l. y del Sector B 1708 l.

METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS ANTRACOLÓGICO

Para la visualización de los carbones se ha utilizado el Microscopio de luz reflejada (Olympus BX50) del Laboratorio de Paleoambiente del Centro Andaluz de Arqueología Ibérica (CAAI) y para la realización de las fotos el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Jaén.

La identificación de los taxones se ha realizado en base a la comparación de la anatomía del xilema secundario con varios atlas de anatomía de la madera (Greguss, 1959; Huber y Rouschal, 1954; Jacquiot, 1955; Jacquiot, Trenard y Dirol, 1973; Schweingruber, 1978, 1990; etc.) y con la colección de maderas actuales carbonizadas del CAAI.

A nivel espacial el análisis antracológico de la Parcela C se ha realizado en base al estudio de diversas estructuras excavadas hasta el momento. A nivel temporal se ha tomado todo como un mismo momento cronocultural, enmarcado en el Cobre Pleno. Hasta el momento contamos con dos fechas de C.14, para el Foso 0 de 4130+40 (Cal. BC 2850,2820,2670) (Beta-190622) y para los niveles de habitación del Corte 5 que sellan dicho foso de 4110+40 (Cal BC 2630) (Beta-190623).

Se ha utilizado el recuento de los fragmentos de carbón, como la base del estudio cuantitativo, a partir del cual se han de inferir los datos paleoecológicos.

La selección de los carbones a estudiar dentro de la muestra antracológica se ha realizado estudiando la mitad de la muestra cuando la cantidad de fragmentos excede de 20, mientras que por debajo de esta cifra se estudian en su totalidad.

La interpretación se ha realizado en base al *espectro antracológico* o lista de taxones determinados en cada estructura, expresados en frecuencias relativas, y la comparación entre ellas. Para una comprensión más global se ha realizado la síntesis de todas las estructuras, expresando los datos en un gráfico de sectores.

RESULTADOS

ESTRUCTURA 26-C.6

La estructura 26 del Corte 6 es una estructura de forma acampanada de 1,09 m. de profundidad y 1,97 m. de diámetro en la zona más ancha (**Fig. 3**), por lo que parece definir un silo o zona de almacenamiento, aunque se encuentra unida a la UEC 36, de 43 cm. de profundidad. Presenta una única unidad sedimentaria con rellenos de gran cantidad de cerámica, sílex, fauna, etc. Desde la boca del silo este se dividió en dos sectores: el norte o A, se excavó en 2002, y el sur o B en el 2003. Como se ha señalado anteriormente, en el apartado de recuperación, el sedimento del sector B se flotó completamente, mientras que el del sector A se flotó una cantidad de 25 l. por UME. El carbón recuperado en uno y otro sector se ha analizado para ver si hay diferencias significativas tanto cuantitativamente como cualitativamente.

Lo primero que hay que resaltar es que el carbón recuperado en uno y otro sector es parecido a pesar de la diferencia de sedimento procesado, siendo en los dos casos no muy numeroso, además de pequeño tamaño (< 1cm) dando un número importante de fragmentos Indeterminables, 7,89 y 15,64%. Salvo en tres muestras del Sector A, en que se ha analizado el total de las fragmentos de carbón por haber menos de 20 fragmentos, en el resto de muestras se ha optado por dividir la muestra en dos y analizar una sistemáticamente.

El muestreo realizado de las distintas muestras ha dado un similar número de fragmentos analizados, mientras que a nivel cualitativo también se observa un similar número de taxones determinados, 7 y 8 respectivamente. El sector A muestra un taxon original (*Monocotiledoneae*), mientras que el B tiene 2 (*Pinus halepensis* y *Quercus faginea*). Estos últimos aunque no definen la asociación vegetal presente en el entorno, si la matizan añadiendo elementos de análisis importantes.

A nivel cuantitativo o por frecuencias de aparición de los distintos taxones, las diferencias son significativas, salvo en el caso del madroño, el lentisco y la *Pistacia* sp. Las mayores diferencias se dan entre la encina/coscoja y el acebuche aunque con resultados inversamente proporcionales entre un sector y otro (**Fig. 4**). Así, el acebuche aparece en el sector A con un porcentaje de 16,4 y en el B lo duplica con el 33,3, mientras que la encina/coscoja en el A tiene 44,7 y en el B la mitad 21,7. Los fresnos también presenta diferencia de porcentaje entorno al 5%. Esta diferencia de porcentajes podríamos considerarla significativa si pudieramos asociarla a espacios funcionales concretos, pues nos podrían indicar áreas de recogida

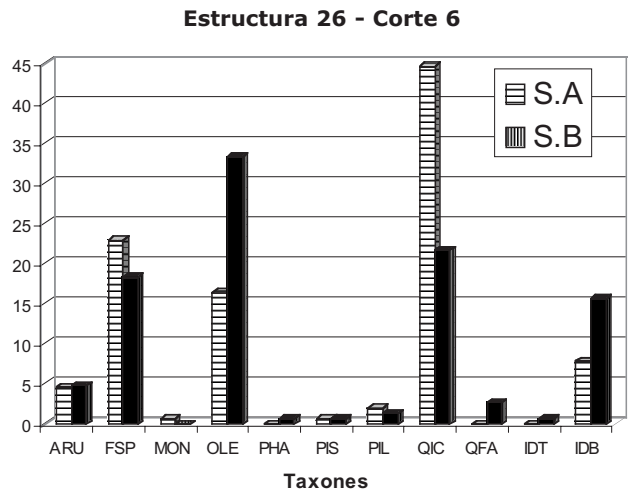


Fig. 4. Comparación de resultados entre el Sector A y B de la E.26-C.6.

de leña o funcionalidades diferentes de cada una de las especies, pero en el relleno sedimentario de la estructura no se han observado diferencias, por lo que estas diferencias debemos pensar que son debidas al azar.

Podemos concluir, por tanto, que no es necesario realizar la flotación de la totalidad del sedimento, aunque en el sector A la flotación de 175l. se muestra un poco insuficiente, sobre todo a nivel cuantitativo, por lo que sería conveniente realizar una flotación de sedimento entre 300 y 400l.

ANÁLISIS DE LAS ESTRUCTURAS

Se ha analizado el carbón procedente de tres estructuras, además de la anteriormente citada E.26 del Corte 6 (**Fig. 2**). Estas son:

Foso 0: Localizado en el sector Sureste de la Parcela C, forma un arco de unos 12 m. de largo. Se excava en el sustrato calizo rocoso. Presenta una anchura variable entre 2 y 3,40 m., una profundidad media de 1 m. y un perfil en U. El relleno estratigráfico de dicho foso está compuesto por capas de sedimentos, cenizas y tierra negra con abundantes carbones, procedente del limpiado y vaciado de niveles de habitación, como así lo atestiguan los numerosos restos recuperados tanto de ecofactos (semillas, fauna, carbón, etc.) como de artefactos, principalmente cerámica. En varios lugares del foso hemos documentado un relleno posterior formado por margas removidas, de color blanco y sin materiales arqueológicos, que supone una fase de amortización del foso. Es decir, el Foso 0 se rellena con margas extraídas, posiblemente al realizar el nuevo foso u otras construcciones cercanas, con lo cual deja de funcionar como tal y queda enterrado y oculto.

En el sector A del Corte 5 se ha documentado un nivel de habitación sobre el Foso 0 (**N. Hab. C.5**). Asociado a este nivel se han documentado varias estructuras, entre las que podemos destacar: un hogar construido con margas de color amarillo que forma un círculo con una sección de media caña. Este hogar fue repetidamente remodelado, habiendose detectado restos de 4 anillos diferentes. Alrededor del hogar se extendía un área con restos de carbón y cenizas, así como una serie de piedras y tortas de cerámica que parecen que servían para depositar los alimentos o vasijas que salían del fuego. También se ha documentado una estructura de forma cuadrangular, formada por cuatro piedras, en su interior no se encontraron ningún tipo de evidencias. No se ha podido determinar aún su funcionalidad. Hay que destacar la gran cantidad de restos cerámicos, faunísticos y de objetos de sílex, principalmente cuchillos, que se han recuperado en toda la superficie.

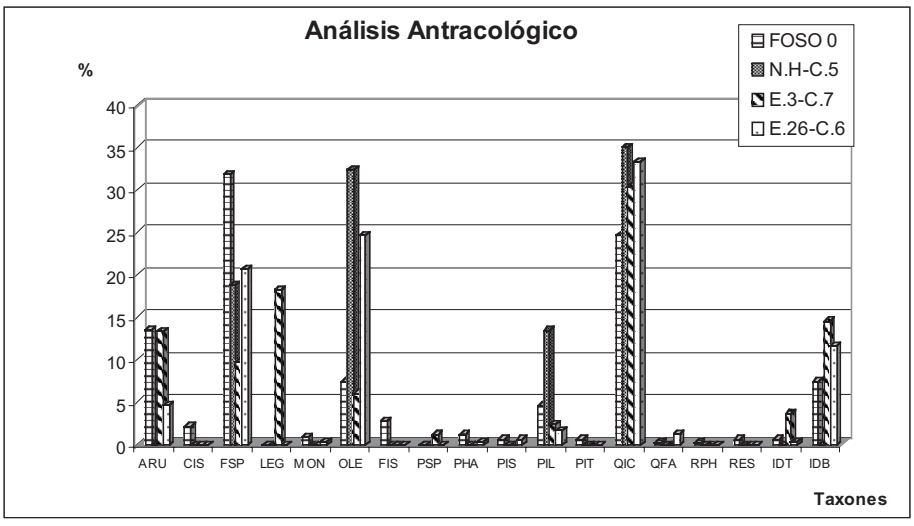


Fig. 5. Distribución de porcentajes de los taxones determinados en las estructuras arqueológicas de la Parcela C de Marroquíes Bajos.

Estructura 3-Corte 7: fosa excavada en la roca, de planta circular, fondo plano y paredes acampanadas. Pudo ser un silo que tuvo un posterior uso como basurero. Se han hallado abundantes restos de fauna y cerámica calcolítica. Destacan en un segundo nivel de relleno los restos de un gran bóvido, que presenta algunos restos en conexión anatómica.

El carbón procede de la recogida manual y de la flotación manual de los sedimentos:

- Foso 0: 753 litros
- N.hab.-C.5: recogida manual
- E.3-C.7: 221 litros
- E.26-C.6: 1883 litros

El análisis antracológico de las cuatro estructuras es dispar respecto al número de carbón analizado, mientras que del Nivel de Habitación del Corte 5 sólo hemos podido analizar 37 fragmentos, de la E.3-C.7 se han analizado 87 fragmentos, del Foso 0 y la E.26-C.6 se han analizado 323 y 299 respectivamente, aunque el porcentaje de Indeterminables es alto en todos los casos por el pequeño tamaño de los carbones recuperados (**Tabla II**; **Fig. 5**), habiendo tenido que hacer un esfuerzo en la determinación de anatómica de los carbones estudiados de este yacimiento.

A nivel cualitativo el número de taxones determinados en cada una de las 4 estructuras analizadas varia en función del número de fragmentos analizados, 4 en el Nivel de habitación y 7 en la E.3-C.7. Sin embargo, entre la E.26-C.6 y el Foso 0 con similar cantidad de fragmentos carbón analizados es significativa la diferencia de taxones: 9 en la primera y 14 en la segunda. Esta diferencia se debe al carácter de los depósitos del Foso 0, donde se han depositado los carbones y cenizas de múltiples fuegos y cabañas, procedentes de varias recogidas de leña por el entorno del asentamiento.

Los taxones que aparecen en todas las estructuras son 4: fresnos, acebuche, lentisco y encina/coscoja, los cuales definen la vegetación del entorno, seguidos por el madroño que aparece en 3 estructuras y con porcentajes significativos. El resto de taxones: jaras, leguminosas, monocotiledóneas, labiérnagos, pinos, pino carrasco, cornicabra, quejigo, *Rhamnus-Phyllirea* y retama aparecen en 1 o 2 estructuras con porcentajes muy pequeños (**Tabla II**; **Fig. 5**).

La distribución porcentual de los cinco taxones más importantes no es homogénea entre las 4 estructuras analizadas, dando datos valiosos sobre una posible utilización diferencial de la vegetación y de zonas de recogida de leña. Así en el Nivel de habitación del Corte 5 los tres de los cuatro taxones determinados: acebuche, encina/coscoja y fresnos son especies arbóreas con maderas duras muy buenas para el mantenimiento de fuegos duraderos, mientras que el lentisco sirve para prender los mismos. Por tanto, está

Tabla II. Frecuencias absolutas y relativas de los taxones determinados en las estructuras de la Parcela C de Marroquíes Bajos

MARROQUÍES BAJOS - PARCELA C											
Estructuras/ Taxones		FOSO 0		N.Hab.-C.5		E.3-C.7		E.26-C.6		TOTAL	
Arbutus unedo (madroño)	ARU	44	13,62	-	-	11	13,42	14	4,68	69	9,31
Cistus sp. (jaras)	CIS	7	2,17	-	-	-	-	-	-	7	0,94
Fraxinus sp. (fresnos)	FSP	103	31,88	7	18,91	8	9,76	62	20,73	180	24,29
Leguminosae (leguminosas arbustivas)	LEG	-	-	-	-	15	18,29	-	-	15	2,02
Monocotiledoneae (Monocotilédoneas)	MON	3	0,93	-	-	-	-	1	0,34	4	0,56
Olea europaea (acebuche)	OLE	24	7,43	12	32,43	5	6,1	74	24,74	115	15,51
*Phillyr*ea sp. (labiérnagos)	FIS	9	2,79	-	-	-	-	-	-	9	1,21
Pinus sp. (pinos)	PSP	-	-	-	-	1	1,22	-	-	1	0,14
Pinus halepensis (pino carrasco)	PHA	4	1,24	-	-	-	-	1	0,34	5	0,67
Pistacia sp.	PIS	2	0,62	-	-	-	-	2	0,68	4	0,56
Pistacia lentiscus (lentisco)	PIL	15	4,65	5	13,51	2	2,44	5	1,67	27	3,64
Pistacia terebinthus (cornicabra)	PIT	2	0,62	-	-	-	-	-	-	2	0,28
Quercus ilex-coccifera (encina/coscoja)	QIC	80	24,76	13	35,13	25	30,48	100	33,44	218	29,41
Quercus faginea(quejigo)	QFA	1	0,31	-	-	-	-	4	1,34	5	0,67
*Rhamnus-Phillyr*ea	RPH	1	0,31	-	-	-	-	-	-	1	0,14
Retama sp. (retama)	RES	2	0,62	-	-	-	-	-	-	2	0,28
Indeterminadas	IDT	2	0,62	-	-	3	3,66	1	0,34	6	0,8
Indeterminables	IDB	24	7,43	-	-	12	14,63	35	11,7	71	9,58
TOTAL CARBONES		**323**	**100**	**37**	**100**	**82**	**100**	**299**	**100**	**741**	**100**
Nº DE TAXONES		**14**		**4**		**7**		**9**		**16**	

composición nos puede señalar las especies elegidas en los hogares domésticos.

En el Foso 0 los taxones determinados y su distribución porcentual señalan una fuerte presencia de fresnos y de un encinar bien desarrollado que presenta especies como madroño, labiérnagos y quejigos que denotan lugares con una importante humedad relativa, junto a lugares más secos donde se desarrollan jaras, acebuches, pino carrasco, lentisco, cornicabra y retama. Como hemos señalado anteriormente, en el Foso 0 se depositaron las cenizas y basuras de numerosos fuegos y cabañas, dando una imagen muy completa de la vegetación del entorno.

En la E.3-C.7 se refleja un encinar con madroños, sin las especies más húmedas como son los quejigos y los labiérnagos. También los fresnos tienen menor representación, en contraposición con la fuerte presencia de leguminosas arbustivas y menor de acebuche, pinos y lentisco. Por tanto, la vegetación determinada es una vegetación rupícola y de zonas abiertas. Indicando posiblemente que nos encontramos en un proceso de desforestación del espacio cercano, pues esta estructura se ubica al exterior del Foso 0.

La E.26-C.6 señala la presencia de un encinar con algo de quejigo pero donde los madroños han disminuido su presencia, aunque los fresnos siguen siendo importantes, indicando un nivel de humedad importante. La vegetación rupícola y más seca está representada por el acebuche y el lentisco y una representación de pino carrasco.

VALORACIÓN PALEOAMBIENTAL Y DE GESTIÓN DEL ENTORNO

A pesar de las limitaciones del estudio, al haber estudiado cuatro estructuras concretas, creemos que se puede hacer una primera valoración paleoambiental y paleoecológica. Hemos representado en la **Fig. 6** los valores medios de cada uno de los taxones con porcentajes por encima del 1%, mientras los comprendidos entre el 0,1 y el 0,99% se han agrupada bajo el epígrafe de Varia.

El conjunto de taxones determinados (**Tabla II**; **Fig. 6**) se pueden agrupar en tres grupos bien diferenciados atendiendo al estrato forestal al que pertenezcan:

- árboles: fresnos, *Pinus* sp., pino carrasco, encina/coscoja, y quejigo. Dentro de este grupo están los dos taxones más importantes: la encina, con un porcentaje entorno al 30%, por lo que podemos decir que define la asociación vegetal predominante, en este caso un encinar, y los fresnos con un 24,28%, que, aunque normalmente se asocian a cursos de agua, pueden vivir en lugares donde el nivel fréatico sea elevado, lo que parece suceder en este caso. Los quejigos están escasamente representados, indicando que se ubicarían en las zonas más umbrófilas. Igualmente el pino carrasco está representado por varios fragmentos, lo que indicaría que las formaciones secundarias de pinos no están muy desarrolladas en el entorno del asentamiento.

- arbustos: madroño, acebuche, labiérnagos, lentisco, cornicabra y leguminosas entre las que podemos distinguir la retama, especies todas ellas que pertenecen al sotobosque de un encinar termófilo. Destaca la importante presencia del acebuche con un 15,51% y del lentisco con un 3,64%, resaltan el carácter termófilo, ya reseñado, de esta formación, . La significativa presencia del madroño, con un 9,31%, indica el desarrollo de las formaciones arbustivas, primera etapa de la degradación tras la tala del encinar, mientras que las leguminosas nos hablarían de un paisaje más abierto.

- matorral fruticoso: compuesto solamente por un pequeño porcentaje de jaras. Lo que nos indicaría que las zonas abiertas no están muy desarrolladas en estos momentos.

A la vista de estos resultados la imagen de la vegetación durante fines del III milenio a. C. en Jaén es la de un encinar termófilo, donde las primeras talas de las encinas provoca el desarrollo de las especies del sotobosque, como el madroño. Las zonas rupícolas cercanas tendrían una importante presencia de acebuches. Este ambiente boscoso, aunque con zonas más claras, viene avalado por los datos del análisis faunístico (Riquelme, 2005), donde el cerdo y la vaca son las especies más representadas, especies que pastarían y se aprovecharían de los productos del encinar, como son las bellotas. Asimismo, el caballo salvaje, el ciervo, jabalíes y conejos vivirían en zonas de bosque aclarado y la liebre en las zonas más abiertas. Estos

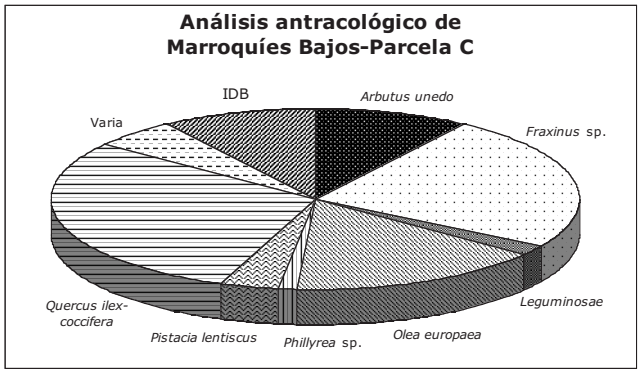


Fig. 6. Representación gráfica del análisis antracológico de la Parcela C de Marroquíes Bajos.

datos nos hablan del desarrollo de una sociedad agrícola aunque, posiblemente, en un estadio inicial de ocupación del territorio, pues aún se conserva en relativo buen estado el bosque de encinas.

A nivel paleoecológico la vegetación podría enmarcarse dentro del piso de vegetación mesomediterráneo en la serie bética basófila de la encina en su faciación termófila, aunque por la importante presencia de los madroños podría enmarcarse dentro del piso de vegetación mesomediterráneo en la serie bética basófila de la encina en su faciación ombro-termófila con madroño. Faciación que ha sido descrita en algunos puntos del Parque Natural de Cazorla, siempre en las vertientes occidentales, abiertas a la influencia térmica que penetra a través del Valle del Guadalquivir, restringiéndose a los horizontes inferior y medio del piso mesomediterráneo, siempre con ombroclima subhúmedo (Valle *et al*, 1989:54). Por tanto, el contraste con la vegetación actual de la zona es evidente, al haber sido descrito la existencia de madroño en el Parque Natural de la Sierra Subbética en una única localidad (Valle, 1993; Muñoz y Domínguez, 1985). Las condiciones ambientales serían similares a las actuales, aunque, el ombroclima podría ser un poco más húmedo: subhúmedo (600-1000 mm) frente al seco actual (350-600 mm).

La vegetación de Marroquíes Bajos en este momento tiene mucho en común con la vegetación determinada en un asentamiento cercano: el Polideportivo de Martos, a unos 20 km. de distancia, aunque anterior en el tiempo (Rodríguez-Ariza, 1996). Este asentamiento, fechado en el Neolítico Final presenta una similar composición florística, aunque los signos de la degradación antrópica sobre la vegetación son más evidentes, al igual que se observa en el análisis antracológico de la Cueva de los Murciélagos de Zuheros, tanto en los niveles neolíticos (Rodríguez-Ariza, 1996), como en los calcolíticos. La fuerte presencia de madroño en Zuheros, Martos y Jaén nos habla de una concordancia de la vegetación en las Sierras Subbéticas.

BIBLIOGRAFÍA

GREGUSS, P. 1959. "*Holzanatomie der europäischen Laubhölzer und Straücher*". Budapest.

HUBER, B. y ROUSCHAL, C. 1954. "*Mikrosphotographischer Atlas Mediterraner Höltzer".* Fritz Haller Verlag, Berlin-Grunewald.

JACQUIOT, C. 1955. "*Atlas d'anatomie des bois des coniféres".* Editions du Centre technique du Bois, Paris.

JACQUIOT, C., TRENARD, Y. y DIROL, D. 1973. "*Atlas d'anatomie des bois des angiospermes".* Editions du Centre technique du Bois, Paris.

MUÑOZ, J.M. y DOMÍNGUEZ, E. 1985. "*Catálogo florístico del sur de la provincia de Córdoba".* Serv. Publ. Univ. Córdoba.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O. 1996. "Análisis antracológicos de yacimientos neolíticos de Andalucía", Actas del I Congreso del Neolítico en la Península Ibérica, Gavà-Bellaterra (27, 28 y 29 de marzo de 1995), *Rubricatum* 1, Vol. 1: 73-83, Gavà.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O, LUNA, M.B., MONTES, E. y VISEDO, A. 2005. "Intervención arqueológica realizada en la Parcela C del sector urbanístico Residencial Programado n1 4 (RP4) de Marroquíes Bajos (Jaén) (Campaña de 2002)", *Anuario Arqueológico de Andalucía 2002,* T.III: 589-598.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O, LUNA, M.B., MONTES, E. y VISEDO, A 2006. "II Campaña de excavación en la Parcela C de Marroquíes Bajos (Jaén)", *Anuario Arqueológico de Andalucía 2003*, II: 311-319, Sevilla.

RIVAS-MARTÍNEZ, S. 1988. "*Memoria del mapa de Series de vegetación de España 1:400.000".* ICONA, Madrid.

SCHWEINGRUBER, F. 1978. "*Mikroskopiche Holzanatomie".* Züricher, AG, Zug.

SCHWEINGRUBER, F. 1990. "A*natomie europäischer Hölzer"*. Bern and Stuttgart.

VALLE, F. dir. 1993. "*Cartografía y evaluación de la vegetación de la vegetación del Parque Natural de la Sierra Subbética"*. Memoria del Convenio de Cooperación entre la Universidad de Granada y la Agencia del Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Granada.

VALLE, F., GÓMEZ, F., MOTA, J.F. y DÍAZ, C. 1989. "*Parque natural de Cazorla, Segura y las Villas. Guía botánico-ecológica".* Editorial Rueda, Madrid.

VALLE, F. ed. 2003. "*Mapa de Series de Vegetación de Andalucía".* Editorial Rueda. Madrid.

ZAFRA, N., HORNOS, F. y CASTRO, M. 1999. "Una macro-aldea en el origen del Modo de vida campesino: Marroquíes Bajos (Jaén). c. 2500-2000 cal. ANE", *Trabajos de Prehistoria* 56.1: 77-102.

ZAFRA, N., HORNOS, F. y CASTRO, M. 2003. "Sucesión y simultaneidad en un gran asentamiento: la cronología de la macro-aldea de Marroquíes Bajos, Jaén. C. 2500-2000 CAL ANE.", *Trabajos de Prehistoria* 60-2: 79-90.

CARACTERIZACIÓN DE MATERIA COLORANTE Y AGENTES DE DETERIORO EN LAS PLACAS GRABADAS PALEOLÍTICAS DEL MOLÍ DEL SALT (VIMBODÍ, CONCA DE BARBERÀ, TARRAGONA)

COLOURING MATERIAL AND DETERIORATION AGENTS OF THE ENGRABED PALAEOLITHIC PLAQUES FROM MOLÍ DEL SALT SITE (VIMBODÍ, CONCA DE BARBERÀ, TARRAGONA)

G. Gómez Merino[1], M. I. Sarró[1], M. García Diez[1,2], M. Vaquero[1] & J. Vallverdú i Poch[1]
1. Àrea de Prehistòria, Universitat Rovira i Virgili. Tarragona.
2. Depto. de Geografía, Prehistoria y Arqueología. Universidad del País Vasco. Vitoria.

RESUMEN

Se presentan las técnicas analíticas empleadas en los procesos previos y durante los tratamientos de limpieza y conservación de dos placas con grabados de estilo paleolítico descubiertas en el yacimiento arqueológico del Molí del Salt (Vimbodí, Conca de Barberà, Tarragona). En el momento de su recuperación las piezas presentaban concreciones y restos de materia colorante en su superficie. Para determinar la naturaleza de las concreciones se recurrió a la microscopía óptica y a análisis no instrumentales con reactivos específicos. Se analizaron las sustancias colorantes por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis elemental (EDS). Se emplearon técnicas de biología molecular (PCR-secuenciación de ADN) para identificar los microorganismos que podían haber intervenido en la formación de las concreciones y los que podrían interferir en el estado de conservación de las piezas. Los resultados revelan que la naturaleza de las concreciones es principalmente calcítica y que la materia colorante se compone de aluminosilicatos con óxidos de hierro. La microbiología pone de manifiesto la presencia de organismos esporulados (*Bacillus, Paenibacillus, Planotetraspora, Streptomyces* y *Thermoactinomyces*), algunos relacionados con la formación de las concreciones (pseudomicelios).

PALABRAS CLAVE: concreción calcítica, ocre, placas grabadas paleolíticas, microorganismos, conservación.

ABSTRACT

In this work is presented the analytical techniques used during the cleaning and conservation processes of two plaques with Palaeolithic engravings discovered at the archaeological site of *Molí del Salt* (*Vimbodí, Conca del Barberá, Tarragona*). After the excavation, the plaques had concretions at all over of their surfaces and remains of colouring material. The nature of concretions was evaluated using an optical microscopy and chemical reagents. The pigments were analysed using scanning electron microscopy (SEM) and elemental microanalysis with energy dispersive spectrometry (EDS). Different molecular biology tools were used (PCR and sequencing) to identify microorganisms that may have intervened in the formation of concretions or in the conservation state of the pieces. The results reveal that the nature of concretions are calcitic. The composition of the colouring material is aluminium-silicate with iron oxides. The microbiological analyses shows the presence of spore-forming microorganisms (*Bacillus, Paenibacillus, Planotetraspora, Streptomyces* and *Thermoactinomyces*), some of them related to the presence of the calcitic concretions.

KEYWORDS: calcitic concretion, ochre, Palaeolithic engraved plaques, microorganism, conservation.

INTRODUCCIÓN

El yacimiento arqueológico del Molí del Salt (Vaquero, 2004) se encuentra situado en el término municipal de Vimbodí (Conca de Barberà, Tarragona), en la margen izquierda del río Milans. El contexto geológico está constituido por formaciones de conglomerados y arcillas del oligoceno. La alternancia de estos materiales y los procesos de erosión diferencial que les afectan originan la

formación de abrigos, como el que habría originalmente en el Molí del Salt. El hallazgo de restos arqueológicos en superficie fue publicado por Salvador Vilaseca (1953), pero no fue hasta la década de los 90 cuando se observó la presencia de una secuencia estratigráfica conservada. Las excavaciones arqueológicas se iniciaron en 1999, a raíz de unas obras de movimiento de tierras que destruyeron una parte del depósito, y continúan en la actualidad. Se han identificado en la secuencia tres conjuntos arqueológicos principales, uno atribuido al Mesolítico de muescas y denticulados (el nivel Sup) y los otros dos correspondientes al Paleolítico Superior final (conjuntos A y B). Los conjuntos A y B, de los que proceden las evidencias de arte mueble, han proporcionado varias fechas C^{14} (AMS) comprendidas entre 10.840±50 y 12.510±100 BP. La industria lítica encontrada en estos dos conjuntos es abundante e incluye una serie de artefactos característicos de los conjuntos del Paleolítico Superior final, con algunas diferencias diacrónicas marcadas por la representación relativa de truncaduras, buriles y raspadores. En lo que respecta al conjunto de fauna el conejo es la especie más representada en todas las unidades arqueológicas, con porcentajes que suelen superar el 90% de los efectivos, aunque también se han documentado restos de ciervo, cabra o jabalí.

En relación a las actuaciones directas de conservación de arte paleolítico cada vez son más los trabajos publicados abordados de forma multidisciplinar, llevando a cabo un estudio pormenorizado de las piezas antes, durante y después de los tratamientos (Brunet et al, 1993; García Mingo, 2001; Douau et al, 2002). El trabajo conjunto entre arqueólogos, geólogos, biólogos, químicos y restauradores permite desarrollar una metodología de limpieza adecuada a las necesidades de las obras atendiendo a la vez a los datos que se esperan obtener de ellas. Estos trabajos ayudan a obtener información sobre el estado de conservación del soporte, los agentes de deterioro y datos muy valiosos para los estudios arqueológicos.

Las actuaciones de conservación y limpieza de las placas halladas en la campaña de excavación del Molí del Salt del año 2003 se llevaron a cabo con esos objetivos. Antes de los tratamientos se extrajeron muestras para conocer el estado de conservación, la naturaleza de las concreciones y la presencia de agentes microbianos que pudieran afectarles. Tras la limpieza se analizaron los pigmentos (Merino et al, 2004). En el presente trabajo se explican los métodos y las técnicas de análisis efectuadas sobre las piezas, se revisan algunos de los resultados efectuados en los trabajos anteriores (García Díez, 2004; Merino et al. 2004; Vaquero et al, 2004) y se aportan datos nuevos.

MATERIALES

LOCALIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Durante la excavaciones realizadas entre 1999 y 2003 se recuperaron cuatro placas de esquisto grauváquico moqueado con grabados y algunas de ellas con pigmentos sobre las superficies (García Díez et al, 2002; García Díez, 2004; Merino et al, 2004). Las placas 3 y 4 aparecieron en el nivel A sup (datado en 10.840±50 y 10.990±50 BP) y son objeto del presente trabajo. Para su descripción se considera que las caras superiores son las que se visualizan en primer lugar durante el proceso de extracción en el yacimiento y las inferiores las que apoyaban sobre el sedimento.

El hallazgo de estas piezas ha incrementado el número de exponentes gráficos muebles figurativos de Cataluña, donde sólo se conocían las dos plaquetas de Sant Gregori de Falset, y de la vertiente mediterránea (García Díez, 2004; Villaverde Bonilla, 2005). Los trabajos de campo realizados durante 2004 y 2005 han proporcionado dos nuevas placas con grabados que actualmente están en proceso de estudio.

PLACA 3

La placa 3 (**Fig. 1**) presenta morfología de tendencia triangular, las caras planas, los bordes redondeados y las medidas máximas son 29,3x 15,5 x 4,3 cm. Contiene dos formas animales de cierva o ciervo, dos zoomorfos indeterminados (probablemente cervinos), un conjunto gráfico de líneas que no componen estructuras tipificables y restos de pigmento rojo (ocre), sobre todo en la cara inferior, con un espesor máximo no superior a 0,5 mm. El pigmento se localiza sobre y en el interior de las líneas de grabado, por lo que su deposición es posterior a la ejecución gráfica. Planteamos como hipótesis que, posteriormente a la grabación, la pieza se utilizó como mortero para procesar ocre.

PLACA 4

La placa 4 (**Fig. 2**) se recuperó en un cuadro adyacente al de la placa 3 en la base de una estructura de hogar al que se le superponía un fuego. La morfología del soporte tiende a triangular, las caras grabadas son planas, los bordes redondeados y sus medidas máximas son 26,8 x 15 x 6,6 cm. Presenta un equino, un posible equino, un zoomorfo indeterminado (suido, bovino o equino), y dos conjuntos gráficos de líneas que no componen estructuras tipificables. Ambas caras presentan coloraciones rojizas que apenas tienen espesor y son menos abundantes que en la placa 3. Además la cara inferior presenta un enrojecimiento que podría asociarse al proceso térmico de la estructura de combustión con la que se relaciona. La pieza fue utilizada en un momento posterior al de realización de los grabados: ambas caras

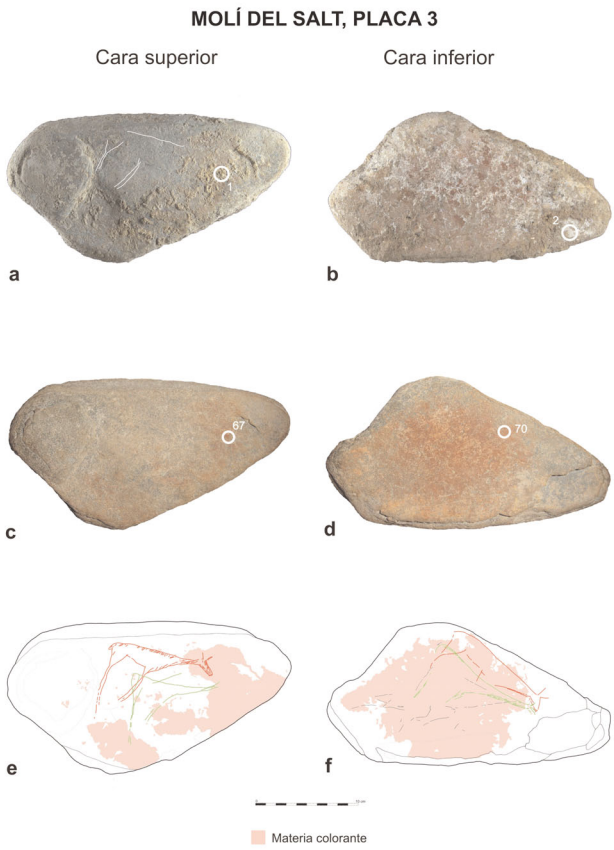


Fig. 1. Placa 3 caras superior e inferior: a y b) Aspecto antes de los tratamientos y ubicación de las muestras; c y d) Aspecto tras los tratamientos y ubicación de las muestras; e y f) Calcos con las zonas con materia colorante.

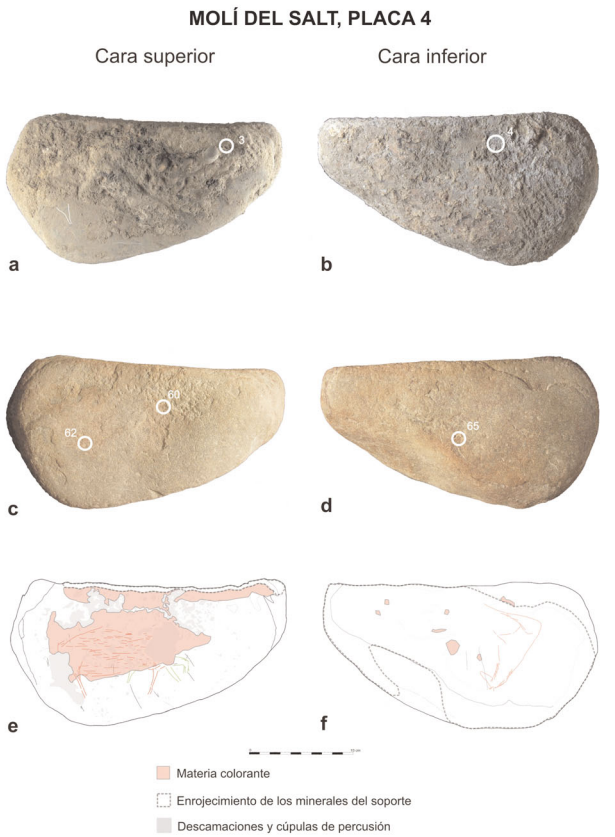


Fig. 2. Placa 4 caras superior e inferior: a y b) Aspecto antes de los tratamientos y ubicación de las muestras; c y d) Aspecto tras los tratamientos y ubicación de las muestras; e y f) Calcos con las zonas con materia colorante, los lugares con enrojecimientos del soporte por alteraciones térmicas y las ubicaciones de las descamaciones y las cúpulas de percusión.

presentan numerosas cúpulas, sobre todo en la cara superior, debidas a un proceso de percusión con un elemento duro. Esto ha provocando que las figuras grabadas no estén completas. La pieza sirvió como yunque o superficie de trabajo y posteriormente se utilizó para la delimitación de una estructura de hogar.

MÉTODOS DE ANÁLISIS

TOMA DE MUESTRAS

La extracción de muestras para el análisis microbiano y las concreciones se realizó antes de iniciar los tratamientos de limpieza. Tras documentar las piezas fotográficamente se extrajeron muestras de la superficie de ambas caras, se numeraron y se mapearon (**Fig. 1** y **2**). Para su obtención y almacenamiento se utilizó material estéril. El procedimiento consistió en levantar las concreciones con un bisturí de cuchillas intercambiables (nº 10 y 15) y pasar un hisopo *PS de cristal estéril* con cierre por la zona recién expuesta. Las concreciones se guardaron en un portamuestras universal.

La toma de muestras de los pigmentos se realizó tras la limpieza de las piezas. El color de los pigmentos no es homogéneo y para tener una referencia de donde extraer muestras significativas se definieron zonas con la misma tonalidad usando la carta de colores Munsell (Munsell Color Company 1994). Las muestras se extrajeron con hisopos de algodón estériles humedecidos en etanol, se cartografiaron y se guardaron en microtubos Eppendorf.

ANÁLISIS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS CONCRECIONES

Las concreciones se determinaron mediante su observación en un microscopio óptico metalográfico Olympus BH-2 conectado a una cámara Olympus SZ-PT y equipado con luz incidente y transmitida. Se hicieron reaccionar las muestras en un portaobjetos con unas gotas de ácido clorhídrico diluido al 10% (R:37%) y se observaron con luz incidente y transmitida. Las descripciones incidentes se realizaron mediante la observación en campo oscuro a diversos aumentos (500, 200 y 100). La observación con luz transmitida se realizó con luz normal y polarizada.

ANÁLISIS DE LAS SUSTANCIAS COLORANTES

Para la caracterización de las sustancias colorantes se procedió a una descripción macroscópi-

ca del color utilizando la carta Munsell y de su distribución en la superficie de las placas. Se observó su disposición sobre el soporte y las líneas de grabado con una lupa binocular Olympus SZ 11 conectada a una cámara Olympus SZ-PT.

Los análisis de la materia colorante se realizaron con microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Se efectuaron en el Servei de Recursos Científics i Tècnics de la Universitat Rovira i Virgili. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6400 acoplado a un microanalizador de rayos X, EXL II System Link Analytical (Oxford) con detector de 133 eV. Para hacer las muestras conductoras se evaporaron previamente con carbono. Se trabajó a una distancia de 15 mm, con una tensión de aceleración de 15kV y una intensidad de corriente de 6 x 10^{-9} A.

ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO

Cultivo y aislamiento de colonias

Las muestras para los análisis microbiológicos se extrajeron con hisopos (apartado 3.1) (**Fig. 1** y **2**). Los hisopos se emplearon para hacer siembras en diferentes medios de cultivo con el fin de aislar el mayor número de colonias diferentes. Se empleó agar nutritivo (OXOID CM3), medio oligotrófico (R2A DTM215-Microkit) y agar STC (Starch Casein). Todas las placas se incubaron en condiciones aerobias a 30ºC durante 48 horas. En total se aislaron 36 colonias, de las que se seleccionaron 17 diferentes para su análisis por biología molecular. De ellas se identificaron 9 colonias distintas.

Amplificación por PCR de fragmentos del 16S ADNr

Una vez crecidas y aisladas las diferentes colonias de microorganismos en medio sólido (cultivos de 24 horas), se procedió a la extracción del ADN por congelación-descongelación (-20ºC / 60ºC / vortex 10 segundos) repitiendo los ciclos en tres ocasiones. Al terminar los ciclos de congelación-descongelación se procedió a centrifugar a 3000 rpm durante 10 minutos la muestra, obteniendo finalmente como ADN molde el sobrenadante del centrifugado y descartando el precipitado.

Todas las PCR realizadas durante el estudio se llevaron a cabo en un termociclador GeneAmp PCR System 2400 (Perkin Elmer). Fragmentos correspondientes a distintas posiciones de la secuencia del gen 16S ADNr de *Escherichia coli* se amplificaron empleando los cebadores 5F (5'-TGG AGA TTT GAT CCT GGC TCA G-3') y 531R (5'-TAC CGC GGC TGC TGG CAC-3') según la rampa de temperaturas descrita por Muyzer et al. (1993). Las reacciones se realizaron en un volumen final de 25 µL, conteniendo la mezcla de PCR 5 µL de ADN (concentración: 10-30 µg·mL^{-1}), 12,5 µL del PCR Master kit (1,5 mM $MgCl^2$; 50 mM KCl; 10 mM Tris-HCl; 1,25 U ADN Taq-polimerasa; 0,2 mM dNTPs; Roche Diagnostics), 25 pmoles de cada cebador y 0,4 mM de $MgCl^2$. Tras el desarrollo de la PCR se comprobó la amplificación de los fragmentos mediante electroforesis de 5 µL del producto de PCR en gel de agarosa (1% p/v) en tapón 1X TBE (0,09 Tris-borato, 0,002 M EDTA) con bromuro de etidio (0,5 µg·mL^{-1}).

Secuenciación de fragmentos del 16S ADNr

20 µL del ADN de las muestras amplificadas se purificaron empleando filtros de centrífuga Microcon® YM-100 (Milipore). 3 µL del ADN purificado se utilizaron como ADN molde en la PCR de secuenciación. Para ello se usaron los cebadores 5F y 531R con el kit BigDye® Terminator v.1.1 y la rampa de temperaturas para la PCR descrita por el fabricante. La secuenciación de las bandas que tuvieron amplificación por PCR positiva se realizó en un secuenciador automático ABI-PRISM 310 (Applied Biosystems), que permite hacer una lectura de los nucleótidos marcados incorporados durante la PCR con BigDye® Terminator v1.1 *Cycle Sequencing Kit*. Así se puede conocer la secuencia exacta del fragmento amplificado y compararla con las bases de datos del NCBI (*National Center of Biotechnology Information*, www.ncbi.nlm.nih.gov) y del EMBL (*European Molecular Biology Laboratory*, www.embl.org). Los alineamientos de las secuencias se realizaron según describe Sarró et al. (e. p.).

RESULTADOS

OBSERVACIONES GENERALES

Antes de las intervenciones de limpieza las placas presentaban concreciones prácticamente en toda la superficie y apenas podían observarse los grabados y los pigmentos.

En la cara superior de la placa 3 se podían observar grabados los cuartos traseros y el lomo de un animal; presentaba concreciones calcíticas muy compactas y difíciles de extraer en los laterales y distribuidas heterogéneamente por toda la superficie. En la cara inferior se podían observar abundantes restos de ocre; estaba prácticamente recubierta de concreciones de pseudomicelios y sedimento terroso que aunque estaban compactados eran fáciles de extraer (**Fig. 1**).

En la cara superior de la placa 4 podían verse grabadas dos líneas paralelas que parecían las extremidades posteriores de un animal y coloraciones rojizas; estaba prácticamente recubierta de concreciones calcíticas muy cimentadas que aglutinaban arenas e incluso piedras de diversos diámetros y concreciones terrosas superpuestas; sobre las concreciones había restos de carbones

TABLA I. Resultados de los análisis de las concreciones de la superficies de las placas 3 y 4

Muestra	Plaqueta	Ubicación	Color	Descripción	Reacción HCl
1	3 (D38-47)	cara superior	gris	Microesparita alterada por corrosión periférica	Sí
2	3 (D38-47)	cara inferior	blanca	Microesparita agregada poco alterada y palinofacies	Sí
3	4 (C38-8)	cara superior	gris	Microesparita poco alterada agregada, palinofacies y fragmentos detríticos aportados (cuarzo, agregados criptocristalinos rojos y greses cuarcíticos)	Sólo la microesparita
4	4 (C38-8)	cara inferior	gris	Microesparita	Sí

TABLA II. Caracterización de los colores de las placas 3 y 4 (Munsell Color Charts, 1994)

Plaqueta	Ubicación color	Zona	Matiz (hue)	Brillo (value)	Intensidad (chroma)	Color Munsell
3	cara superior	P31	2,5YR	4	4	Rojo oscuro
3	cara superior	P32	2,5YR	5	4	Rojo suave
3	cara inferior	P33	2,5YR	3	4	Rojo oscuro
			10R	4	4	Rojo suave
3	cara inferior	P34	2,5YR	5	6	Rojo
			2,5YR	6	3	Rojo suave
4	cara superior	P41	2,5YR	5	6	Rojo
			2,5YR	5	4	Rojo suave
4	cara superior y cara inferior	P42	2,5YR	3	4	Rojo oscuro
4	cara inferior	P43	2,5YR	5	6	Rojo
4	cara inferior y lateral inferior	P44	2,5YR	4	3	Rojo oscuro
4	caras inferior y superior, laterales izquierdo y derecho	P45	2,5YR	4	6	Rojo oscuro
			2,5YR	3	6	Rojo oscuro

y raíces. En la cara inferior podían observarse coloraciones rojizas del soporte aunque estaba prácticamente recubierto de concreciones calcíticas, sedimento terroso y pseudomicelios (**Fig. 2**).

LAS CONCRECIONES

Todas las muestras reaccionaron con el ácido (**Tabla I**). Son principalmente calcíticas, muy probablemente de origen biológico (pseudomicelios) y de tipo exolítico (Kahle, 1977).

LA MATERIA COLORANTE

Prácticamente todos los colores descritos con la carta Munsell están dentro de los valores 2,5YR 5/6 y 2,5YR 3/4. Aunque hay variaciones en el brillo y la intensidad todos corresponden a tonalidades del rojo (**Tabla II**)

La placa 3 presenta restos de pigmentos rojos en la cara superior e inferior (**Fig. 1**) . En la cara superior no recubren toda la superficie y se concentran en los laterales inferior y derecho (zonas P31 y P32). En la cara inferior el pigmento es más abundante y presenta gran espesor (zonas P33 y P34). En ambas caras el pigmento está superpuesto al soporte y se han localizado algunos restos en el interior de los grabados.

La placa 4 presenta coloraciones rojizas en la cara superior, inferior y en los laterales debidas a restos de minerales rojizos en la superficie (zona P41 y P42) y a cambios cromáticos de los minerales del soporte (zonas P43, P44 y P45) (**Fig. 2**). En ninguna de las caras se han podido localizar pigmentaciones en el interior de los grabados. Sin embargo, en la cara superior se han localizado restos de mineralizaciones de color rojo (zonas P41 y P42) en el interior de las cúpulas generadas por percusión antrópica. En el lateral superior (zona P45) se han podido observar microfisuras y descamaciones.

Es interesante observar que el valor 2,5YR 3/4 se ha descrito en las zonas pigmentadas de la cara

inferior de la placa 3 (zona P33) y en las caras superior e inferior de la placa 4 (zona P42). El valor 2,5YR 5/6 se ha descrito en las zonas pigmentadas de la cara inferior de la placa 3 (P34) y en la zona superior de la placa 4 (P41), pero también en la zona con alteraciones de los minerales del soporte de la placa 4 (P43). Esto pone de manifiesto que macroscópicamente es difícil distinguir los colores producidos por alteraciones de los minerales del soporte de los restos de pigmentos.

Para saber la composición de los pigmentos se analizaron cinco muestras correspondientes a las caras superior e inferior de las placas 3 y 4 mediante SEM-EDS. Se analizó la composición elemental de los minerales y se observó su distribución (**Tabla III**).

Todas las muestras analizadas presentan los elementos carbono, oxígeno, magnesio, aluminio, sílice, cloro, potasio, calcio y hierro en su composición. Además se han localizado oxígeno y hierro asociados (**Fig. 3**).

Los espectros obtenidos corresponden a aluminosilicatos (Mg, Al, Si, K y Fe) y se han podido localizar partículas con asociaciones de oxígeno y hierro (Fe y O) (Ajoulat et al, 2002). En todas las muestras puede observarse que la curva del elemento carbono está muy marcada. Esto se debe a que las muestras se prepararon con carbón para hacerlas conductoras. Además, las fibras de algodón del hisopo utilizado para la toma de las muestras están compuestas principalmente por carbono y se han localizado en todas las muestras analizadas agregados con calcio que pueden corresponder a restos de las concreciones calcíticas ($CaCO_3$) (Ajoulat et al, 2002).

LOS MICROORGANISMOS

El análisis microbiológico de las plaquetas revela la existencia de una comunidad de microorganismos capaz de formar esporas (**Fig. 4**). Las esporas son estructuras de resistencia que permiten que los microorganismos puedan mantenerse en estado de latencia hasta que las condiciones sean favorables para su desarrollo.

TABLA III. Resultados del microanálisis (EDS) en las muestras de las placas 3 y 4

Plaqueta	Ubicación	Nº muestra	Zona	Matiz (hue)	Brillo (value)	Intensidad (chroma)	Color Munsell	Elementos
3	cara superior	67	P31	2,5YR	4	4	rojo oscuro	C, O, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Fe
3	cara inferior	70	P33	2,5YR	3	4	rojo oscuro	C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Co
4	cara superior	62	P41	2,5YR	5	6	rojo	C, O, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe
4	cara superior	60	P42	2,5YR	3	4	rojo oscuro	C, O, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe
4	cara inferior	65	P42	2,5YR	3	4	rojo oscuro	C, O, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Co

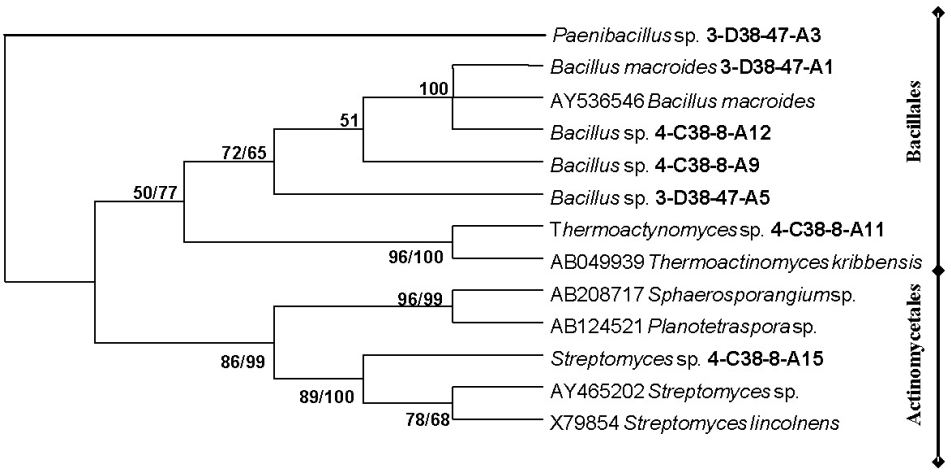


Fig. 4. Relaciones filogenéticas (de una secuencia de un fragmento de 400 pb del 16S ADNr) de los microorganismos aislados e identificados de las placas 3 y 4 del Molí del Salt. Las relaciones evolutivas se han determinado mediante análisis de neighbor-joining y máxima parsimonia aplicando el método Juckes-Cantor con corrección gamma y con 1000 replicaciones. Sólo se han representado los valores de las ramas mayores al 50% (NJ/MP). Los microorganismos identificados con menos de 400 pb no han sido incluidos en el árbol filogenético.

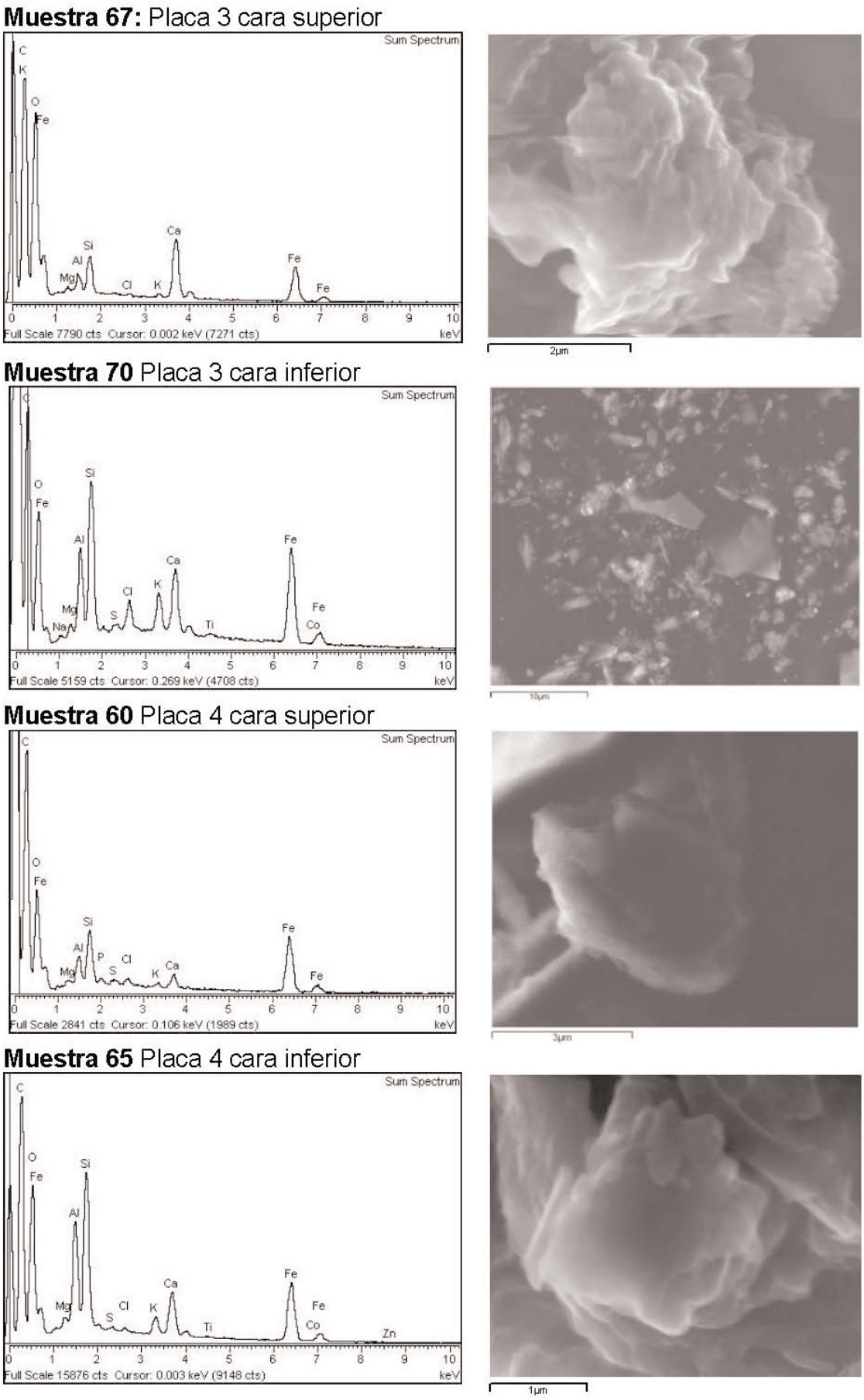


Fig. 3. Espectros elementares e imágenes de asociaciones de oxígeno y hierro de las muestras analizadas de las placas 3 y 4 del Molí del Salt.

Todos los microorganismos, a pesar de haber sido identificados en una de las placas, están presentes en ambas ya que se seleccionaron para su identificación aquellas colonias que eran diferentes y comunes en ambas placas.

Los grupos aislados pertenecen a *Bacillales* y *Actinomycetales* y son típicos organismos de suelo. El género más identificado ha sido *Bacillus* tanto en la placa 3 como en la 4 (placa 3: 3-D38-47-A1, -A2 y -A5; placa 4: 4-C38-8-A9 y -A12). *Paenibacillus* ha sido aislado de la placa 3 (3-D38-47-A3). El grupo de los actinomicetes está representado por los géneros *Planotetraspora* (3-D38-47-A14) y *Streptomyces* (4-C38-8-A15); ambos presentan crecimiento miceliar y han sido aislados de la placa 3 y 4 respectivamente. *Thermoactinomyces* aparece en la placa 4 (4-C38-8-A11) y también posee crecimiento miceliar.

DISCUSIÓN

A partir de los estudios de materias colorantes de pinturas rupestres (Clottes et al, 1990; Menu y Walter, 1996; Menu et al, 1993) se sabe que en el Paleolítico superior los ocres rojos se elaboraban principalmente con minerales y arcillas ricos en óxidos de hierro, hematites (α-Fe_2O_3) o goethita (α-FeOOH) procesada térmicamente (Pomiès et al, 1999). No obstante, es frecuente hallar más minerales en la composición, debido al lugar de captación o a cargas añadidas que producen variaciones en los tonos o mejoran sus propiedades (Clottes et al, 1990; Menu et al, 1993; Clot et al, 1995).

En las placas 3 y 4 se han hallado elementos en todas las muestras analizadas que corresponden a aluminosilicatos que presentan agregados de oxígeno y hierro. Los análisis elementales no permiten definir exactamente la composición de los óxidos de hierro, si son hematites, goethita, etc. A pesar de ello informan que no son pigmentos puros y que están asociados a otras sustancias minerales. Algunos autores asocian estos elementos a ocre compuesto por arcillas ricas en minerales con óxido de hierro (Ajoulat et al, 2002; Garate et al, 2004). Con todo, al ser sustancias naturales en algunos casos es difícil determinar si su presencia tiene un origen antrópico o natural, es decir, restos de materia colorante del procesado o aplicación del ocre, arcillas depositadas de forma natural antes de la realización de los grabados, depositadas durante o posteriormente al enterramiento de las placas, o propias del soporte (bien por su composición original o por alteración). En el caso de ser deposiciones anteriores a los grabados no habría restos en el interior de las líneas. Si las deposiciones se hubiesen producido durante el enterramiento, los demás materiales recuperados en el yacimiento (industria lítica y fauna) deberían presentar pigmentaciones rojizas y por ahora sólo se han hallado restos de pigmentos en las placas grabadas.

La abundancia de ocre en la placa 3 y la presencia de restos de pigmento en las líneas de grabado reafirman la hipótesis de que fue utilizada para procesar ocre. En la cara superior e inferior de la placa 4 se han localizado también restos de minerales con óxido de hierro que presentan el mismo color, textura y composición, pero son menos abundantes. Tras una revisión con la lupa no se han podido hallar restos claros de pigmentos en el interior de las líneas de los grabados (Merino et al, 2004), aunque sí en las cúpulas formadas por percusión, lo que indica que probablemente la materia colorante es posterior a los grabados.

Los cambios de color observados en los minerales del soporte de la placa 4, las alteraciones en forma de microfisuras y las descamaciones se pueden atribuir a su exposición a una fuente de calor. Estos datos se han contrastado con experimentaciones con muestras de esquisto obtenidas cerca del yacimiento. No obstante aún no se ha conseguido reproducir unas condiciones de temperatura que provoquen un color rojo tan intenso.

Los datos aportados en este trabajo son preliminares y deben complementarse con análisis de la composición del soporte y del sedimento (Vallverdú et al, 2004). También se está estudiando la necesidad de aplicar otras técnicas analíticas instrumentales que requieran una cantidad de muestra muy pequeña como la microespectroscopía Raman (García Díez et al, 1997; Rosalie David et al, 2001). También hacer inferencias a partir de la experimentación y el análisis de otras muestras de material colorante halladas en el Molí del Salt, combinando la microscopía electrónica y la difracción de rayos X (García et al, 2001; Wainwright et al, 2002; Soler Mayor, 2003; Chalmin et al, 2004).

La información aportada sirve para demostrar la presencia de sustancias con óxidos de hierro en la superficie de las caras de ambas placas, ya que en un trabajo anterior sólo se había analizado la cara inferior de la placa 3 (Merino et al, 2004). Esto es un factor que determina los protocolos de conservación y limpieza, pues se debieran evitar el uso de productos químicos que pudieran alterar los pigmentos e impedir su estudio. La aplicación de resinas sintéticas (consolidantes o adhesivos) debe ser restringida a los casos en los que sea imprescindible para la conservación de la integridad de la pieza y deben cumplir los requisitos de estabilidad y reversibilidad a largo plazo. En ningún caso se deben realizar limpiezas químicas, con ácidos o bases, para eliminar las concreciones

pues se podrían arrastrar también los pigmentos o cambiar su composición (Merino et al, 2004).

Es bastante común hallar concreciones de carbonato cálcico en toda clase de materiales de procedencia arqueológica (Pearson, 1987), incluyendo el arte rupestre (Guillamet, 2000; García Mingo et al, 2001). Su origen es diverso y se forman por precipitación de soluciones ricas en bicarbonato cálcico (Verrechia, 2002). Los resultados de los análisis de las concreciones permiten relacionarlas con la actividad de microorganismos.

Los análisis de microorganismos revelan la presencia de organismos esporulados de forma predominante. Esto se debe a que la toma de muestras se hace una vez extraída la pieza del yacimiento y posteriormente es llevada al laboratorio, con lo que las condiciones de humedad disminuyen y por ello los organismos más fáciles de detectar por métodos de cultivo son los que tienen formas de resistencia.

Entre los géneros aislados *Bacillus* está relacionado con procesos de biodeterioro de pinturas murales (Heyrman y Swings, 1999) y se ha observado en laboratorio que durante su metabolismo es capaz de producir la reducción de óxido de hierro (González et al, 1999), lo que pone de manifiesto que su presencia y posible desarrollo en condiciones favorables puede producir alteraciones en el ocre que presentan las placas. *Paenibacillus* ha sido aislado de muestras de pintura afectadas por deterioro microbiológico (Heyrman et al, 1999; Gurtner et al, 2000). La presencia de los pseudomicelios observados en la superficie de las placas está relacionada con la aparición de *Thermoactinomyces, Planotetraspora* y *Streptomyces.* Esto se debe a que durante su crecimiento y desarrollo estos microorganismos liberan ácidos orgánicos haciendo que el micelio actúe como centro de nucleación de carbonatos; por otra parte estos compuestos favorecen la quelación de Fe entre otros elementos. Las estructuras pseudomiceliares se observan principalmente en la placa 3 y constituirían el negativo en forma de concreción que ha dejado el desarrollo de los microorganismos. Así mismo y por acción de los ácidos orgánicos y el crecimiento miceliar se puede producir la disgregación a nivel superficial del soporte, favoreciendo la separación estructural del esquisto en hojas, láminas o fragmentos pequeños e interviniendo en procesos de desprendimiento del pigmento de las placas. La presencia de *Thermoactinomyces* en relación con la plaqueta 4 es muy interesante desde el punto de vista microbiológico y podría estar relacionada con la asociación de esta placa al hogar, lo que explica la presencia de este organismo típicamente termófilo que tiene óptimos de crecimiento a temperaturas de 60ºC y se ha aislado en pilas de formación de compost vegetal.

CONCLUSIONES

La conjunción de técnicas para el estudio previo al proceso de conservación y limpieza constituye una herramienta de investigación valiosa que aporta una visión de conjunto de la pieza a conservar. El análisis pormenorizado ayuda a una intervención adecuada que evita la pérdida de información, permite desarrollar una metodología de limpieza, aplicable a las placas halladas posteriormente, obteniendo una mejor documentación y extracción de muestras.

El estudio de las placas del Molí del Salt ha dado información sobre la naturaleza de las concreciones y la existencia o no de ocre en su superficie. Asimismo, el análisis de los microorganismos aporta información sobre el origen biológico de las concreciones y alerta de la necesidad de controlar las condiciones medioambientales para la conservación de las piezas. Llama la atención la correlación de un microorganismo termófilo con una placa que ha formado parte de un hogar y ha estado sometida a temperaturas elevadas. Este hecho abre además una vía de investigación que debe ser explorada.

AGRADECIMIENTOS

A Mercè Moncusí y a Arantxa Vilalta del Servei de Recursos Científics i Tècnics de la Universitat Rovira i Virgili por su atención y asesoramiento. A Andreu Ollé y Gerard Campeny por las fotografías de las piezas. A Carlos Lorenzo por su ayuda y sugerencias. Los trabajos arqueológicos en el Molí del Salt se realizan gracias al apoyo económico del Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya, del Consell Comarcal de la Conca de Barberà y del Ajuntament de Vimbodí.

BIBLIOGRAFÍA

AJOULAT, N., CHALMIN, E., GENESTE, J.M., MENU, M. 2002. "Lascaux: les pigments noirs de la Scène du puits", pp. 5-14 en L'art Avant l'Histoire. La conservations de l'art préhistorique. Ed. 10es journées d'etudes de la Section française de l'institute international de conservation, Paris.

BRUNET, J., GUILLAMET, E., PLASSARD, J., VIDAL, P.M. 1993. «Elimination de surcharges des tracés préhistoriques: quelques exemples de la grotte du Cro-de-Granville à Rouffignac (France)». Actes du 10th triennial meeting ICOM, 837-841, Washington.

CHALMIN, E., MENU, M., Pomiès, M.P., VIGNAUD, C., AJOULAT, N., GENESTE, J.M. 2004. «Les blasons de Lascaux». L'Anthropologie 108, 571-592.

CLOT, A., MENU, M., WALTER, P. 1995. «Manières de peindre des mains à Gargas et Tibirian (Hautes-Pyrénées)». L'Anthropologie 99, 221-235.

CLOTTES, J., MENU, M., WALTER, P. 1990. «La préparation des peintures magdaléninnes des cavernes ariégeoises». Bulletin de la Société Préhistorique Française 87, 170-192.

COMPANY, M.C. 1994. Munsell Soil Color Charts. Macbeth, Newburgh (New York).

DOUAU, F., LEOPOLD-KERYMEL, J., TYMULA, S., MEYOHAS, M.E., CASCIO, A., LEVY, J. 2002. «Conservation et restauration de l'art mobilier Paléolithique», pp. 242-252 en *L'art Avant l'Histoire. La conservations de l'art préhistorique*. Ed. 10es journées d'etudes de la Section française de l'institute international de conservation, Paris.

GARATE, D., LAVAL, É., MENU, M. 2004. «Étude de la matière colorante de la grotte d'Arenaza (Galdames, Pays Basque, Espagne)». L'Anthropologie 108, 251-289.

GARCÍA DÍEZ, M., ROSSELL, J., VALLVERDÚ POCH, J., VERGÉS, J.M. 1997. «La plaqueta pintada del yacimiento Epipaleolítico de Picamoixons (Alt Camp, Tarragona): aproximación al estudio de la cadena operativa». Pyrenae 28, 25-40.

GARCÍA DÍEZ, M. 2001. «Estudio de la materia colorante del "Friso de las Pinturas"», pp. 233-241 en *La cueva de El Pendo. Actuaciones Arqueológicas 1994-2000*. Ed. R. Montes Barquín & J. Sanguino González, Ayuntamiento de Camargo, Santander.

GARCÍA DÍEZ, M., MARTÍN I UXAN, J., GENÉ, J.M., VAQUERO, M. 2002. «La plaqueta gravada del Molí del Salt (Vimbodí, Conca de Barverà) i el grafisme Paleolític/Epipaleolític a Catalunya». Cypsela 14, 159-173.

GARCÍA DÍEZ, M. 2004. «El grafisme moble del Molí del Salt i la figuració moble durant el Tardiglaciar en el vessant mediterrani de la Península Ibèrica», pp. 211-263 en *Els darrers caçadors-recol·lectors de la Conca de Barberà: El jaciment del Molí del Salt (Vimbodí) Excavacions 1999-2003*. Ed. M. Vaquero, Museu-Arxiu de Montblanc i Comarca, Montblanc.

GARCÍA MINGO, M.I., GUILLAMET, E., VIDAL, P. 2001. «El proceso de limpieza y conservación del "Friso de las Pinturas"», pp. 223-231 en *La cueva de El Pendo. Actuaciones Arqueológicas 1994-2000*. Ed. R. Montes Barquín & J. Sanguino González, Ayuntamiento de Camargo, Santander.

GONZÁLEZ, I., LAIZ, I., HERMOSIN, B., CABALLERO, B., INCERTI, C., SAIZ-JIMÉNEZ, C. 1999. «Bacteria isolated from rock art paintings: the case of Atlanterra shelter (south Spain)». Journal of Microbiological Methods 36, 123-127.

GUILLAMET, E. 2000. «Intervencions en conservació i restauració en pintura rupestre". Cota Zero 16, 111-119.

GURTNER, C., HEYRMAN, J., PIÑAR, G., LUBITZ, W., SWINGS, J., RÖLLEKE, S. 2000. «Comparative analyses of the bacterial diversity on two different biodeteriorated wall paintings by DGGE and 16S rDNA sequence analysis». International Biodeterioration and Biodegradation 46, 229-239.

HEYRMAN, J., MERGAERT, R., DENYS, R., SWINGS, J.T. 1999. «The use of fatty acid methyl ester analysis (FAME) for the identification of heterotrophic bacteria present on three mural paintings showing severe damage by microorganisms». FEMS Microbiology Letters 181, 55-62.

HEYRMAN, J., SWINGS, J. 2003. «Description of a novel bacterial species associated with biodeteriorated mural paintings using molecular techniques», pp. 29-34 en *Molecular Biology and Cultural Heritage*. Ed. A.C. Saiz-Jimenez, Lisse, The Netherlands.

MENU, M., WALTER, P. 1996. «Les rythmes de l´art préhistorique». Techne 3, 11-23.

MENU, M., WALTER, P., VIGEARS, D., CLOTTES, J. 1993. «Façons de Peindre au Magdalenien». Bulletin de la Société Préhistorique Française 90, 426-432.

MERINO, G.G., SARRÓ, M.I., VILALTA, J. 2004. «Estat de conservació i tractaments de neteja de les plaquetes gravades 3 i 4», pp. 265-284 en *Els darrers caçadors-recol·lectors de la Conca de Barberà: El jaciment del Molí del Salt (Vimbodí) Excavacions 1999-2003*. Ed. M. Vaquero, Museu-Arxiu de Montblanc i Comarca, Montblanc.

MUYZER, G., WAAL, E.C., UITERLINDEN, A.G. 1993. «Prifiling of complex microbial population denaturing gradient gel electrophoresis analisis of polimerase chain reaction-amplified genescoding for 16S rRNA». Applied Enviromental Microbiology 59, 695-700.

POMIÈS, M.P., BARBAZA, M., MENU, M., VIGNAUD, C. 1999. «Préparation des pigments rouges préhistoriques par cahuffage». L´Anthropologie 103, 4, 503-518.

PEARSON, C. 1987. "Conservation of ceramics, glass and stone", pp. 253-267 en *Conservation of Marine Archaeological Objects*. Ed. C. Pearson, Butterworths, London.

ROSALIE DAVID, A., EDWARDS, H.G.M., FARWELL, W., DE FARIA, D.L.A. 2001. "Raman Spectrometry Analysis of Ancient Egyptian Pigments". Archaeometry 43, 461-473.

SARRÓ, M.I., GARCÍA, A.M., RIVALTA, V.M., MORENO, D.A., ARROYO, I. (en prensa). «Biodeterioration of the Lions Fountain at the Alhambra Palace, Granada (Spain)». Building and Environment.

VALLVERDÚ POCH, J., CARRANCHO, A. 2004. «Estratigrafia del Molí del Salt», pp. 61-68 en *Els darrers caçadors-recol·lectors de la Conca de Barberà: El jaciment del Molí del Salt (Vimbodí) Excavacions 1999-2003*. Ed. M. Vaquero, Museu-Arxiu de Montblanc i Comarca, Montblanc.

VAQUERO, M. (Ed.). 2004. Els darrers caçadors-recol·lectors de la Conca de Barberà: El jaciment del Molí del Salt (Vimbodí) Excavacions 1999-2003. Museu-Arxiu de Montblanc i Comarca, Montblanc.

VERRECHIA, E.P. 2002. «Géodynamique du carbonate de calcium à la surface des continents», pp. 233-258 en *Géologie de la Préhistoire: Méthodes, techniques, aplications*. Ed. J.C. Miskovsky, Association pour

l'étude de l'environnement géologique de la préhistoire, Paris.

VILASECA, S. 1953. Las industrias del sílex tarraconenses. C.S.I.C, Madrid.

VILLAVERDE BONILLA, V. 2005. «Arte mueble paleolítico en el Mediterráneo occidental: contexto y diversidad regional», pp. 67-84 en La materia del lenguaje prehistórico: El arte *mueble paleolítico de Cantabria en su contexto*. Ed. P. Arias Cabal & R. Ontañón Peredo, Instituto Internacional de Investigaciones Prehistóricas de Cantabria, Santander.

WAINWRIGHT, I.N.M., HELWIGH, K., ROLANDI, D.S., ASCHERO, C.A., GRADDIN, C., PODESTÁ, M.M., ONETTO, M., BELELLI, C. 2002. «Identification of pigments from rock paintings in Argentina», pp. 15-24 en *L'art Avant l'Histoire. La conservations de l'art préhistorique*. Ed. 10es Journées d'Etudes de la Section Française de l'Institute International de Conservation, Paris.

UNA VALORACIÓN DE LA PALEOVEGETACIÓN DEL SURESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA DURANTE LA PREHISTORIA RECIENTE A PARTIR DE APLICACIONES ESTADÍSTICAS EN ANTRACOLOGÍA

AN EVALUATION OF THE PALEOVEGETATION OF SOUTH-EASTERN IBERIAN PENINSULA DURING RECENT PREHISTORY BASED IN STATISTICAL APPLICATIONS IN ANTHRACOLOGY

Mª O. Rodríguez-Ariza[1] & J. A. Esquivel[2]
1. Centro Andaluz de Arqueología Ibérica. Universidad de Jaén.
2. Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Granada.

RESUMEN

Los resultados antracológicos de varios yacimientos del Sureste de la Península Ibérica se han sometido al análisis de correspondencias y al análisis cluster. Estos análisis nos definen dos grupos importantes de yacimientos que se corresponden con los Pisos bioclimáticos Termomediterráneo y Mesomediterráneo. Dentro de cada grupo a su vez se definen otros subgrupos que se caracterizan por la presencia o ausencia de ciertos taxones que denotan un medioambiente más árido, coincidiendo en este caso con distintos periodos cronológico-culturales.

Por tanto, la vegetación del Sureste de la Península Ibérica se define como un mosaico de ambientes diferentes que han de ser definidos y correlacionados entre sí para obtener una visión global y una dinámica de su transformación

PALABRAS CLAVE: Antracología, Prehistoria Reciente, Sureste Península Ibérica, Análisis de correspondencias.

ABSTRACT

The analysis of charcoal remains from several archaeologicals sites of the southeastern Iberian Peninsula have been studied by multivariate analysis. The results indicate that there are two importants groups of sites. Theses two main groups are divided by the termomediterranean and mesomediterranean bioclimatic levels. Each main group is composed of several subgroups. These subgroups are characterized for the existence or the lack of arid taxa that belong to different chronological and cultural periods.

Therefore, the vegetation of southeastern of the Iberian Peninsula is defined as a mosaic of different environments that have to be studied and correlated between them in order to obtain a general view.

KEYWORD: Anthracology, Recent Prehistory, Southest Iberian Peninsula, Correspondence analysis.

INTRODUCCIÓN

La utilización de aplicaciones estadísticas dentro del campo de la antracología ha sido utilizado para encontrar diferencias significativas entre la vegetación a nivel estructural dentro de un mismo complejo estructural y entre zonas de un mismo asentamiento, como es el caso de Los Millares (Rodríguez-Ariza y Esquivel, 1989-90; Esquivel *et al,* 1993) y a nivel comarcal y regional entre varios yacimientos (Rodríguez-Ariza, 1995; Rodríguez-Ariza, Esquivel y Valle, 1996; Heinz, 1995; Heinz y Thiébault, 1998). El más empleado ha sido el análisis de correspondencias, que se ha revelado como una herramienta muy eficaz para establecer agrupaciones de yacimientos en función la vegetación determinada en cada uno de ellos.

El sureste peninsular muestra una geografía muy diversa, donde se dan las mayores elevaciones de la Península Ibérica, lo que provoca un mosaico de ambientes diferentes, donde se pueden encontrar diversos ombroclimas, desde el árido al húmedo, cinco de los seis pisos de bioclimáticos determinados para la región mediterránea (desde el Termomediterráneo de las zonas litorales al oromediterráneo de las cumbres de Sierra Nevada) (**Fig. 1**) y multitud de asociacio-

nes vegetales que los botánicos han agrupado en tres provincias corológica: Bética, Murciano-almeriense y Castellano-maestrazgo-manchega. Esta complejidad orográfica y medioambiental hace que yacimientos muy próximos presenten una composición vegetal diferente, que ha de ser interpretada en función de su ubicación biogeográfica y temporal. Por tanto, la correlación simple entre yacimientos de esta región no se puede realizar. Intentamos con la utilización de los análisis estadísticos definir la vegetación de cada comarca y como ha evolucionado en el tiempo.



Fig. 1. Mapa de localización de los yacimientos y pisos de vegetación del Sureste peninsular. (1. Los Millares 2. Campos, 3. Zájara, 4. Santa Bárbara, 5. Cerro de la Virgen, 6. El Malagón. 7. Castellón Alto, 8. Fuente Amarga, 9. Loma de la Balunca, 10. Terrera del Reloj, 11. El Castillejo de Gádor, 12. Fuente Álamo, 13. Las Pilas, 14. Gatas).

LOS YACIMIENTOS ARQUEOLOGICOS Y LA VEGETACION ACTUAL

LOS YACIMIENTOS

Los yacimientos aquí estudiados (**Tabla I**) abarcan un período cronológico que comprende la segunda mitad del III milenio y, prácticamente, todo el II a. C. (2500-1400 a. C), período que en el Sureste viene marcado por el desarrollo sucesivo de dos importantes culturas: la Cultura de Los Millares (2500-1800 a. C.), a la que pertenecen los yacimientos de Los Millares, Campos, Zájara, Santa Bárbara, El Malagón y las dos primeras fases del Cerro de la Virgen (I-II) y la Cultura del Argar, enmarcada dentro del Bronce Pleno (1700-1400) con Castellón Alto, Fuente Amarga, Loma de la Balunca y Terrera del Reloj. Entre ambas se desarrolla el Bronce Antiguo, que con cronologías variables según las zonas, presenta características arqueológicas que podemos considerar preludio de la etapa siguiente. Así, en los estratos superiores del Cerro de la Virgen (III) se asiste a la aculturización de las poblaciones de la Cultura de Los Millares, que adoptan los rituales y la tipología argárica, aunque todavía conservan la estructura socio-económica precedente.

Estos yacimientos se enmarcan en varias comarcas naturales dentro de Andalucía Oriental (**Fig. 1**):

- la Depresión de Guadix-Baza, que se encuentra al norte de la provincia de Granada y es una de las depresiones que forman el llamado *surco intrabético*, que forma una especie de diagonal interna a la Alta Andalucía, enmarcada entre Sierra Nevada y Sierra de Baza, al sur y SE., y las alineaciones subbéticas al NE.-SO. En ella se sitúan los yacimientos de El Malagón, Cerro de la Virgen, Castellón Alto, Fuente Amarga, Loma de la Balunca y Terrera del Reloj.

- el valle del Andarax, al sur de la provincia de Almería, se encuadra entre la Sierra de Gádor al sur y oeste, Sierra Nevada y Filabres al norte y Sierra Alhamilla al este. Es una zona de sedimentación del néogeno y Cuaternario. En esta zona se sitúa Los Millares donde hemos distinguido entre el poblado, con tres momentos cronológicos (Cobre Antiguo –A-, Pleno –B- y Reciente –C-), y el Fortín 1 (F) que se adscribe al Cobre Pleno.

- la Depresión de Vera, al norte de la provincia de Almería, se desarrolla entre la sierra de los Filabres al sur y la de Las Estancias al norte, abriéndose hacia el este con las desembocaduras de los ríos Almanzora, Antas y Aguas. Aquí se encuentran los yacimientos de Campos, Zájara y Santa Bárbara.

LA VEGETACIÓN ACTUAL

La mayoría de los yacimientos de la Depresión de Baza-Huéscar se sitúan en el piso bioclimático mesomediterráneo superior (**Tabla I**; **Fig. 1**) con un It (Indice de termicidad) de 257 a 210 y un ombroclima semiárido-seco (P 350-400 mm.) (P=precipitaciones) (Rivas-Martínez, 1988); biogeográficamente la zona pertenece al subsector Guadiciano-Baztetano (sector Guadiciano-Bacense, provincia Bética). La serie de vegetación dominante es la del *Rhamno lycioidis-Querceto cocciferae S.* en su faciación bética con *Ephedra fragilis* (Rivas-Martínez, 1987; Valle, 2003).

Actualmente, toda la Depresión de Baza presenta un alto grado de desertización, con una vegetación característica de la última etapa de regresión (Pastizal) de las comunidades mesomediterráneas, con *Stipa tenacissima*, *Lygeum spartum* y *Brachy-*

Tabla I. Yacimientos estudiados con niveles arqueológicos considerados, piso actual de vegetación, cronología y altitud

Piso de vegetación actual	Yacimientos	Unidad Temporal de análisis P. Cultural	Abreviaturas	Fechas C.14	Altura s.n.m.
Termomediterráneo	Los Millares	Poblado-Cobre Antiguo	LMA	2345+85 b.C	240
		Poblado-Cobre Pleno	LMB	2200+85 b.C 2160+110 b.C	
		Fortín 1-Cobre Pleno	LMF	1970+40 b.C 1930+50 b.C	332
		Poblado-Cobre Reciente	LMC		
	Campos	Cobre Pleno	CP	2130+25 b.C. 1965+40 b.C.	110
	Zájara	Cobre Pleno	ZJ		111
	Santa Bárbara	Cobre Pleno	SB		221
Meso-Supramediterráneo	El Malagón	Cobre Pleno	MA	2070+70 b.C. 1950+50 1920+60 b.C.	1.100
Mesomediterráneo	Cerro de la Virgen	I-II Cobre Pleno-Reciente	CVA	1970+70 b.C.	917
		III. Bronce Antiguo	CVB	1785+55 b.C.	
	Castellón Alto	Bronce Pleno-Tardío	CA	1420+100 b.C	900
	Fuente Amarga	Bronce Pleno	FA	1630+100 b.C	860
		Ibérico (S. III-II a.n.e.)			
	Loma de la Balunca	Bronce Pleno	LB		800
	Terrera del Reloj	Bronce Pleno	TR	1540+50 b.C. 1490+50	600

podium ramosum como principales bioindicadores de la asociación anteriormente citada.

El yacimiento de Los Millares y los yacimientos de la Depresión de Vera se sitúan en el piso termomediterráneo (**Tabla I**; **Fig. 1**) que se extiende por las áreas por debajo de 700-800 m de altitud, con un It de 350 470 y un ombroclima árido-semiárido (P 0-350 mm). Pertenecen a la provincia corológica Murciano-Almeriense, sector Almeriense. En los entornos de los yacimientos la serie de vegetación dominante es la termomediterránea murciano-almeriense semiárida-árida del azufaifo (*Ziziphus lotus*) *Zizipheto loti sigmetum.* Comunidad de aspecto intrincado y cerrado, con escasa variabilidad florística (Rivas-Martínez, 1987; Valle, 2003).

EL ANÁLISIS DE CORRESPONDENCIAS

La **Tabla II** presenta unidos los 46 taxones o variables activas (**Tabla III**) y los 14 periodos y asentamientos o individuos activos (**Tabla I**). Las frecuencias relativas de cada una de las variables activas en los 14 asentamientos constituyen nuestra base de datos. Ésta ha sido construida a partir de los análisis antracológicos realizados en los distintos yacimientos (Rodríguez-Ariza, 1992a, 1992b, 1999, 2000a; Rodríguez-Ariza y Esquivel, 1989-90; Rodríguez-Ariza y Vernet, 1991; Rodríguez-Ariza, Valle y Esquivel, 1996)

El análisis de correspondencias (Baxter, 1994) aplicado a la distribución de taxones muestra que los dos primeros factores contienen el 64% de la variación total, y que considerando el factor 3 se engloba hasta el 75.76% de la variación global.

FACTOR 1

El primer factor (**Fig. 2**) determina una dicotomía entre los yacimientos, mostrando en uno de los extremos los yacimientos situados en el piso de vegetación termomediterráneo, en la actual provincia de Almería: Los Millares-Cobre Antiguo (LMA), Los Millares-Cobre Pleno (LMB), Los Millares-Fortín 1 (LMF), Los Millares-Cobre Reciente (LMC), Zájara (ZJ), Campos (CP) y Santa Bárbara (SB), mientras que en el otro se localizan los yacimientos situados en el piso mesomediterráneo, en la provincia de Granada: Terrera del Reloj (TR), Castellón Alto (CA), Loma de la Balunca (LB), Fuente Amarga (FA), Cerro de la Virgen-Bronce Antiguo (CVB), Cerro de la Virgen-Cobre Pleno y Reciente (CVA) y El Malagón (MA). Esta situación determina que las especies vegetales que aparecen en cada yacimiento sean bastante específicas de los mismos y determinen, en primera instancia,

Tabla II. Frecuencias relativas de los taxones determinados en el antracoanálisis de los yacimientos estudiados

SECUENCIA CULTURAL	EDAD DEL COBRE									B.ANT.	EDAD DEL BRONCE			
YACIMIENTOS/ TAXONES	El Malagón	C. Virgen I-II	Los Millares A	Los Millares B	Los Millares F	Los Millares C	Campos	Zájara	Sta. Bárbara	C. Virgen III	Castellón Alto	Fuente Amarga	Loma Balunca	Terrera Reloj
Acer sp.												0,23	0,12	
Juniperus sp.			0,13	0,05	1,52						0,23			0,08
Pinus nigra			0,52	1,26	0,11						1,00	2,87		0,08
Pinus nigra-			1,40	0,75	3,23	0,96					0,14	1,99	0,24	0,59
Pinus sylvestris											0,05			
Quercus faginea	4,49	0,64		3,09	4,86					3,17	0,94	0,23	2,49	0,29
Quercus caducifolios	3,3	0,1								0,1	0,05	1,10		0,08
Arbutus unedo			0,89	0,70	0,08									
Atriplex halimus							0,90	0,23			3,14			
Crataegus sp.		0,05			0,08									
Erica sp.	0,06		1,15	0,37	0,04									
Leguminosae	0,65	3,47	8,17	5,29	10,00	0,96	2,79	0,46		3,62	1,91	7,07	7,24	10,11
Monocotiledoneae				0,05	0,19			0,67			0,65			
Pinus sp.	0,43	0,15	1,02	0,2	0,19		0,12		0,97		0,16	1,77	0,12	0,29
Quercus ilex-	43,73	51,45	1,91	3,05	7,12	1,92	0,44	0,70	8,65	31,61	9,92	19,34	9,97	4,75
Quercus suber	0,38			0,05							0,23		0,12	0,08
Rhamnus sp.		0,32	0,52	0,56	0,32					0,36				
Retama sp.											3,64			
Rosaceae		0,10												
Rosmarinus	0,54	6,29	3,31	2,15	2,58		2,68	1,86	4,80	6,43	3,64	0,67		1,18
Cistus sp.	4,51	1,15	3,19	0,98	3,89		0,67	0,23		2,62	0,14			0,08
Daphne sp.cf.			0,13	0,05	0,19		0,24							
Ephedra sp.		0,20	0,26	0,2	0,11		0,45				0,56			0,16
Pinus halepensis	35,44	24,81	0,26	1,73	7,41	0,48	3,24	4,43	4,80	48,09	53,89	62,16	66,24	63,04
Pinus pinaster				0,05	0,65				0,97					
Rhamnus-Phillyrea		0,10		0,15	0,08		0,12							
Stipa tenacissima											0,24			
Viscum sp.					0,26									
Lycium intricatum			0,13	0,15		0,48								
Nerium oleander														0,08
Olea europaea			28,8	23,5	29,92	60,28	61,70	55,70	35,57					
Phyllirea sp.		0,05	0,26	0,15	0,41		0,23	1,46	1,92		0,05			
Pistacia lentiscus		1,25	4,34	4,87	3,31	1,44	6,04	4,43	9,61	0,9	0,08			
Pistacia terebinthus			5,62	4,36	2,25	3,82	5,37	8,12	0,97					
Pistacia sp.			2,04	0,94	0,65	1,44	3,80	6,20	9,61					
Tetraclinis articulata					0,19									
Alnus glutinosa			0,52	3,37	0,43									0,08
Fraxinus sp.	0,06	0,69	0,38	1,68	0,41			0,70		0,28	0,24		0,24	0,08
Juglans regia		0,05												
Populus sp.	2,27	0,10	15,7	12,7	3,74	1,92	0,34	0,70	0,97		3,43		0,12	1,85
Salix sp.	0,37	0,05	0,26	3,23	2,90	4,30	0,12	0,46	7,69	0,1	0,53	0,67	12,00	0,96
Salix-populus	0,65			0,20	0,19						0,10		0,12	
Sambucus sp.	0,12	0,15	0,13	0,24										
Spartium junceum											0,05			
Tamarix sp.	0,18	3,98	15,0	16,9	11,74	12,91	2,12	7,91	0,97	0,28	12,31		0,12	14,72
Vitis sp.												0,23		
Nº DE TAXONES	16	21	27	33	32	12	19	15	13	12	26	12	13	21

su adscripción a uno u otro conjunto. La ordenación de los yacimientos en cada uno de los grupos a y b es la siguiente:

CP,ZJ,LMC------SB,LMA,LMB,LMF------TR,CA,CVA,CVB,MA,LB,FA

En el primer grupo a se pueden diferenciar dos subgrupos: el primero formado por Campos, Zájara y Los Millares-Cobre Reciente y el segundo por Santa Bárbara y Los Millares durante el Cobre Antiguo y Pleno. La diferenciación entre ellos se establece por la frecuencia de aparición del acebuche, mientras en el primer subgrupo tiene valores superiores al 50%, en el segundo ronda el 30%.

Cada grupo se define por la aparición y/o frecuencias distintas de aparición de cada uno de los taxones:

- El grupo a está fuertemente asociado al acebu-

Tabla III. Nombre científico, vulgar y abreviatura de los taxones determinados y piso de vegetación en el que crecen

PISOS DE VEGETACIÓN	TAXONES	Nombre vulgar	Abreviatura
Oro-Supra-mediterráneo	*Acer sp.*	Arces	ASP
	Juniperus sp.	Enebros	JSP
	Pinus nigra	Pino salgareño	PNI
	Pinus nigra-sylvestris		PNS
	Pinus sylvestris	Pino silvestre	PSY
	Quercus faginea	Quejigo	QFA
	Quercus caducifolios		QHC
Meso-mediterráneo	*Arbutus unedo*	Madroño	ARU
	Atriplex halimus	Salado	ATH
	Crataegus sp.	Majuelos	CRS
	Erica sp.	Brezos	ERS
	Leguminosae	Leguminosas arbustivas	LEG
	Monocotiledoneae	Monocotiledóneas	MON
	Pinus sp.	Pinos	PSP
	Quercus ilex-coccifera	Encina/coscoja	QIC
	Quercus suber	Alcornoque	QSU
	Rhamnus sp.	Espinos	RSP
	Retama sp.	Retama	RES
	Rosaceae	Rosáceas	ROC
	Rosmarinus officinalis	Romero	ROO
Meso-Termo-mediterráneo	*Cistus* sp.	Jaras	CIS
	Daphne sp.cf. *gnidium*	Torvisco	DSP
	Ephedra sp.	Belchos	ESP
	Pinus halepensis	Pino carrasco	PHA
	Pinus pinaster	Pino marítimo	PPI
	Rhamnus-Phillyrea		RPH
	Stipa tenacissima	Esparto	STE
	Viscum sp.	Muérdago	VSP
Termo-mediterráneo	*Lycium intricatum*	Cambroner	LYI
	Nerium oleander	Adelfa	NEO
	Olea europaea	Acebuche/Olivo	OLE
	Phyllirea sp.	Labiérnagos	FIS
	Pistacia lentiscus	Lentisco	PIL
	Pistacia terebinthus	Cornicabra	PIT
	Pistacia sp.		PSP
	Tetraclinis articulata	Tuya	TEA
Vegetación de ribera	*Alnus glutinosa*	Aliso	ALG
	Fraxinus sp.	Fresnos	FSP
	Juglans regia	Nogal	JUR
	Populus sp.	Álamos	POS
	Salix sp.	Sauces	SAS
	Salix-populus		SAP
	Sambucus sp.	Saúcos	SBS
	Spartium junceum	Gayomba	SPJ
	Tamarix sp.	Tarayes	TAS
	Vitis sp.	Vides	VIS

che, lentisco, cornicabra y *Pistacia* sp., que son las especies que más contribuyen a la definción del factor 1, apareciendo o en exclusividad o en gran cantidad en estos yacimientos. En menor medida la cambronera, torviscos y labiérnagos definen este grupo.

- El grupo b se asocia al pino carrasco y la encina/coscoja que aparecen en gran cantidad y en contraste con la escasa o nula frecuencia de aparición en los demás yacimientos, y al alcornoque y quejigo que aparecen casi en exclusividad en este grupo.

FACTOR 2

El segundo factor (**Fig. 2**) lleva a cabo una separación de los yacimientos una vez eliminada la influencia de los taxones más determinantes. Atendiendo a este factor se obtiene un gradiente continuo de asentamientos en la forma:

LMA,LMB,TR,CA-----LMF,LB,FA,-----LMC,ZJ,CVB,CP,CVA,SB,MA

Agrupaciones determinadas por:

- LMA, LMB, TR y CA, que tiene una gran cantidad de taxones (más de 20 en todos los casos) en cantidades apreciables respecto al resto. Destaca la presencia de los tarayes en los cuatro yacimientos con porcentajes en torno al 15%. Los únicos taxones que no aparecen en algún yacimiento del grupo son: nogal, rosáceas, arce y vid.

- LMF, LB y FA tienen cantidades importantes de leguminosas, entre el 7 y el 10%, y encina/coscoja (entre el 7 y el 20%), situándose entre los que tienen mucho y los que tienen menos de esta especie.

- LMC, ZJ, CVB, CP, CVA, SB y MA se agrupan por las ausencias, al ser los yacimientos donde menos taxones se han determinado. Romeros, jaras y sauces aparecen en prácticamente todos los yacimientos de este grupo (salvo en LMC para los dos primeros taxones) aunque en porcentajes no muy grandes entre el 0,1 y 6%.

PLANO 1-2

La conjunción de estos dos factores permite analizar la interacción de ambos (**Fig. 2**), obteniendo un esquema en el que aparecen claramente diferenciados dos conjuntos: los yacimientos más costeros:LMA, LMB, LMF, LMC ZJ, CP y SB, situados en el piso de vegetación Termomediterráneo, en la actual provincia de Almería, frente a los de las zonas del interior situados en el piso mesomediterráneo de vegetación, más concretamente en la Depresión de Baza-Huéscar en la actual provincia de Granada:TR, CA, LB, FA, CVB, CVA y MA. Cada grupo se define por la asociación con un grupo de especies específicas, y solamente los sauces, pinos, jaras, romeros y leguminosas aparecen en los dos grandes conjuntos, conectándolos entre sí.

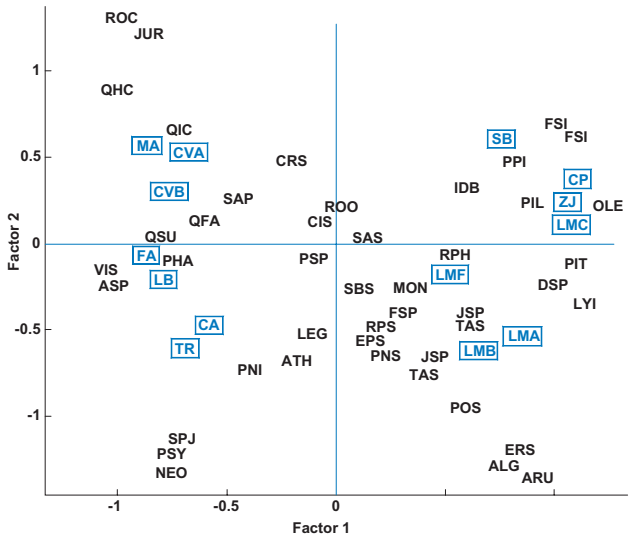


Fig. 2. Análisis de correspondencias. Plano de los factores 1 y 2.

Cada uno de estos conjuntos muestran características distintas entre sí:

1. En el conjunto costero o termomediteráneo los yacimientos forman grupos que, en general, no muestran conexión entre sí. Estos subgrupos son:

- LMA y LMB: este subgrupo engloba los niveles del Cobre Antiguo y Pleno del poblado de Los Millares y en el aparecen especies como los brezos y el madroño que se desarrollan sobre sustratos silíceos, posiblemente en la cercana Sierra de Gador. Aparece, casi en exclusividad, el aliso, por lo que también está en el Fortín 1 de Los Millares.

- LMF: engloba al Fortín 1 de Los Millares, bastante aislado y sin ninguna característica especial. Se relaciona con el anterior subgrupo, el poblado de Los Millares, debido a que tiene casi los mismos taxones aunque en menos frecuencia, salvo la encina/coscoja, lo que denota la situación más elevada del Fortín 1 y la probable existencia de una vegetación mesomediterránea cerca del él en este momento. Tanto este subgrupo como el anterior destacan por haberse determinado una gran cantidad de taxones, entorno a la treintena.

- LMC, ZJ y CP: formado por dos yacimientos situados en la Cuenca del Almanzora, Zájara y Campos, muy próximos entre sí y los niveles del Cobre Reciente de Los Millares. Están fuertemente asociados a las especies más características del piso termoditerráneo, como son el acebuche y el lentisco, también aparece en cantidades significativas la cornicabra. Se alejan de los anteriores subgrupos por tener frecuencias bajas donde Los Millares las tienen altas, y viceversa.

- SB: Santa Bárbara situado en una zona más interior de la Cuenca del Almanzora, se caracteriza porque el pino marítimo, la *Pistacia* y los labiérnagos tienen en este yacimiento bastante mayor frecuencia de aparición que en el resto. Además aparece bastante aislado del resto debido a que contiene en cantidades apreciables, además de las citadas, aquellas especies que aparecen en casi todos los yacimientos costeros, como son el pino carrasco, acebuche, lentisco, encina/coscoja, romero y sauces. Hay que destacar que tanto las fecuencias de la encina/coscoja como del pino carrasco son las más altas de los yacimientos del grupo 1 o costero, taxones muy abundantes en el otro conjunto de yacimientos, lo que se puede interpretar como durante el Cobre Pleno la vegetación del entorno era de tipo termo-mesomediterráneo.

2. En el grupo interior o mesomediterráneo los grupos están muy bien delimitados y aislados entre sí, caracterizadonse su adscripción a este gran grupo por la ausencia de los taxones que aparecen en el grupo 1 y la presencia de los taxones que están ausentes en dicho grupo 1:

- TR y CA: tanto Terrera del Reloj como Castellón Alto destacan, como dijimos en el factor 2, por presentar gran cantidad de taxones y en frecuencias importantes. Presentan en exclusividad la aparición de los pinos salgareños en este grupo, así como de los salados en Castellón Alto.

- LB y FA: Loma de la Balunca y Fuente Amarga se situan en la misma zona geográfica a unos 5 Km. de distancia uno del otro. Presentan una vegetación característica bien delimitada respecto al grupo anterior, están asociados a especies con distintas características:

- taxones exclusivos de estos yacimientos: arce, vid y alcornoque (este última aparece también en Castellón Alto).

- el quejigo, salvo en el Cobre Pleno de Los Millares, aparece sólo en el gran grupo 2, denotando su carácter meso-supramediterráneo.

- el pino carrasco aparece en todos los yacimientos, pero mientras en los yacimientos del grupo 1 su frecuencia es mínima, casi testimonial, en los yacimientos del grupo 2 su frecuencia de aparición es entre 6 y 60 veces mayor, teniendo su máxima representación en Loma de la Balunca.

- CVB, los niveles del Bronce Antiguo del Cerro de la Virgen aparecen algo aislados del resto de los grupos del grupo 2 debido a que aparecen labiérnagos y lentisco, especies casi exclusivas del grupo 1. La aparición de estas especies significa que las temperaturas durante el Cobre Reciente y Bronce Antiguo eran más suaves que durante el Bronce Pleno, indicando un endurecimiento de las condiciones climáticas durante este periodo. La encina/coscoja presenta valores medios entre los mayores de los niveles del Cobre Pleno de Cerro de la Virgen y el Malagón y los menores del Bronce Pleno del resto de yacimientos, indicando un periodo de transición entre las condiciones medioambientales y de vegetación entre uno y otro periodo.

- CVA y MA, los niveles del cobre Pleno y Reciente del cerro de la Virgen y El Malagón están asociados por la aparición en gran cantidad de encina/coscoja con porcentajes entre el 43 y el 52%. Esta frecuencia denota la existencia de encinares importantes en el entorno de los yacimientos, bosques que van desapariciendo progresivamente por efectos antrópicos y climáticos. Este taxon aparece en todos los yacimientos estudiados, pero en los del grupo 1 aparecen en cantidades muy pequeñas y en los del grupo 2 es bastante abundante, aunque las mayores frecuencias aparecen en los yacimientos más antiguos.

LA DISTRIBUCIÓN DE LA VEGETACIÓN SEGÚN EL ANÁLISIS DE CORRESPONDENCIAS

Una vez analizados los resultados del análisis de correspondencias podemos decir que las distintas agrupaciones de yacimientos se pueden relacionar con distintos parámetros: vegetación, biogeográficos y cronológicos.

Así el factor 1 nos realiza una separación entre dos pisos de vegetación distintos: el termomediterráneo en que se sitúan los yacimientos de Los Millares, Campos, Zájara y Santa Bárbara y el mesomediterráneo en el que se agrupan El Malagón, Cerro de la Virgen, Castellón Alto, Fuente Amarga, Loma de la Balunca y Terrera del Reloj. Esta separación también responde a la pertenencia a distintas provincias corológicas, la primera pertenece a la provincia murciano-almeriense y la segunda a la provincia bética, cada una caracterizada por asociaciones vegetales características.

Dentro de cada uno de estos grupos el factor 2 agrupa a los yacimientos en distintos subgrupos, con una lectura y condicionante distinto en cada uno de ellos. Así en el grupo termomediterráneo se separan claramente los yacimientos de la Depresión de Vera de los del Valle del Andarax, la primera con una vegetación claramente termomediterránea y la segunda donde entran elementos mesófitos que nos hacen pensar en la cercanía del piso mesomediterráneo de vegetación en este momento. De esta división se escapa los niveles del Cobre Reciente de Los Millares que se agrupan con los yacimientos de Vera, indicando posiblemente una degradación de la vegetación entre el Cobre Pleno y Reciente en el sentido de una mayor sequedad por lo que los elementos mesófilos desaparecen a favor de los termófilos.

En el grupo mesomediterráneo hay una clara división entre los yacimientos de la Edad del Cobre y los de la Edad del Bronce, mostrando los yacimientos más antiguos una vegetación dominada por un encinar más o menos abierto con elementos mesofíticos, caso de los quejigos, alcornoques y melojos que denotan una humedad relativa algo mayor que en la actualidad, así como la presencia de especies termófilas, como lentisco y labiérnagos, implican unas temperaturas más cálidas. Estas condiciones medioambientales van progresivamente endureciendose por

efectos antrópicos y medioambientales lo que hace que el encinar de paso a un matorral heliófilo con pino carrasco durante la Edad del Bronce.

ANÁLISIS CLUSTER DE YACIMIENTOS

Los resultados anteriores se han confirmado con la realización de un análisis cluster entre yacimientos, utilizando como medida de similaridad la distancia Chi-cuadrado (los datos corresponden a variables cualitativas medidos en frecuencias) y el algoritmo de agrupación de Ward (Everitt, Landau y Leese, 2001). Este método da resultados (**Fig. 3**) absolutamente homogéneos con los resultados de agrupación proporcionados por el análisis de correspondencias, así se destacan los siguientes grupos:

- ZJ, CP, LMC Y SB
- CVA, CVB Y MA
- LMA, LMB Y LMF
- CA Y TR
- FA Y LB

En un nivel más alto se unen ZJ, CP, LMC y SB con LMA, LMB y LMF, por una parte, y CVA, CVB y MA con CA, TR, FA y LB por otra. Es decir, los mismos grandes grupos, termomediterráneo y mesomediterráneo, y los mismos subgrupos dentro de ellos que señalaba el análisis de correspondencias.

LA VEGETACIÓN DEL SURESTE DURANTE LA PREHISTORIA RECIENTE

La irrupción de la cultura agroganadera en la Península desde el Neolítico cambió de manera intensa y permanente los ecosistemas originarios. En la mayor parte del territorio, el paisaje vegetal primitivo sobre el que se asentó posteriormente el sistema de pastos y cultivos es el llamado bosque mediterráneo esclerófilo, con la encina como especie más característica. Este bosque en condiciones virginales, es denso y abundante en especies de menor tamaño (arbustos, herbáceas y lianas) que suelen denominar el cortejo del encinar. Pero la tala de los árboles del bosque mediterráneo origina diversos paisajes, según sean la intensidad de la deforestación y las condiciones ecológicas de la zona. Se crean así, dentro del mismo ámbito mediterráneo, un complicado mosaico de ambientes, donde las distintas comunidades que se asentaron en ellos desarrollaron soluciones originales adaptadas a cada uno de ellos: desde la cría de ganado vacuno aprovechando los ricos pastos en los claros del bosque caducifolio a la agricultura intensiva de regadío en las llanuras cálidas, pasando por el pastoreo extensivo de ovejas en las zonas más áridas. Pero en todas ellas se mantiene un patrón de explotación básico centrado en el cultivo de cereales y la cría de vacas, cabras, ovejas y cerdos, a pesar de presentar características ecológicas absolutamente dispares.

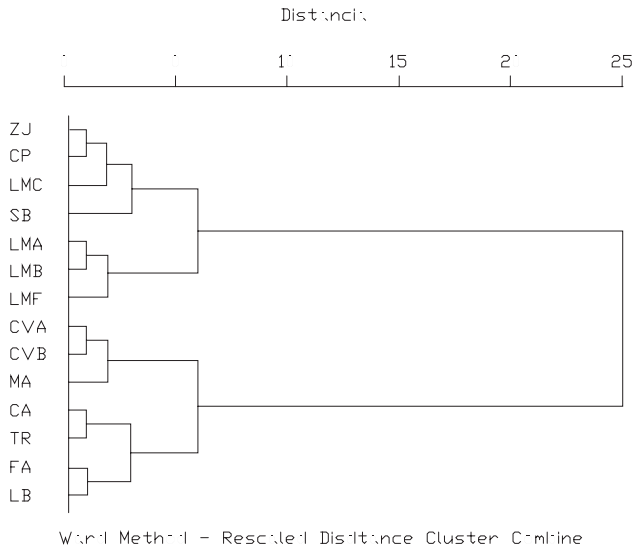


Fig. 3. Análisis Cluster (Método de Ward) de los yacimientos.

En general, en el Mediterráneo Occidental, los primeros desequilibrios ecológicos empiezan a partir del Neolítico medio, aunque en cada zona presentan una dinámica y temporalización diferente. En el momento actual, los diversos estudios han puesto de relieve la existencia de un clima más húmedo que el actual para el Sureste durante el Neolítico y la Edad del Cobre, una vegetación clímax bastante bien conservada durante el Neolítico, siendo a partir de momentos avanzados de la Edad del Cobre cuando se aprecian síntomas de deterioro en ella, para encontrarnos durante las fases argáricas variaciones significativas en la vegetación. Esta evolución está más asociada a la intensificación de las actividades agrícolas y pastoriles que a modificaciones climáticas, aunque éstas no se pueden descartar.

Atendiendo a esa variedad de ambientes, como han puesto de relieve los análisis de correspondencias y cluster aquí presentados y los datos disponibles sobre el paleoambiente de distintas comarcas del Sureste: zonas litorales almerienses, depresiones interiores, zonas montañosas, etc. confirman que en cada una de estas áreas las condiciones medioambientales eran diferentes, aunque posiblemente menos que en la actualidad. Pasemos a resumir las características medioambientales de cada área estudiada, a evaluar el cambio con la actualidad y señalar las condiciones naturales para la producción y su relevancia socioeconómica.

En la Depresión de Vera además de los estudios antracológicos aquí presentados contamos

con los análisis antracológicos de los yacimientos argáricos de Gatas (Gale, 1999) y Fuente Álamo (Schoch y Schweingrüber, 1982; Carrión, 2004). En esta zona, la antracología para Edad del Cobre nos define una vegetación termófila con predominancia de los arbustos de gran talla como los acebuches, el lentisco y la coscoja, junto a un matorral representado por romeros y leguminosas arbustivas y la presencia de dos árboles, aunque también adoptan porte arbustivo, como son el pino carrasco y los tarayes. Por tanto, en principio podríamos pensar que la vegetación predominante es la de tipo maquia o garriga, descrita para las zonas costeras de diversas regiones mediterráneas, lo cual ya contrasta con la vegetación actual (prácticamente inexistente) e incluso con la vegetación potencial de la zona constituida por cornicales y espinales. En la Edad el Bronce hay que señalar la casi desaparición de la ripisilva que constituída en la Edad del Cobre por fresnos, álamos, sauces y tarayes, sólo está representada por estos últimos en la Edad del Bronce junto a una escasa presencia de álamos o sauces en el Argar y Postargar de Gatas. Este fenómeno de desaparición de la ripisilva podría indicar un cambio de los parámetros bioclimáticos tendentes a una menor humedad, el cual provocaría una disminución del caudal de los cursos de agua y, por tanto, de la vegetación asociada.

Podríamos afirmar que el predominio del acebuche en todos los yacimientos de la zona junto con el lentisco puede expresar una formación local termomediterránea de lentiscar, aunque en algunos yacimientos como Santa Bárbara y en el Bronce Pleno de Gatas está representada una vegetación más mesófila, indicando posiblemente que el piso de vegetación mesomediterráneo bajaría hasta las inmediaciones de estos yacimientos. A partir del Bronce Tardío parece asistirse a un cierto cambio en la vegetación, tendente a una mayor aridez, aunque las temperaturas parecen que no sufren variaciones importantes.

En la Cuenca del Andarax, además del análisis antracológico de Los Millares, también contamos con el de El Castillejo de Gador (Rodríguez-Ariza, 2001), con niveles de la Edad del Bronce y medievales. La vegetación durante la Edad del Cobre está dominada por la existencia de acebuches y lentiscos que nos haría pensar en la existencia de matorrales del *Querco lentiscetum*, comunidad típicamente termomediterránea e indicadora de un ombroclima seco. Esta formación vegetal perdura durante el Cobre Antiguo y Pleno, sufriendo una quiebra durante el Cobre Reciente con una importante disminución de la vegetación de ribera y la desaparición de las especies de los matorrales subseriales. Situación que persiste durante la Edad del Bronce.

En la Depresión de Huéscar-Baza no contamos con nuevos análisis, aunque si que es apreciable la evolución de la vegetación desde la Edad del Cobre a la del Bronce, donde una vegetación dominada por un encinar más o menos abierto con elementos mesofíticos y la presencia de especies termófilas que implican unas temperaturas más cálidas, desaparecen y se desarrolla un matorral heliófilo con pino carrasco, denotando unas condiciones medioambientales más frías y secas durante la Edad del Bronce.

Fuera de las zonas aquí estudiadas contamos con otros análisis antracológicos, como el de Peñalosa (Rodríguez-Ariza, 2000b). En el conjunto del poblado destacan los *Quercus*, que con un 85% de los fragmentos determinados dominan el espectro florístico obtenido. La fuerte presencia de *Quercus* que hemos denominado perennifolios y que pueden ser ejemplares híbridos entre la encina y el alcornoque, nos señalaría la coexistencia de estas dos especies, donde el alcornoque podría ocupar las zonas con suelos frescos y profundos y la encina las más pedregosas y áridas. Los resultados de la fauna analizada procedente del asentamiento señalan la presencia de ciervos y corzo que denota un biotopo boscoso en correspondencia con los datos antracológicos, señalando un medio ambiente relativamente húmedo, como también señalan los ácaros determinados en el yacimiento. Estos sugieren la presencia de bosques esclerófilos de encinares y alcornocales, aunque la presencia de abundantes plantas adventicias indican la cercanía de los campos de cultivo y las transformaciones del entorno inmediato.

En estudios polínicos realizados en la vertiente mediterránea de la Península Ibérica por un grupo de la Universidad Autónoma de Barcelona, que han publicado las secuencias holocenas de Roquetas de Mar, Antas y San Rafael (Pantaleón-Cano, Yll y Roure, 1999), sitúan el óptimo holoceno entre los 7000 y los 4500 bp, en el que las formaciones arbustivas se desarrollarían ampliamente en las zonas bajas mientras que formaciones forestales más mesófilas se extenderían en las áreas montañosas interiores. A partir del 4500 bp se establecen una vegetación más estépica como consecuencia de unos condiciones ambientales más áridas. Así, en el diagrama polínico de Roquetas de Mar se refleja un gradual y constante retroceso de los taxones arbóreos, especialmente de *Quercus* caducifolio, *Quercus* perennifolio y *Olea*, dominantes en la base y cuyo descenso es compensado sólo en parte por la notable subida de *Pinus*. Esta situación se repite en otras secuencias polínicas efectuadas en la vertiente mediterránea de la Península ibérica (Pérez, 2001; Carrión, 2003) e incluso en las montañas más interiores como la de Segura (Carrión, 2004).

BIBLIOGRAFÍA

BAXTER, M. 1994. "*Exploratory Multivariate Analysis in Archaeology"*. Edinburgh University Press, Edinburgh.

CARRIÓN, J.S., SÁNCHEZ-GÓMEZ, P., MOTA, J.F., YLL, R. y CHAÍN, C. 2003. "Holocene vegetation dynamics, fire and grazing in the Sierra Gádor, southern Spain", *The Holocene* 13,6: 839-849.

CARRIÓN, J.S., Yll, E.I., Willis, K.J. y SÁNCHEZ, P. 2004. "Holocene forest history of the eastern plateaux in the Segura Mountains (Murcia, southeastern Spain)", *Review of Palaeobotany & Palynology* 132: 219-236.

CARRIÓN, Y. 2004. "Análisis antracológico del yacimiento de Fuente Álamo (Cuevas del Alamanzora, Almería): usos de la madera y paleovegetación", en L. Hernández y M.S. Hernández (eds.): *La Edad del Bronce en Tierras valencianas y zonas limítrofes:*477-486. Villena.

EVERITT, S.B., LANDAU, S. y LEESE. 2001. "*Cluster Analysis"*. Arnold, London.

GALE, R. 1999. "Gatas: Análisis antracológico", en Castro, P.V., Chapman, R.W., Gili, S., Lull, V., Micó, R., Rihuete, C., Risch, R. y Sanahuja, M.E. eds.: *Proyecto Gatas 2. La dinámica arqueológica de la ocupación prehistórica*. Arqueología Monografías. Junta de Andalucía. Sevilla: 292-307.

HEINZ, C. 1996. "Les transformations du paysage végétal pyrénéen au cours de l'Épipalélithique et du Mésolithique", *L'Europe des derniers chasseurs, 5º Colloque international UISPP, 18-23 septembre 1995*, p.115-123.

HEINZ, C. y THIÉBAULT, S. 1998. "Characterization and Palaeoecological significance of archaeological charcoal assemblages during Late and Post-Glacial phases in Southern France", *quaterrnary Research* 50: 56-68.

PÉREZ OBIOL, R. 2001. "Vegetación y cambios climáticos en la vertiente mediterránea de la Península Ibérica e Islas Baleares a partir de análisis polínicos", en F. Gómez y J.F. Mota (eds.): *Vegetación y cambios climáticos*: 107-115. Universidad de Almería.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O. 1992a. "*Las relaciones hombre-vegetación en el Sureste de la Península Ibérica durante las Edades del Cobre y Bronce a partir del análisis antracológico de siete yacimientos arqueológicos"*. Tesis doctoral microfilmada. Universidad de Granada.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O. 1992b. "Human-plant relationships during the Copper and Bronze Ages in the Baza and Guadix Basins (Granada, Spain)". *Bulletin de la Société Botanique de France,* 139, *Actualites botaniques* (2/3/4), pp. 451-464, Paris.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O. 1999. "Antracología", en M.D. Cámalich y D. Martín (Dirs.): *El territorio almeriense desde los inicios de la producción hasta fines de la antigüedad. Un modelo: la Depresión de Vera y Cuenca del Río Almanzora,* Arqueología Monografías, Junta de Andalucía, pp. 272-288. Sevilla.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O. 2000ª. "El paisaje vegetal de la Depresión de Vera durante la Prehistoria Reciente. Una aproximación desde la Antracología", *Trabajos de Prehistoria* 57, n1 1, pp. 145-156, Madrid.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O. 2000b. "El análisis antracológico de Peñalosa", en F. Contreras Cortés (Cood.): *Proyecto Peñalosa. Análisis histórico de las comunidades de la Edad del Bronce del Piedemonte meridional de Sierra Moren y Depresión Linares-Bailén,* Arqueología Monografías, Junta de Andalucía, pp. 257-272. Granada.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O. 2001. "Análisis antracológico de El Castillejo de Gador (Almería)", en B. Gómez, M.A. Respaldiza y M.L. Pardo (Eds.): *III Congreso Nacional de Arqueometría,* pp.173-182, Sevilla.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O. y ESQUIVEL, J.A. 1989-90. "Una aplicación del análisis de correspondencias en el antracoanálisis de Los Millares", *Cuadernos de Prehistoria de la Universidad de Granada,* 14-15, pp. 81-109, Granada.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O. y VERNET, J.L. 1991. "Etude paleoecologique du Gisement Chalcolithique de Los Millares (Santa Fé de Mondujar, Almería). Etude Anthracologique". *British Archaeological Review International Series*, 573, pp.1-16, Oxford.

RODRÍGUEZ-ARIZA, M.O., VALLE, F. y ESQUIVEL, J.A. 1996. "The vegetation from the Guadix-Baza (Granada, Spain) during the Copper and Bronze Ages based on Anthracology", *Arqueologia e calculatori* 7: 537-558, Roma.

RIVAS-MARTÍNEZ, S. 1988. "*Memoria del mapa de Series de vegetación de España 1:400.000".* ICONA, Madrid.

SCHOCH, W. y SCHWEINGRUBER, F.H. 1982. "Holzkohlenalytische ergebnisse aus der bronzezeitlichen siedlung Fuente Alamo. Prov. Almeria. Spanien", *Archäologisches Korrespondenzblatt*, 12: 451-455.

VALLE, F. dir. 1993. "*Cartografía y evaluación de la vegetación de la vegetación del Parque Natural de la Sierra Subbética"*. Memoria del Convenio de Cooperación entre la Universidad de Granada y la Agencia del Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. Granada.

DENDROLOGÍA Y ARQUEOLOGÍA: LAS HUELLAS DEL CLIMA Y DE LA EXPLOTACIÓN HUMANA DE LA MADERA

DENDROLOGY AND ARCHAEOLOGY: HUMAN AND CLIMATIC SIGNS ON TREE-RINGS

Y. Carrión Marco[1]
1. Dpto. Prehistoria y Arqueología. Universitat de València.

RESUMEN

La Dendrología es la ciencia que estudia la morfología de la madera y de los anillos de crecimiento de los vegetales. Éstos reflejan la historia del crecimiento de la planta, de manera que registran cualquier evento de orden climático, mecánico o antrópico que altere este crecimiento. Esta disciplina resulta de gran interés, no sólo para la obtención de series climáticas y medioambientales, sino también para conocer los usos y sistemas de explotación humana de los recursos vegetales.

En este artículo presentamos algunos ejemplos de aplicación del análisis dendrológico al carbón procedente de estructuras constructivas de diversos yacimientos arqueológicos, con el objetivo de discernir los signos climáticos registrados en los anillos de crecimiento, así como los sistemas de explotación humana de la madera, desde su selección en el campo y su tratamiento, hasta los diversos usos a que es destinada.

PALABRAS CLAVE: Dendrología, anillos de crecimiento, madera de construcción, series climáticas, explotación humana.

ABSTRACT

Dendrology studies wood morphology and tree-rings dynamics. These ones reflect the growth history of the plant, as a record of any climatic, mechanic or anthropogenic events, which alters its normal growth rythm. Dendrology is not only focussed on climatic and environmental series, but also on human use and management of the vegetal resources.

In this paper, we present several dendrological studies applied to timber from archaeological sites, in order to know any climatic sign registered on the wood structure, and the patterns of human exploitation.

KEYWORDS: Dendrology, tree-rings, timber, climatic series, human management.

LA FORMACIÓN Y CONSERVACIÓN DEL REGISTRO CARBONIZADO

En el registro arqueológico, la madera se conserva únicamente en condiciones de humedad o aridez extremas o en medios anaeróbicos (Pétrequin, 1997; Bosch, et al. 2000), pero fuera de estos ambientes desaparece si no ha sufrido un proceso previo de carbonización. La aparición de madera fresca en un yacimiento constituye un caso excepcional, sobre todo en ámbito mediterráneo, donde las condiciones ambientales no son propicias para su conservación. En el proceso de carbonización se pueden distinguir cuatro fases sucesivas: la deshidratación, la torrefacción, la pirólisis o carbonización y la cumburación. Durante las dos primeras, la madera pierde el 35% de su peso total, en forma de vapor de agua, de gas carbónico y diversos componentes orgánicos. Si la combustión se detiene en la torrefacción, los frutos y las semillas conservan su morfología externa y por tanto su identificación botánica es posible. La combustión en sentido estricto comprende la pirólisis y la cumburación, que se suceden rápidamente a partir de los 270º C, con la desintegración química de la celulosa y la lignina. Así pues, si en la fase de pirólisis se interrumpe el aporte de oxígeno y la combustión se detiene, se produce la calcinación y la formación de carbones (Bourquin-Mignot et al. 1999: 52; Badal et al. 2003). La madera conserva su estructura interna cuando está torrefactada o carbonizada, de manera que la identificación botánica es posible. En caso de que la temperatura llegue a 700º C, el proceso se completa con la cumburación, que reduce las brasas a cenizas.

La presencia de carbón o madera en un yacimiento es la evidencia directa de la utilización de los recursos vegetales por parte de los grupos humanos con diversos fines. En un yacimiento arqueológico se puede encontrar el carbón (y ocasionalmente la madera) de dos formas: disperso por los estratos, o concentrado en estructuras arqueológicas. Algunos de los mejores registros carbonizados se dan en niveles de incendio en los que se conservan elementos constructivos en madera. Efectivamente, los yacimientos en los que se centra este artículo (**Fig. 1**) tienen en común su destrucción a causa de un incendio que ha preservado grandes cantidades de materiales orgánicos, entre ellos la madera.

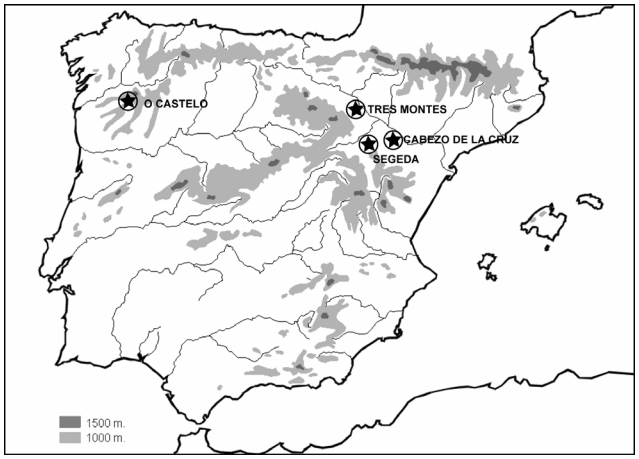


Fig. 1. Mapa de localización de los yacimientos de estudio.

En este trabajo presentamos los resultados, algunos de ellos aún preliminares, del análisis dendrológico realizado en cuatro yacimientos arqueológicos de cronología y localización geográfica diversas: el dolmen de Tres Montes (Campaniforme, en las Bardenas Reales, Navarra), el Cabezo de la Cruz (Edad del Bronce, en, Zaragoza), Segeda (Ibérico, en Mara, Zaragoza) y O Castelo (Romano, en Ourense). Todos ellos tienen en común la evidencia de al menos un fuego que dejó grandes cantidades de materia orgánica carbonizada.

En el Cabezo de la Cruz se han recuperado numeroso postes de madera, la mayor parte de ellos carbonizados, aunque en ocasiones esta carbonización es parcial y afecta únicamente a la parte del poste que ha estado en contacto directo con el fuego. Es el caso de algunos postes de cimentación localizados junto a las paredes de adobes, que por su situación se han preservado sin carbonizar, salvo la parte externa, que muestra las huellas del fuego (**Fig. 2**).

En el dolmen de Tres Montes, se han documentado una serie de postes perimetrales adosados a la pared excavada. Éstos presentan estados de conservación muy diversos: algunos se encuentran muy bien conservados aunque siempre fragmentados, mientras que otros son poco más que una impronta cenicienta en la pared (**Fig. 3**).



Fig. 2. Poste de madera adosado a un muro de adobe de la Casa 2 del Cabezo de la Cruz.

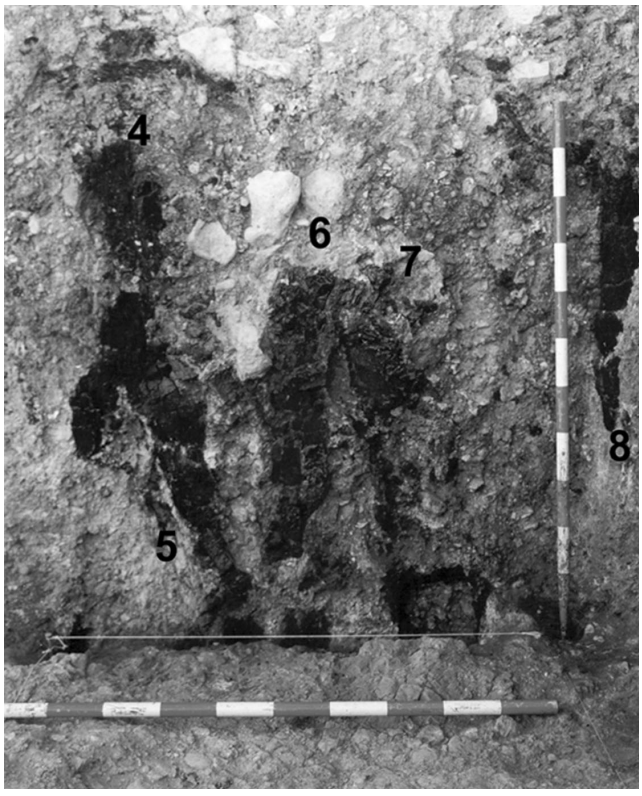
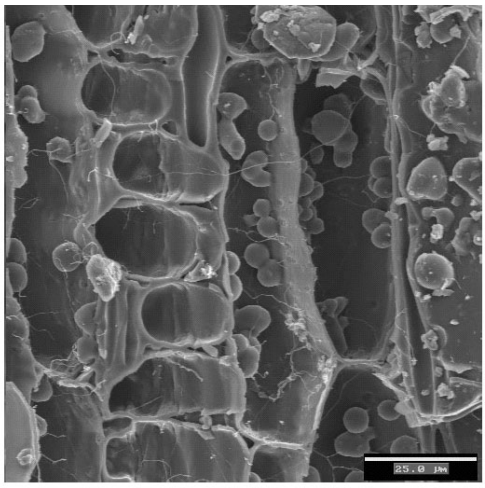
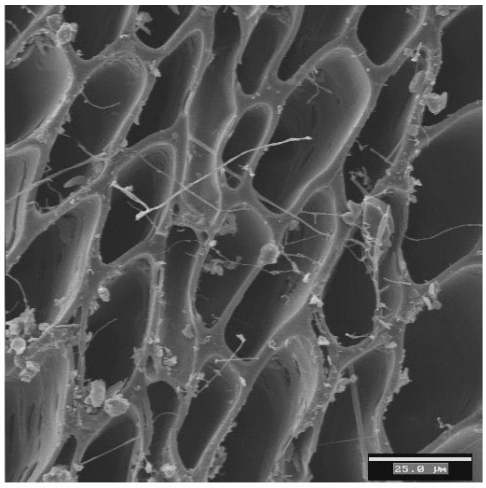


Fig. 3. Estado de los postes perimetrales del dolmen de Tres Montes (foto J. Sesma).

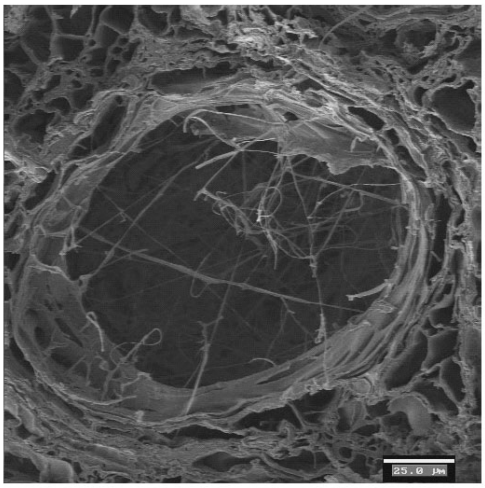
La madera que se conserva sin carbonizar presenta generalmente un avanzado estado de degradación provocada por el ataque continuo de microorganismos xilófagos (hongos, bacterias, carcoma, etc.). Éstos se alimentan de celulosa, lignina y otras sustancias, llegando a desintegrar finalmente la estructura celular vegetal y haciendo a veces difícil su identificación botánica. La



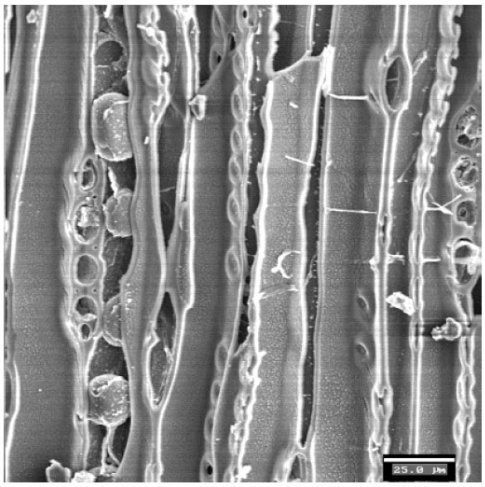
Juniperus sp. Plano longitudinal tangencial. Cabezo de la Cruz.



Pinus halepensis. Plano longitudinal tangencial. Cabezo de la Cruz.



Quercus caducifolio. Plano transversal. Segeda.



Juniperus sp. Plano longitudinal tangencial. Tres Montes.

Fig. 4. Ejemplos del ataque de microorganismos a la madera de construcción.

presencia de hongos de descomposición se observa en la existencia de los filamentos del micelio, cuyo ataque da lugar a células deformadas, con aspecto sinuoso y dentado, zonas lagunares provocadas por la fractura de las células, etc., que dan al carbón una apariencia esquelética y desestructurada (Théry, 2001; Blanchette, 2000). Por otro lado, las galerías de los insectos xilófagos son visibles a pocos aumentos y pueden alcanzar dimensiones considerables. La **figura 4** muestra algunos ejemplos del ataque de microorganismos a la madera de construcción.

MÉTODO DE RECOGIDA Y ANÁLISIS

Como se ha mostrado, incluso en los casos en que los elementos constructivos aparecen totalmente carbonizados, el estado de conservación de todos ellos puede ser dispar. En el yacimiento, es muy importante individualizar cada uno de los elementos constructivos (postes, vigas, troncos) y documentar bien su morfología, posición, relación con otros elementos, etc., ya que durante el proceso de extracción y posterior tratamiento, puede sufrir un deterioro mayor si la conservación no es buena. Una vez en el laboratorio, y tras su determinación botánica, cada individuo es sometido al análisis dendrológico.

La Dendrología se define como la identificación y determinación de los caracteres morfológicos y taxonómicos de las especies leñosas (Kaennel y Schweingruber 1995: 72). Esta disciplina se integra en el marco de la Dendrocronología, cuya principal materia de estudio es la datación de los árboles a partir de sus anillos de crecimiento (Kaennel y Schweingruber 1995: 65). Éstos registran también una información ecológica, climática e histórica que se ha explorado sobre todo en las últimas décadas.

La Dendrología se aplica tanto al estudio de maderas conservadas de época histórica como, sobre todo a partir de los años 90, al estudio de madera o carbón prehistóricos (Bernard 1998; Marguerie 1992, 1995a y b, 1998; Marguerie y Marcoux 2001) con un doble objetivo: la obtención de una información de tipo etnográfico sobre la tala, uso y trabajo de la madera por los grupos humanos, y ecológico, con la reconstrucción de las condiciones ambientales y forestales en las que se desarrollaron los individuos estudiados.

La base del estudio dendrológico de la madera o carbón es la observación de los anillos de crecimiento de las especies vegetales. Cada uno de ellos corresponde a un año de crecimiento de la planta. Existe una relación entre la anchura de los anillos y el crecimiento anual real de la planta. El análisis dendrológico se basa en la idea de que las características fisiológicas de un árbol y su ritmo más o menos regular de crecimiento, pueden verse alterados por la acción de agentes tanto internos como externos (Munaut 1988) es decir, que además de los factores biológicos intrínsecos al propio individuo, éste se encuentra bajo la influencia de otros agentes tales como el clima, el grado de desarrollo forestal de la formación en la que se encuentra, la acción de bacterias e insectos xilófagos o la actividad antrópica, entre otros (Marguerie 1992).

Algunos de los criterios que se analizan en el análisis dendrológico son:

- *La curvatura de los anillos*, que indica si la madera procede de la parte central o exterior del tronco y si se trata de un tronco de gran calibre o una rama (Hunot 2000: 12).

- La presencia de *médula y/o corteza*, que permite conocer el diámetro de la madera, así como la estación de tala de la misma.

- La presencia de *madera de reacción*, producida por el peso de los elementos no perpendiculares al suelo, tales como ramas, troncos inclinados o encorvados, etc. (Kaennel y Schweingruber 1995).

- La presencia de *grietas radiales de contracción* o la *vitrificación de los tejidos* se producen durante el proceso de combustión, y pueden ser indicadoras del estado inicial de la madera recolectada o de las propias condiciones de la combustión (Marguerie 1992; Théry-Parisot 2001).

- La presencia de *galerías de insectos xilófagos* o de *la acción de hongo*s. La discusión más interesante al respecto radica en la posibilidad de conocer el estado de la leña recolectada por los humanos, es decir, si se aprovechaba la leña muerta del bosque. Sin embargo, la experimentación no ha logrado demostrar esta relación, ya que la contaminación de la madera se puede producir en diversas etapas de la vida del árbol, o incluso durante el periodo de almacenamiento de la leña recolectada (Théry-Parisot 2001).

- *Evidencias de trabajo antrópico de la made*ra. Esta materia prima ha sido trabajada por los humanos desde época prehistórica. El perfecto estado de conservación de la madera en algunos yacimientos lacustres (Petréquin 1989, 1997; Petréquin y Petréquin 1989; Bosch *et al*, 2000) ha permitido observar directamente las marcas producidas por actividades de abatimiento de troncos, preparación o acabado de las piezas de madera.

- *La anchura media de los anillos de crecimiento* es un reflejo directo del crecimiento del individuo, y éste puede verse afectado por múltiples factores bióticos y abióticos.

EL MATERIAL DE ESTUDIO: LA MADERA DE CONSTRUCCIÓN

LA SELECCIÓN DE LAS ESPECIES VEGETALES

Del mismo modo que ocurre con la madera utilizada en estructuras arqueológicas cerradas y especializadas, la madera de construcción se encuentra generalmente sometida a un cuidadoso proceso de selección de las especies utilizadas. Por este motivo, estos contextos con madera de construcción no resultan representativos a nivel ecológico, ya que la recolección de la materia prima se encuentra dirigida hacia determinadas especies dependiendo de sus cualidades físicas y mecánicas. El conocimiento de las cualidades de cada tipo de madera, es decir, su densidad, su dureza, su facilidad para ser trabajada, su resistencia a condiciones de intemperie o inmersión, etc., amplían las posibilidades de utilización de este recurso.

La madera ha sido uno de los materiales orgánicos más utilizados para la construcción. Algunos testimonios excepcionales de la Prehistoria muestran ejemplos de la utilización de la madera como base de la construcción de los hábitats, en los que se aprecia un gran dominio de las técnicas constructivas y un perfecto conocimiento de las cualidades físicas y mecánicas de las especies utilizadas; entre estos ejemplos, los yacimientos litorales neolíticos de Clairvaux-les-Lacs y Chalain (Jura) (Pétrequin, 1997), La Marmotta (Fugazzola *et al*. 1999) o La Draga (Bosch *et al*. 2000) constituyen un conjunto de registros formidables.

Una tónica general observada en los yacimientos analizados en este trabajo es la utilización de

un número muy reducido de especies vegetales para la elaboración de los elementos constructivos de mayor tamaño, tipo postes, vigas, tablas, etc.

En Tres Montes, un único taxón fue empleado para la elaboración de los postes, *Juniperus* sp., cuya selección preferente pudo ser el resultado de diversas causas, bien por las propias cualidades de la madera, como por su disponibilidad en el medio inmediato al lugar. La ausencia de otras especies vegetales en el carbón de Tres Montes impide realizar cualquier aproximación a la composición de las formaciones vegetales de la zona. Otros análisis paleobotánicos realizados en la zona señalan que, si bien es cierto que queda reflejado un medio árido y abierto, con escasa vegetación, al menos los pinos están presentes en la zona, junto a otras especies de matorral (Iriarte 1992, 2001). Sin embargo, éstos no fueron utilizados en la construcción del dolmen.

En O Castelo, se han recuperado dos tipos de carbón: fragmentos de gran calibre, procedentes probablemente de la destrucción de elementos de madera de gran tamaño, y ramitas de pequeño calibre. Entre los elementos de gran tamaño se ha identificado un solo taxón, *Quercus* caducifolio –con excepción de una pieza realizada en madera de *Fraxinus*– mientras que entre las ramitas se han identificado *Arbutus unedo, Erica* sp., Leguminosae, *Quercus suber* y *Salix* sp. Se ha constatado el dominio de calibres similares de las ramitas, a partir de especies de porte diferente, arbóreo y arbustivo, lo que corrobora una intencionalidad en la selección del tamaño del material utilizado. Efectivamente, de acuerdo con los datos arqueológicos disponibles para el yacimiento, estas ramitas formaban parte fundamentalmente del revestimiento de las paredes de diversas estructuras de almacenamiento (Álvarez González y López González, 2000). Las ramas eran utilizadas sin ningún tipo de tratamiento, incluso sin descortezar, únicamente eliminando las ramas secundarias, ya que no se han observado evidencias de la existencia de ramificaciones, además de seleccionarse varas rectas, uniformes y poco nudosas.

En el Cabezo de la Cruz los elementos constructivos fueron realizados en las siguientes maderas: *Pinus halepensis* (91,6 % del total), *Quercus* caducifolio, *Quercus* perennifolio, *Salix-Populus* y *Tamarix* sp., mientras que una mayor variedad de especies fueron identificadas en otros contextos arqueológicos.

Del mismo modo, en Segeda se ha recuperado madera carbonizada correspondiente a la plataforma de un "fortín" ibérico y sólo dos taxones se han identificado en esta área del yacimiento, *Pinus nigra-sylvestris* y *Juniperus* sp., aunque se ha documentado una mayor variedad de especies en contextos diferentes del yacimiento, incluyendo otras especies de pino.

En general, parece que la selección de las especies a utilizar como materia prima para la construcción se realiza en base a sus cualidades y al calibre requerido, pero también se prima su disponibilidad y abundancia en el medio. Los pinos han sido frecuentemente identificados de forma dominante en los contextos de madera de construcción en el Mediterráneo (Carrión, 2005; de Pedro y Grau, 1991; de Pedro, 1998; Grau, 1992; Rodríguez Ariza, 1992). Su madera es densa y resistente, y generan fustes rectos y altos, muy adecuados para la elaboración de estructuras sustentantes o de cubiertas. En las zonas atlánticas, este rol lo encabeza el roble, como ocurre en O Castelo.

EL TRABAJO DE LA MADERA

En los yacimientos estudiados se ha identificado frecuentemente madera con claras trazas de trabajo para obtener formas diversas que se adaptaran a su funcionalidad. Expondremos algunos ejemplos claros.

En el Cabezo de la Cruz, se han identificado postes redondos y escuadrados, con bases apuntadas, que constituían la estructura constructiva de las casas (**Fig. 2**). También existen numerosas tablas, cuya función pudo ser muy variada: vigas, bancos, puertas, elementos muebles, etc. La sujeción y tal vez el ensamblaje de piezas se realizaba mediante piezas pequeñas apuntadas, tipo cuñas, halladas frecuentemente dentro de los agujeros de poste con el fin probablemente de calzar el poste (**Fig. 5**). Además se han identificado numerosos fragmentos de madera trabajados en escuadra cuya función nos es desconocida (**Fig. 6**).

En O Castelo también se han encontrado piezas escuadradas, aunque en este yacimiento el grado de fragmentación era mucho mayor, por lo que no podemos interpretar la morfología de las piezas y su funcionalidad. La observación de la dirección de los elementos anatómicos de la madera en relación a los cortes practicados en la misma pone a menudo de manifiesto la intencionalidad de éstos, en oposición a algunos que muestran fragmentación secundaria natural. En el segundo de los casos, la fractura se produce en sentido radial, provocado por la mayor debilidad de la madera a lo largo de los elementos radiales. Pero en otros casos, la existencia de un corte en sentido tangencial, o incluso intermedio entre tangencial y radial evidencia una intervención antrópica en la obtención de la superficie, ya que la madera no tiene tendencia natural a fracturar en este sentido. Los datos arqueológicos señalan

que debía tratarse de piezas tipo tablas para la cobertura de estructuras de almacenamiento, aunque no podemos descartar otras formas.

En otras ocasiones, la madera se utiliza sin trabajar las superficies, y a veces conservan la corteza. Este dato resulta de gran interés para el conocimiento de la estación de tala de la misma. Es el caso de las ramitas de pequeño calibre recuperadas en O Castelo. La **figura 7** representa la posición del anillo, en el leño final o inicial, con respecto a la corteza, según taxones. Las ramas de *Arbutus unedo* han sido recogidas casi en su totalidad durante la estación desfavorable para el desarrollo de la planta. Lo contrario ocurre con *Erica* sp., donde predomina claramente la posición de las cortezas en la madera inicial. En Leguminosae y *Quercus* caducifolio hay un predominio de cortezas en la madera final, aunque la relación está más igualada. La existencia de madera cortada en diferentes épocas del año nos informa de una actividad prolongada en el tiempo, tal vez intencionadamente, para obtener diferente grado de flexibilidad de la madera o tal vez como consecuencia del almacenamiento de la madera, ya que la construcción exige una cierta planificación. Desde la antigüedad, se tenía un perfecto conocimiento de las diferentes cualidades de la madera según fuera ésta cortada en una u otra estación (Vitrubio, 1982).

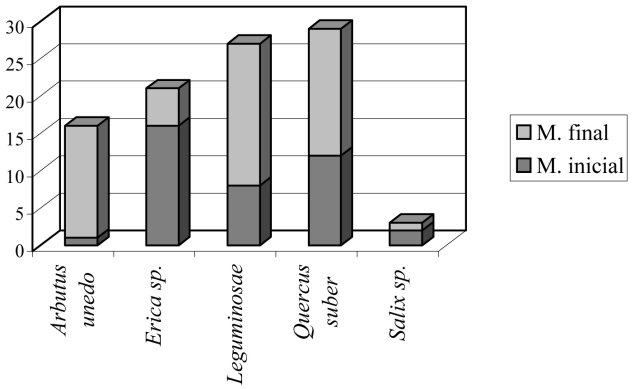


Fig. 7. Estación de tala de las ramitas de O Castelo a partir de la posición de la corteza en el anillo de crecimiento.



Fig. 5. Pieza de madera trabajada en forma de cuña del Cabezo de la Cruz.

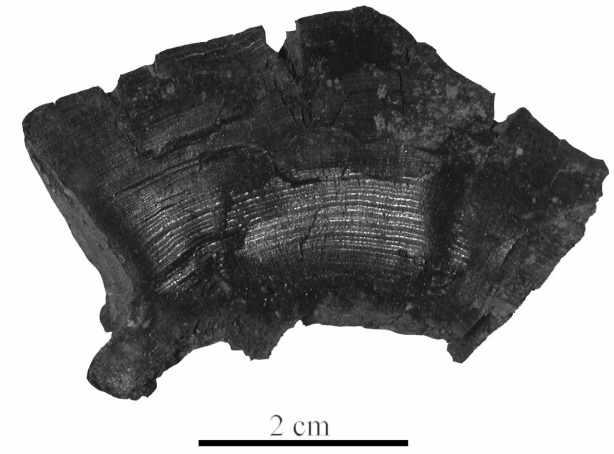


Fig. 6. Pieza de madera trabajada en escuadra del Cabezo de la Cruz.

LA MEDICIÓN DE LOS ANILLOS

La anchura de los anillos de crecimiento es uno de los criterios que puede aportar la información más interesante acerca del medio en el que fue recolectada la madera y de las condiciones climáticas imperantes, así como de los patrones de explotación del bosque. La competencia inter- e intraespecífica dentro de una formación vegetal influye en gran medida en el crecimiento individual. Así, en el seno de una formación densa, donde la competencia por el acceso a los recursos (luz, suelo, agua, etc.) es alta, el crecimiento será más limitado, y generará anillos de crecimiento estrechos. Por el contrario, dentro de una formación abierta donde esta competencia se reduce, los individuos ven aumentada su capacidad de crecimiento en grosor, lo que dará lugar a anillos más anchos. Los factores humanos (explotación intensiva de las formaciones vegetales, tala sistemática de ramas, etc.) también son fundamentales en el ritmo de crecimiento del individuo.

La medición de la anchura de los anillos de crecimiento se realiza sobre un banco de medidas dendrocronológicas, que permite realizar un desplazamiento sobre la superficie de la madera o carbón con precisión de 0,01 mm. En la base de datos queda registrado el número de anillos y la anchura de cada uno de ellos.

A continuación presentamos tres ejemplos de estudios llevados a cabo en los yacimientos de Tres Montes, Cabezo de la Cruz y O Castelo, donde se han realizado mediciones de los anillos

de crecimiento de varias muestras. Queremos destacar sobre todo algunas evidencias interesantes que proporcionan información sobre la explotación humana del medio vegetal, así como de ciertas condiciones medioambientales que han quedado reflejadas en el crecimiento de los individuos.

LOS SIGNOS CLIMÁTICOS

En Tres Montes, se ha realizado un análisis dendrológico sobre 11 muestras recuperadas de los postes perimetrales del dolmen. Cada muestra corresponde a un individuo, aunque el índice de fragmentación era elevado en todos los casos y se han realizado mediciones de varios fragmentos de cada uno.

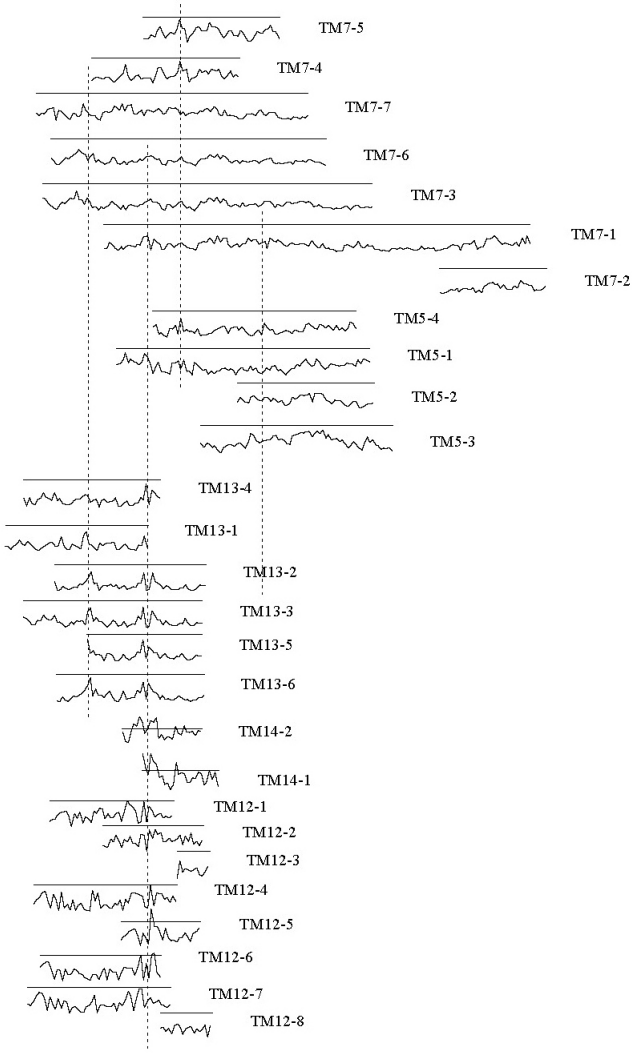


Fig. 8. Montaje dendrológico de Tres Montes.

El montaje dendrológico formado por las muestras 5, 7, 12, 13 y 14 (**Fig. 8**) presenta como característica común de todas las curvas un índice de crecimiento muy bajo, que se pone especialmente de manifiesto en la parte final de las curvas más largas. Por ejemplo, TM7-1, TM7-3 y TM7-6, sobrepasan los 100 anillos/años y reflejan perfectamente la progresiva disminución del crecimiento de los individuos. La disminución generalizada del crecimiento de los individuos, visible sobre todo en las muestras TM7 y TM5, puede tener causas climáticas (Marguerie, 1992). Según algunos autores, se ha comprobado que el índice de precipitaciones es uno de los principales factores que determinan un crecimiento de los individuos extremadamente bajo. Un estudio llevado a cabo por Esper (2000) sobre *Juniperus* en Pakistán dio como resultado valores de crecimiento entre 0,24 y 0,42 mm para los individuos situados en alta montaña, contrastando con el mayor crecimiento de aquéllos situados en los fondos de valle. La sensibilidad de *Juniperus* a la falta de precipitaciones se hacía más patente en las curvas largas (Esper 2000: 256). Del mismo modo, también la temperatura influye sensiblemente en el crecimiento de los enebros que crecen bajo condiciones ambientales extremas (Esper 2000: 259). Las Bardenas Reales se caracterizan precisamente por un singular régimen de precipitaciones, destacando la gran variabilidad interanual y una torrencialidad muy importante, con su máximo en primavera. También las temperaturas anuales varían considerablemente, pudiendo darse en verano contrastes de hasta 45º de diferencia entre el día y la noche (Elósegui y Ursúa 1994: 17-19).

LA EXPLOTACIÓN CÍCLICA DEL BOSQUE

Generalmente, una estructura de las curvas con varias caídas importantes de crecimiento, seguidas cada una por un pico que asciende de forma más brusca, es característica de una explotación antrópica del medio de forma cíclica. La caída del crecimiento progresiva indica el estrés que sufren los individuos por influencia antrópica, que puede ser resultado por ejemplo de la tala sistemática de ramas secundarias, de descortezado, etc. El primer año de recuperación del ritmo de crecimiento del individuo se manifiesta en un gran pico. Hemos identificado este patrón de crecimiento en los casos que presentamos a continuación.

La muestra C27.97.56 de O Castelo se tomó de una zona adosada al interior de la muralla. Presentaba un altísimo índice de fragmentación, pero se cree que podría haber formado parte de algún elemento constructivo o de refuerzo en el interior de la muralla, aunque no se descarta que procediera de otro tipo de estructura arrasada (un silo, por ejemplo, dada la gran cantidad de semillas dispersas que se hallaron en el sector). En cualquier caso, el análisis dendrológico puede resultar útil para comprobar si todos los fragmentos procedían de un mismo tronco, o si el material tiene procedencia diversa como resultado del arrastre. Se

midieron 28 fragmentos de carbón de esta muestra, de calibre diverso (el máximo radio conservado era de algo más de 55 mm). El ritmo de crecimiento era muy irregular, ya que a simple vista se podía observar una sucesión más o menos cíclica de grupos de anillos muy estrechos y anchos.

Las 28 curvas obtenidas han dado lugar a 6 curvas medias (56-M1 a 56-M6), algunas de las cuales se solapan claramente (**Fig. 9**). En las medias, aparecen al menos tres picos de crecimiento significativos (en los años 23, 36 y 42, señalados con flechas), que permiten correlacionarlas perfectamente. Con estas tres curvas se ha obtenido otra media (56-Q2), que cubre un total de 57 anillos/años. A partir de las otras curvas se ha obtenido la media 56-Q1, con un total también de 57 anillos/años. Por lo tanto, en esta muestra tenemos representada la madera de dos individuos; la coincidencia de los picos y caídas del crecimiento en las curvas permite afirmar que éstos fueron obtenidos en el seno de una misma formación.

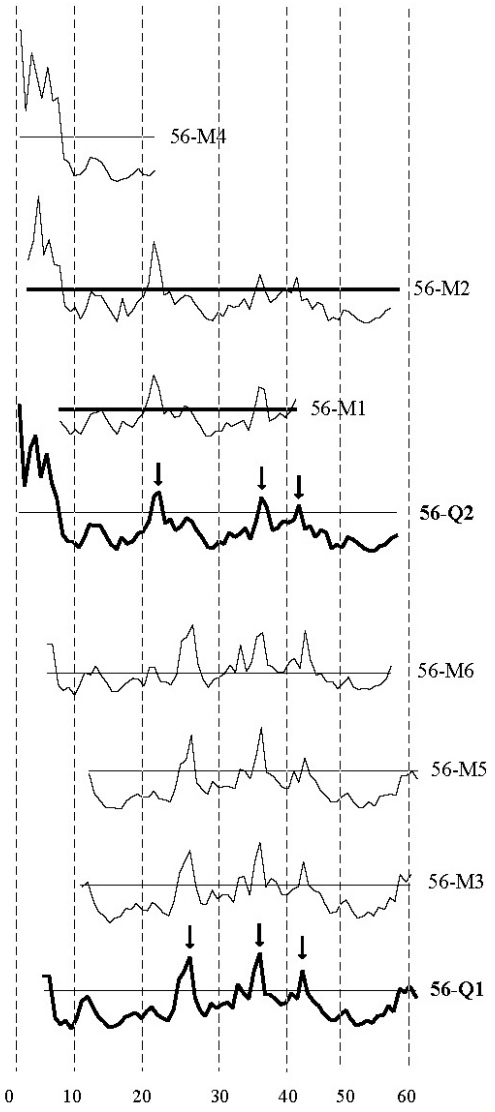


Fig. 9. Montaje dendrológico de O Castelo.

En el Cabezo de la Cruz se han obtenido básicamente dos montajes dendrológicos (**Fig. 10**) a partir de 31 muestras (además de otras muestras con series más cortas que no han podido ser correlacionadas). Las enormes fluctuaciones observadas en las curvas del montaje 1 se pueden deber a un crecimiento más irregular en los primeros años del individuo, pero en las curvas más largas, a una explotación intensiva de la formación vegetal por parte de los grupos humanos. En muchos casos se observa una caída muy importante del crecimiento que parece marcar una tendencia cíclica, cada 3-4 años (se han numerado algunos ejemplos de esta dinámica). Esto podría corresponder a una explotación de ramas jóvenes del individuo, para obtención de leña, por ejemplo, como se ha comprobado en la abundancia de madera de este calibre en las estructuras domésticas del poblado.

El montaje 2 muestra otra tendencia diferente. En este caso, el crecimiento de los individuos marca una dinámica progresiva de descenso, hasta valores muy por debajo de 1 mm. Algunas de estas muestras corresponden a madera más adulta, es decir, con una curvatura más débil, pero otras comienzan igualmente desde la médula, de manera que, en comparación con el montaje 1, es posible que estas muestras se hayan tomado en el seno de otra formación más o menos cercana a la anterior. Por otro lado, es posible que estas muestras se recolectaran en un momento de mayor densidad de las formaciones vegetales, en cuyo caso, la competencia entre los individuos limita visiblemente su crecimiento en grosos, primando su crecimiento en altura.

Esto añade una información diacrónica muy interesante. Aunque la asignación cronológica se encuentra actualmente en proceso de estudio –pendiente de las aportaciones del estudio de materiales- algunas de las muestras que componen el montaje 2 se atribuyen al Bronce Final e inicios de la Edad de Hierro es decir, algo anteriores al resto de muestras correspondientes a época ibérica, por lo que podríamos estimar la presencia de bosques menos degradados.

CONCLUSIONES

Desde la Prehistoria, la construcción en madera ha quedado documentada en el registro antracológico. Los análisis antracológicos parecen indicar que las necesidades de materia prima se solían cubrir con especies cercanas al yacimiento, aunque también se constata una selección de las mismas en base a sus cualidades físicas y mecánicas, dependiendo del fin a que éstas fueran destinadas. En este sentido, la madera y carbón procedentes de actividades constructi-

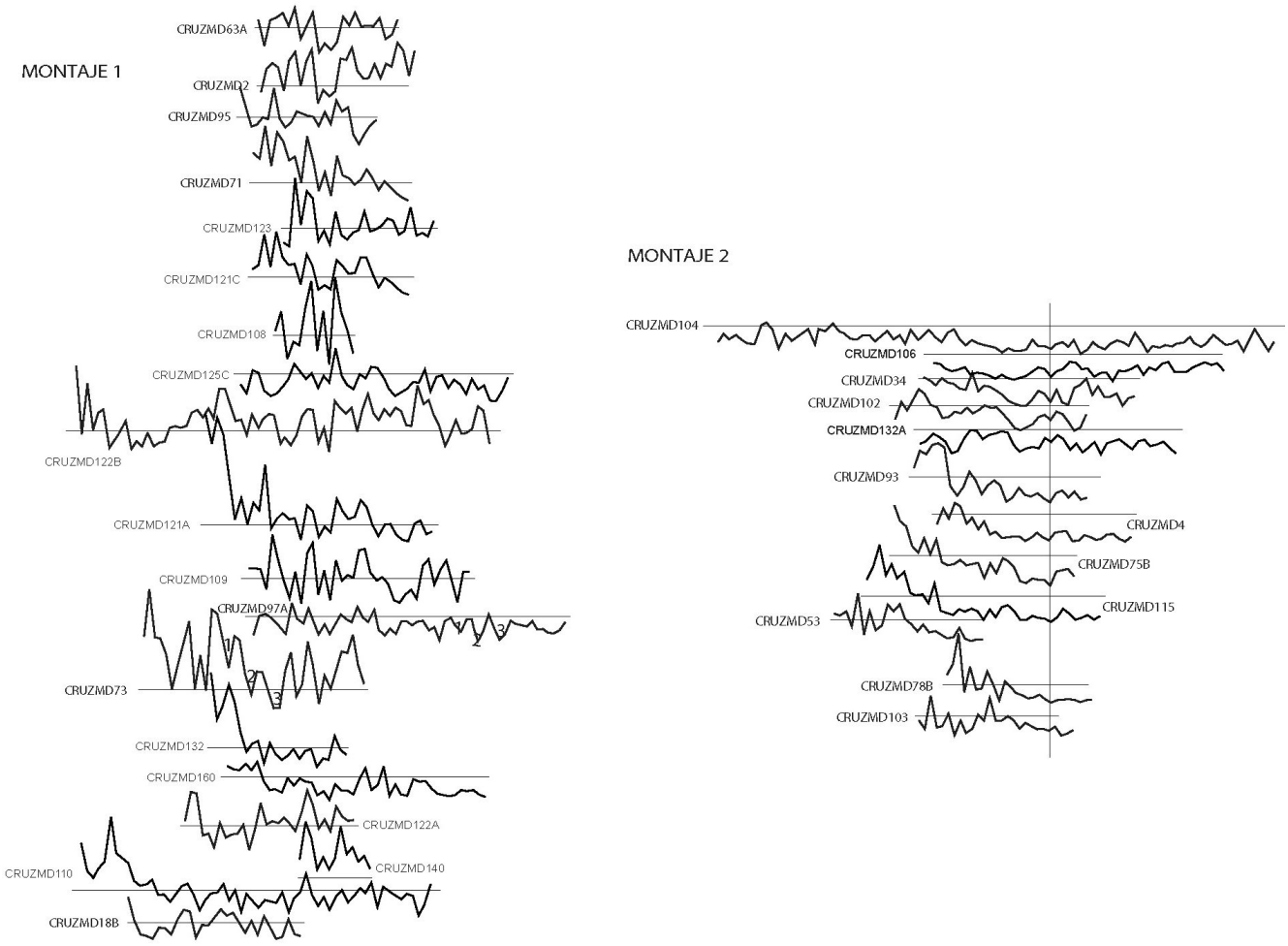


Fig. 10. Montajes dendrológicos del Cabezo de la Cruz.

vas no resulta un buen indicador ecológico, ya que no todas las especies resultan igual de valoradas para este fin.

La recolección de madera para la construcción debió de constituir una actividad programada y prolongada, sin descartar el eventual almacenamiento de la misma; la frecuente presencia y avanzado ataque de microorganismos nos permite inferir en estas cuestiones, aunque la propia vida de las estructuras constructivas (en contacto con la humedad del suelo, la intemperie, etc.) también facilitan este ataque.

El análisis dendrológico de la madera de construcción de los yacimientos expuestos nos ha permitido observar cuestiones interesantes como el reflejo de las condiciones climáticas extremas y cómo afectan éstas en el crecimiento de los vegetales. También se puede detectar la huella de la explotación humana en las alteraciones bruscas del crecimiento de los individuos, que en ocasiones permiten detectar un ritmo más o menos cíclico. Únicamente en secuencias largas y bien establecidas podemos comenzar a inferir una evolución de las formaciones vegetales y valorar el ritmo de los procesos de deforestación.

BIBLIOGRAFÍA

ALVAREZ GONZÁLEZ, Y. y LÓPEZ GONZÁLEZ, L.F. 2000. "La secuencia cultural del asentamiento de Laias: evolución espacial y funcional del poblado". En Oliveira Jorge, V. (Coord. Geral), Berrocal-Rangel, L., Bettencourt, A.Mª., Correia, V.H., Fernández-Posse, Mª.D. y Sánchez-Palencia, F.J. (Coords.) Actas do 3º Congresso de Arqueologia Peninsular, Vila-Real, Portugal, Setembro de 1999. Vol. 5 Proto-História da Península Ibérica: 523-532.

BERNARD, V. 1998. "L'homme, le bois et la forêt dans la France du nord entre le Mésolihique et le haut Moyen Age". BAR International Series, 733. 190 pp. Oxford.

BLANCHETTE, R.A. 2000. "A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments". International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 46, Issue 3: 189-204.

BOSCH I LLORET, A., CHINCHILLA SÁNCHEZ, J. y TARRÚS I GALTER, J. (Coords.). 2000. "El poblat lacustre neolític de La Draga. Excavacions de 1990 a 1998". Monografies del CASC 2. Museu d'Arqueologia de Catalunya, Centre d'Arqueologia Subaquàtica de Catalunya. 296 pp. Girona.

BOURQUIN-MIGNOT, C., BROCHIER, J.-E., CHABAL, L., CROZAT, S., FABRE, L., GUIBAL, F., MARINVAL, P., RICHARD, H., TERRAL, J.F. e RHÉRY, I. (1999) "La botanique" Collection Archéologiques. Ed. Errance. 208 pp. París.

CARRIÓN MARCO, Y. 2005. "La vegetación mediterránea y atlántica de la península Ibérica. Nuevas secuencias antracológicas". Trabajos Varios del S.I.P., 104. 314 pp.

DE PEDRO MICHÓ, M.J. 1998. "La Lloma de Betxí (Paterna, Valencia). Un poblado de la Edad del Bronce". Serie de Trabajos Varios del S.I.P., nº 94. Diputación Provincial de Valencia. 316 pp.

DE PEDRO MICHÓ, M.J. y GRAU ALMERO, E. 1991. "Técnicas de construcción en la Edad del Bronce: la Lloma de Betxí (Paterna, Valencia)". IInd Deià Conference of Prehistory, vol. I: Archaeological Techniques and Technology, Tempus Reparatum, BAR Internacional Series, 573: 339-353. Oxford.

ELÓSEGUI ALDASORO, J. y URSÚA SESMA, C. 1994. "Las Bardenas Reales". Fondo de publicaciones del Gobierno de Navarra. 63 pp.

ESPER, J. 2000. "Long-term tree-ring variations in *Juniperus* at the upper timber-line in the Karakorum (Pakistan)". The Holocene, 10 (2): 253-260.

FUGAZZOLA DELPINO, M.A., D'EUGENIO, G. y PESSINA, A. 1999. "Le Néolithique ancien et moyen de l'Italie centro-orientale". En J. Vaquer (Dir.) Le Néolithique du Nord-Ouest Méditerranéen. Actes du XXIV^{e} Congrès Préhistorique de France, Carcassonne, 26-30 Septembre 1994: 25-34.

GRAU, E. 1992. "El uso de la madera en yacimientos valencianos de la Edad del Bronce a época visigoda. Datos etnobotánicos y reconstrucción ecológica según la antracología". Tesis Doctoral. Universitat de València.

HUNOT, J.-Y. 2000. "Les restes de bois carbonisés provenant de constructions médiévales angevines". Mémoire complémentaire, Université de Rennes 2, DEA ART, 40 pp.

IRIARTE, M.J. 1992. "El entorno vegetal en las Bardenas Reales (Navarra) durante la Prehistoria reciente". Cuadernos de Sección. Historia, 20: 359-367. Eusko Ikaskuntza, Donosita.

IRIARTE, M.J. 2001. "Un caso paradigmático de antropización del medio vegetal. El poblado de la Edad del Bronce de Puy Águila I (Bardenas Reales, Navarra)". Trabajos de Arqueología Navarra, 15: 123-136. Pamplona.

KAENNEL, M. y SCHWEINGRUBER, F.H. 1995. "Multilingual Glossary of Dendrochronology". 467 pp. Switzerland.

MARGUERIE, D. 1992. "Evolution de la végétation sous l'impact humain en Armorique du Néolithique aux périodes historiques". Travaux du Laboratoire d'Anthropologie de Rennes, n° 40, 313 pp.

MARGUERIE, D. 1995a. "L'état du milieu forestier durant la Protohistoire et l'Antiquité en Bretagne. L'apport de l'anthracologie". En J.Cl. Beal (Ed.) L'arbre et la forêt, le bois dans l'Antiquité. Publications de la Bibliothèque Salomon-Reinach. Université Lumière-Lyon 2, VII: 27-33. Paris.

MARGUERIE, D. 1995b. "Paléoenvironnement des monuments mégalithiques de Saint-Just. Les études archéobotaniques". En J. Briard, M. Gautier y G. Leroux (Dirs.) Les mégalithes et les tumulus de Saint-Just (Ile-et-Vilaine) : évolution et acculturation d'un ensemble funéraire. Ed. du Comité des Travaux historiques et scientifiques: 128-142. Paris.

MARGUERIE, D. 1998. "Les charbons de bois". En G. San Juan y J.-L. Dron. Le site néolithique moyen de Derrière-les-Près à Ernes (Calvados). Extrait de Gallia Préhistorique, 39, 1997: 151-237. CNRS Editions, Paris.

MARGUERIE, D. y MARCOUX, N. 2001. "Environnement des sépultures de l'Age du Bronze de Balchoïkazakhbaïevo (Oural, Russie)". Revue d'Archéologie de l'Ouest, supplément nº 9: 241-243.

MUNAUT, A.-V. 1988. "Les cernes de croissance des arbres (la dendrocrhonologie)". En L. Genicot (Dir.) Typologie des sources du Moyen-Age occidentale, B III-2 (53): 1-51. Brepols Turnhout-Belgium.

PÉTREQUIN, P. (Dir.). 1989. "Les sites littoraux Néolithiques de Claivaux-les-Lacs (Jura). II Le Néolithique Moyen". Éditions de la Maison des Sciences de l'Homme Paris. 508 pp.

PÉTREQUIN, P. (Dir.). 1997. "Les sites littoraux Néolithiques de Claivaux-les-Lacs et de Chalain (Jura). III Chalain Station 3. 3200-2900 av.J.C". Vol. 1 y 2. Paris. 765 pp.

PÉTREQUIN, P. y PÉTREQUIN, A.-M. 1989. "Habitat lacustre de Bénin. Une approche ethno-archéologique". Éditions Recherche sur les Civilisations. Paris. 214 pp.

RODRÍGUEZ ARIZA, O. 1992. "Human-plant relationships during the Copper and Bronze Age in the Baza and Guadix basins (Granada, Spain)". Bulletin de la Société Botanique de la France, 139. Actualités botaniques (2/3/4): 451-464. Paris.

THÉRY-PARISOT, I. 2001. "Économie des combustibles au Paléolitique. Expérimentation, taphonomie, anthracologie". Dossier de Documentation Archéologique, nº 20. CNRS Éditions. 195 pp.

VITRUBIO, M.L. (traducción directa del latín por Blázquez, A.). 1982. "Los diez libros de Arquitectura". Ed. Iberia. Barcelona. 301 pp.

ANÁLISIS MICROSCÓPICO DE COPROLITOS DE HERBÍVOROS HALLADOS EN CONTEXTOS ARQUEOLÓGICOS

MICROSCOPIC ANALYSES OF HERBIVORES COPROLITES FOUND IN ARCHAEOLOGICAL CONTEXTS

Ernestina Badal[1] & Violeta Atienza[2]
1. Depto. Prehistoria y Arqueología. Universitat de València.
2. Depto. Botánica. Universitat de València.

RESUMEN

Se busca caracterizar los coprolitos de animales domésticos para conocer los pastos, las enfermedades de los animales y los procesos de descomposición del material orgánico en los yacimientos arqueológicos. Se han analizado en el microscopio electrónico de barrido cuatro coprolitos de ovejas y/o cabras y uno de vaca de contextos cronológicos muy amplios desde el Neolítico hasta subactual. Los coprolitos contenían restos vegetales, fúngicos, microbianos y minerales.

PALABRAS CLAVE: Coprolitos, Neolítico, Edad del Bronce, Ibérico, Pastos, Ganado, Hongos.

ABSTRACT

Our objective is to characterize the coprolites of domestic animals to know the pastures, the animal's diseases and the organic material decomposition processes in the archaeological sites. Four sheep and/or goat coprolites and a cow one from very extend chronologic contexts since the Neolithic period to almost the present-day had been analyzed with the S.E.M. techniques. The coprolites contained plant, fungal, microbial and mineral remains.

KEYWORDS: Coprolites, Neolithic period, Bronze Age, Iberian Age, Pastures, Livestock, Fungi.

INTRODUCCIÓN

Desde el Neolítico hasta la actualidad la cabaña ganadera de herbívoros está compuesta, esencialmente, por ovejas, cabras y vacas. En muchos países del Mediterráneo, las formas de explotación tradicional del ganado han perdurado hasta la actualidad, aunque son pocas las regiones que mantienen unos usos del suelo y de la ganadería tradicional. La industrialización también alcanza a esta actividad. La actividad ganadera deja restos en los yacimientos arqueológicos, los más estudiados son los propios huesos de los animales, por lo evidente de los mismos y por las inferencias económicas que conllevan, pero hay otras formas de acercarse a estas actividades. Una manera directa de documentar la actividad ganadera es por medio de los excrementos de los animales. En Francia, Brochier (1983) fue pionero al analizar los sedimentos de los yacimientos Neolíticos y caracterizar sedimentológicamente dichos niveles. Desde entonces se ha investigado en los ambientes pastorales desde muy diversas ópticas y objetivos (Aguilella 2002; Bregadà 2001; Canti 1997; Mesado *et al* 1997; Nisbet 1997; Rasmussen 1993; Thiébault 2001, 2005).

Los análisis antracológicos se realizan en yacimientos arqueológicos con varios objetivos, uno es documentar la dinámica de la vegetación circundante a los hábitats humanos. En unos casos se evidencian cambios causados por factores naturales en otros por factores humanos. En un trabajo previo (Badal 1999) se trato de relacionar la vegetación documentada en tres yacimientos Neolíticos con las actividades humanas y con otros elementos bióticos del paisaje, en concreto con la ganadería. Desde Neolítico la economía se basa en la producción agrícola y ganadera para mantener poblaciones en aumento. En las tierras valencianas, durante el Neolítico antiguo es probable que cada grupo humano o incluso cada unidad doméstica practicaran ambas actividades productivas a fin de cubrir las necesidades del ciclo anual. Es difícil, a partir de los restos arqueológicos, evaluar qué actividad productiva tuvo más peso económico, si la agricultura o la ganadería. También son muy diferentes los residuos que generan cada una de estas actividades. En Badal (*opus cit)* se trato de analizar el potencial pecuario de la vegetación mediterránea durante el Neolítico en tres cuevas que habían funcionado como rediles. Por medio de los análisis antracoló-

TABLA I. Procedencia y cronología de lo coprolitos analizados

Procedencia	Herbívoro	Periodo cultural	Cronología
1. Sarakini (Grecia)	Cabra	Sub-actual	1970 d.n.e.
2. Cova de les Cendres H.14	Oveja/cabra	Neolítico	5930 ± 80 BP
3. Cova de les Cendres H.1	Oveja/cabra	Edad del Bronce	3710 ± 60 BP
4. Castellet de Bern abé	Oveja/cabra	Ibérico	S. III- II a.C
5. Cerro de la Cruz	Vaca	Edad del Hierro	2.530 ± 40 BP

gicos, se planteó la hipótesis de que el acebuche y el fresno eran los árboles mediterráneos más utilizados como forraje en las cuevas redil de la provincia de Alicante. El presente trabajo plantea el camino inverso, se intenta documentar las plantas consumidas por los animales domésticos analizando los coprolitos recuperados en contextos arqueológicos. Se trata del primer análisis de coprolitos de animales herbívoros, las conclusiones serán forzosamente preliminares en la medida que son muy pocos los materiales analizados, pero se intenta sistematizar y clasificar los items hallados.

MATERIALES

Se han seleccionado cuatro coprolitos de ovejas y cabras de una variada cronología: 1) de los años 70 del siglo XX; 2) Neolítico, 3) De la Edad del Bronce y 4) Ibérico. Además de un contexto arqueológico de la Edad del Hierro procede un quinto ejemplar (5) de coprolito de vaca que probablemente se utilizó como combustible (**Tabla I**).

En la aldea pomaka de Sarakini (Komotini, Grecia) (1) hemos realizado un estudio etnobotánico en colaboración con investigadores griegos para documentar la formas de gestión ambiental de una comunidad de pastores y agricultores tradicionales donde la mecanización en las labores agrícolas es mínima, arado con junta de vacas o mulos, labores con azada (Ntinou 2002; Ntinou *et al* 1999; Pérez Ripoll 2003; Tsibiridou 2000). Además, esta comunidad ha mantenido un sistema de explotación ganadera completamente tradicional hasta la actualidad. En el año 2001 excavamos un corral abandonado en 1970, contábamos con la documentación oral de sus antiguos moradores y con el método arqueológico. Se buscó contrastar ambos tipos de documentos. En este caso se tiene la certeza que el coprolito es de cabra ya que la familia que utilizaba dicho corral solamente tenía ganado caprino.

En la Cova de les Cendres (Teulada-Moraira, Alicante) se excavaron potentes niveles de corral desde el Neolítico antiguo hasta la Edad del Bronce. Estos niveles se caracterizan por su estructura sedimentológica y se han interpretado como la quema sistemática del estiércol. En la base tienen una franja ondulada de 1 o 2 cm de grosor completamente negra o marrón muy oscura. Esta franja es la superficie donde la combustión se apagó y por tanto se detuvo, normalmente no hay restos arqueológicos. Por encima de ella se encuentran limos y cenizas que proceden de la mineralización del estiércol después de la combustión. En esta capa se pueden encontrar carbones, cerámica y otros restos culturales, coprolitos, etc. En general esa capa tiene una estructura masiva y suele contener lentejones blanquecinos. El grosor de los niveles de corral suele estar entre 10 y 15 cm. Se piensa que estos niveles reflejan una quema intencionada del estiércol para destruir los parásitos; ahora bien, la putrefacción del estiércol produce un aumento de temperatura y gases, si esto no se evita puede alcanzar la temperatura de ignición y comenzar un incendio sin llamas que, si nada lo impide puede durar mucho tiempo y alcanzar dichos grosores (Badal 1999; Bregada, 2001). Se han seleccionado dos coprolitos de la Cova de les Cendres, uno procede del nivel arqueológico H.14 (2) datado por radiocarbono en 5930 ± 80 BP y asociado a cultura material del Neolítico. El otro se recogió en el nivel arqueológico H.1 (3) cuya fecha radiocarbono es de 3710 ± 60 BP, la cultura material asociada corresponde a la Edad del Bronce (Bernabeu *et al* 2001). En ambos casos, no es posible diferenciar si se trata de excrementos de cabra o de oveja ya que la morfología es muy similar para ambas especies de animales, restos óseos de ambas han sido hallados en dichos niveles.

El Castellet de Bernabé (4) es una aldea ibérica del territorio edetano (Lliria, Valencia). En la entrada del departamento 28 se documentaron excrementos de ovejas y/o cabras, siendo el único lugar de la excavación donde se recuperaron este tipo de restos. Hemos analizado un coprolito de este departamento, se le asigna una cronología de finales del siglo III a principios del siglo II antes de Cristo (Guerin 2003).

Finalmente, también de la Edad del Hierro hemos analizado un coprolito que se encontraba en una habitación del yacimiento del Cerro de la Cruz

(5) (Zaragoza). En este yacimiento se han encontrado viviendas perfectamente conservadas debido a un incendio que asoló el yacimiento. El coprolito analizado, se encontraba junto a un hogar doméstico, en el interior de la vivienda 2-I y por la morfología parecía un pan, sin embargo era un coprolito probablemente de vaca, tal vez, se iba a utilizar como combustible ya que el estiércol arde muy bien sin dar llama y puede ser muy útil para ciertas labores que se necesita calor pero no llamas. Se ha realizado una datación radiocarbono de dicho resto cuyo resultado es: GrN-29143: 2530 ± 40 BP (Picazo y Rodanes com. pers.).

MÉTODO DE ANÁLISIS

El protocolo de análisis ha seguido tres etapas. A) Observación y descripción morfológica de los coprolitos en lupa binocular. B) Identificación botánica de los restos vegetales que contienen; para ello se realizó la observación de los coprolitos en un microscopio óptico de luz reflejada con campo claro –campo oscuro de Nikon modelo Optiphot-100. Ambos análisis se hicieron en el laboratorio del departamento de Prehistoria y Arqueología de la Universitat de València. C) La observación de microorganismos, minerales y la toma de fotografías se ha realizado en el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4100 de Emisión de Campo por medio del programa de captación de imagen EMIP 3.0 (Electrón Microscope Image Processing) en el laboratorio de Microscopia Electrónica del Servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental (S.C.S.I.E.) de la Universitat de València. En el mismo equipo se ha realizado un microanálisis al coprolito del Cerro de la Cruz con la técnica de espectrometría de Rayos X por energía dispersiva mediante un detector Röntec modelo EDR288 utilizando los programas informáticos Winshell para la adquisición y Wintools para el análisis. Finalmente, la identificación de los microorganismos se realizó en el Departamento de Botánica de la misma universidad.

Para la observación en el microscopio de luz reflejada, la preparación de las muestras es puramente mecánica, es decir, el coprolito se parte con las manos para disgregarlo y los fragmentos se sitúan en el portaobjetos, sin utilizar ningún tipo de tratamiento químico, lo cual permite con posterioridad utilizar técnicas de radiocarbono sobre el mismo resto orgánico. Sin embargo, para la observación en el microscopio electrónico de barrido (M.E.B.), el material se fijó previamente con plata en el porta-objetos, se metalizó con oro para facilitar la conductividad y se sometió al vacío.

El método de identificación botánica de los vegetales contenidos en los coprolitos consistió, siempre que fue posible, en el análisis de los tres planos anatómicos en el microscopio de luz reflejada y en el M.E.B., además se contrastaron los caracteres anatómicos con los descritos en obras de identificación de anatomía vegetal (Greguss 1955, 1959; Jacquiot 1955; Jacquiot *et al* 1973; Schweingruber 1990). Las pequeñas dimensiones de los elementos que componen el coprolito dificultaron constantemente la manipulación y en muchas ocasiones sólo se pudieron observar con alta resolución en el M.E.B.

RESULTADOS

COPROLITO DE CABRA DE SARAKINI (KOMOTINI, GRECIA

La comunidad ganadera que utilizaban el corral de Sarakini en los años 70 confirmó que solo lo habían usado con ganado caprino, de este modo el coprolito analizado que es de forma ovalada, más largo que ancho y terminando en punta prominente es de cabra, además, según Rasmussen (1993), esta forma es propia de los excrementos de cabra, mientras que los de oveja son más redondeados y con menos punta prominente. No obstante, en el corral de Sarakini se ha observado mucha variabilidad de formas en los coprolitos de las cabras y algunas son redondeadas y con apéndice pequeño. En el análisis microscópico se han identificado dos categorías de restos, tejidos vegetales y microorganismos.

Tejidos vegetales: se han identificado tejidos vegetales compuestos de haces vasculares con grandes vasos del metaxilema, podrían pertenecer a tallos de gramíneas. En el plano transversal se observan las células del parénquima que separan los haces vasculares. En el plano longitudinal las células cuadradas y verticales tienen punteaduras típicas de monocotiledónea. Identificación. Angiosperma, monocotiledónea, probable gramínea (**Figs. 1a**, **1b**).

Microorganismos: se han visto varios organismos microscópicos:

1. *Euglypha*, se trata de una ameba tecada (Protozoos) de morfología piriforme con teca formada por placas elípticas delgadas en filas longitudinales. Dimensiones: 30 µm por 16 µm de ancho. Con pseudosestóma terminal formado por escamas dentadas. De hábitat común en zonas húmedas suelos orgánicos y turberas. A través de la apertura emergen los pseudopodos que utilizan para ingerir herbívoros (**Fig. 1c**).

2. Cuerpo fructífero, esporoteca de 208 µm diam. conteniendo esporas y filamentos estériles, posibles restos de capilicio de Mixomicete (**Figs. 1d**, **1e**), se trata de organismos protozoos llamados mohos mucilaginosos que forman fases plasmodiales fagotróficas en su ciclo biológico. Han sido estudiados clásicamente

con los hongos por formar fases reproductoras esporíferas y por la afinidad de hábitat.

3. Cuerpo fructífero angiocarpico de hongo de 300µm de diámetro. Se observa apertura (ostiolo). Podría tratarse de un conidioma (picnidio) o de un ascoma (peritecio). Se observa detalle de la pared y de las hifas fúngicas de 3,5 µm de diámetro. En el fondo aparece posiblemente estructura esporal (**Fig. 1f**).

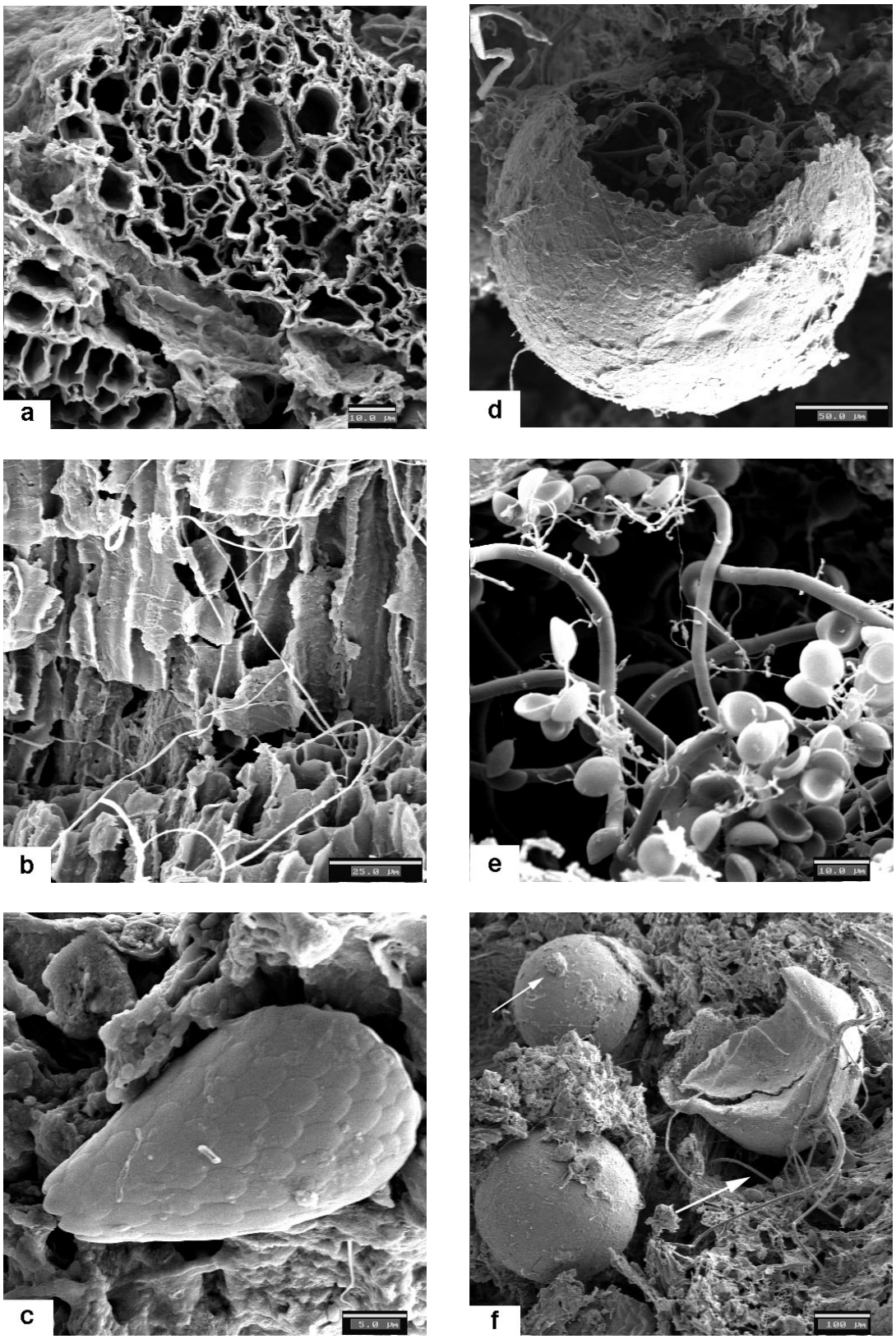


Fig. 1. Coprolito de Sarakini. a) Plano transversal del tallo. b) Plano longitudinal del tallo. c) "Euglypha" sp. d) Cuerpo fructífero de Mixomicete. e) Esporas y filamentos estériles de la esporoteca de Mixomicete. f) Cuerpo fructífero de hongo.

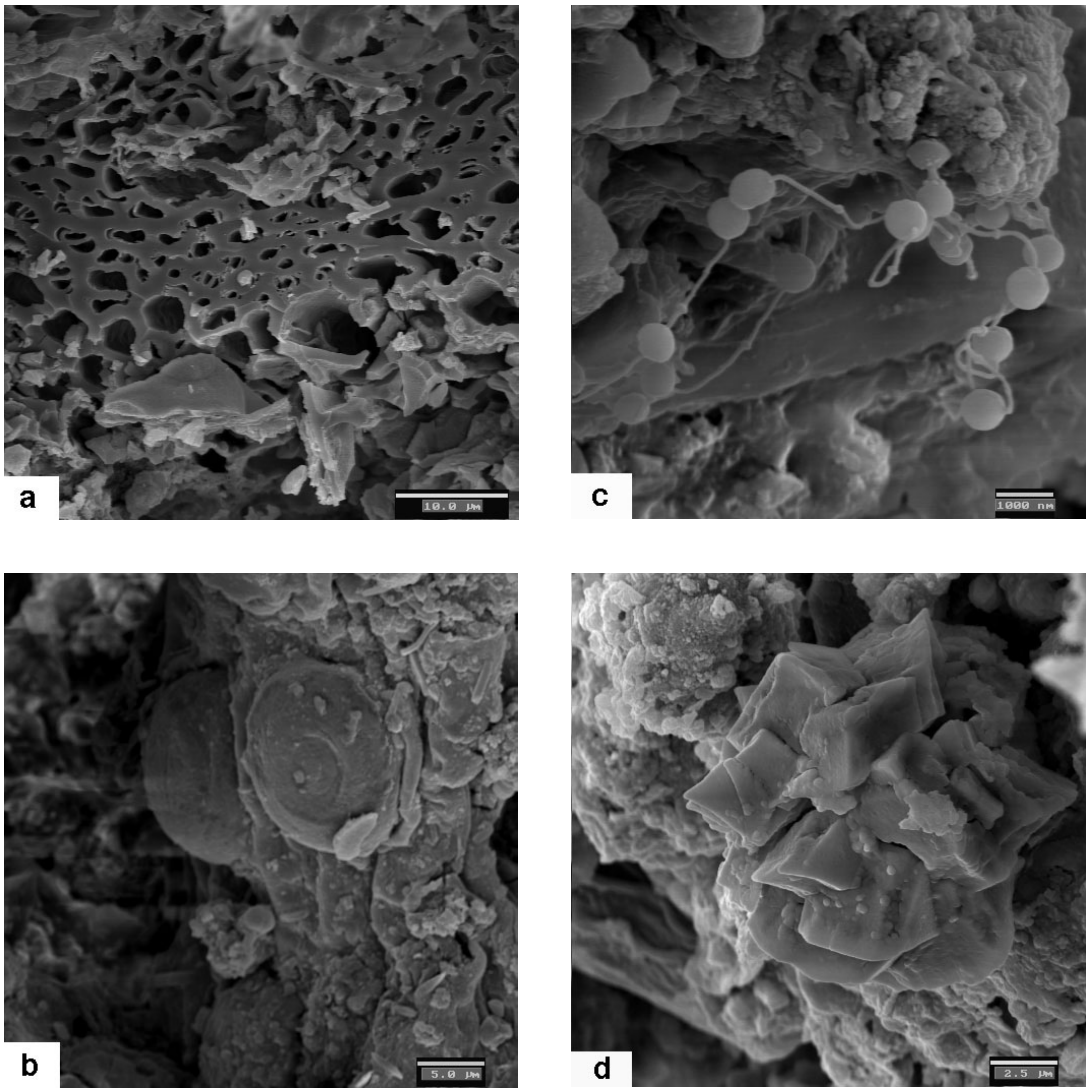


Fig. 2. Coprolito de Cova de les Cendres nivel H.14. a) Sección transversal de tallo de palmácea. b) Posibles estomas. c) Cadenas de procariotas. d) Cristales de oxalato de calcio.

COPROLITO DEL NIVEL NEOLÍTICO H.14 DE LA COVA DE LES CENDRES

Morfológicamente no se ha podido describir porque estaba fracturado, la textura era fibrosa, quebradiza, esponjosa y poco compacta. En la observación microscópica se han identificado tres categorías de restos: tejidos vegetales, microorganismos y minerales

Tejidos vegetales: se ha identificado esclerénquima de monocotiledónea que parece corresponder a palmácea **(Fig. 2a**). Las palmáceas tienen un tallo compuesto de haces vasculares separados por parénquima. Aunque no tenemos muchos elementos de juicio, comprobamos que el esclerenquima de la muestra es muy similar al observado en *Chamaerops humilis* (palmito) actual. De ser cierto, el coprolito sería de cabra ya que la oveja no consume dicha planta. Otros restos vegetales observado pertenecen a posibles estructuras foliares o de tallo que podrían corresponder a estomas, pero es necesario establecer comparaciones con material actual (**Fig. 2b**).

Microorganismos: solamente se han observado cadenas que por su pequeño tamaño (500 nm de diámetro) probablemente pertenezcan a procariotas (**Fig. 2c**).

Minerales: en este coprolito hemos observado estructuras cristalinas (**Fig. 2d**), aunque no se han hecho microanálisis, apuntamos que podría tratarse de oxalato de calcio depositado por la acción combinada de hongos y bacterias en el proceso de descomposición de la materia orgánica. Estructuras similares han sido halladas y descritas en madera forestal siguiendo este tipo de proceso de degradación combinado (Erikson 1990).

COPROLITO DEL NIVEL ARQUEOLÓGICO H.1 DE LA COVA DE LES CENDRES

Se han identificado tres categorías de restos:

- tejidos vegetales
- microorganismos
- minerales.

Tejidos vegetales: dos partículas se pueden catalogar como tejidos vegetales. La primera parece corresponder a elementos foliares o formar parte de la epidermis del tallo de una herbácea. La segunda corresponde al tejido conductor ya que se observan fragmentos de vasos con engrosamientos helicoidales, no se pueden dar mayores precisiones botánicas porque está muy fracturado, pero si se puede asegurar que en ambos casos se trata de angiospermas (**Figs 3a**, **3b**).

Microorganismos: se ha visualizado una espora de dimensiones 22x30 µm (**Fig. 3c**). Se trataría posiblemente de una conidiospora del anamorfo (Hiphomicete) de una especie afín a la actual *Dacty-lella lysipaga* Drechsler (*Orbiliaceae, Ascomycetes*) que vive sobre excrementos de cabra.

Minerales: se han observado dos tipos de estructuras minerales: esferolitos son estructuras esféricas que se forman en el intestino de ovejas o cabras, siendo más raro en otros herbívoros (Canti, 1997). Además contenía cristales minerales bien estructurados formando lazos (**Fig. 3d**) que podrían proceder de la tierra que contiene el pasto o ser producto de la actividad fúngica. No se ha realizado microanálisis para saber su composición mineral.

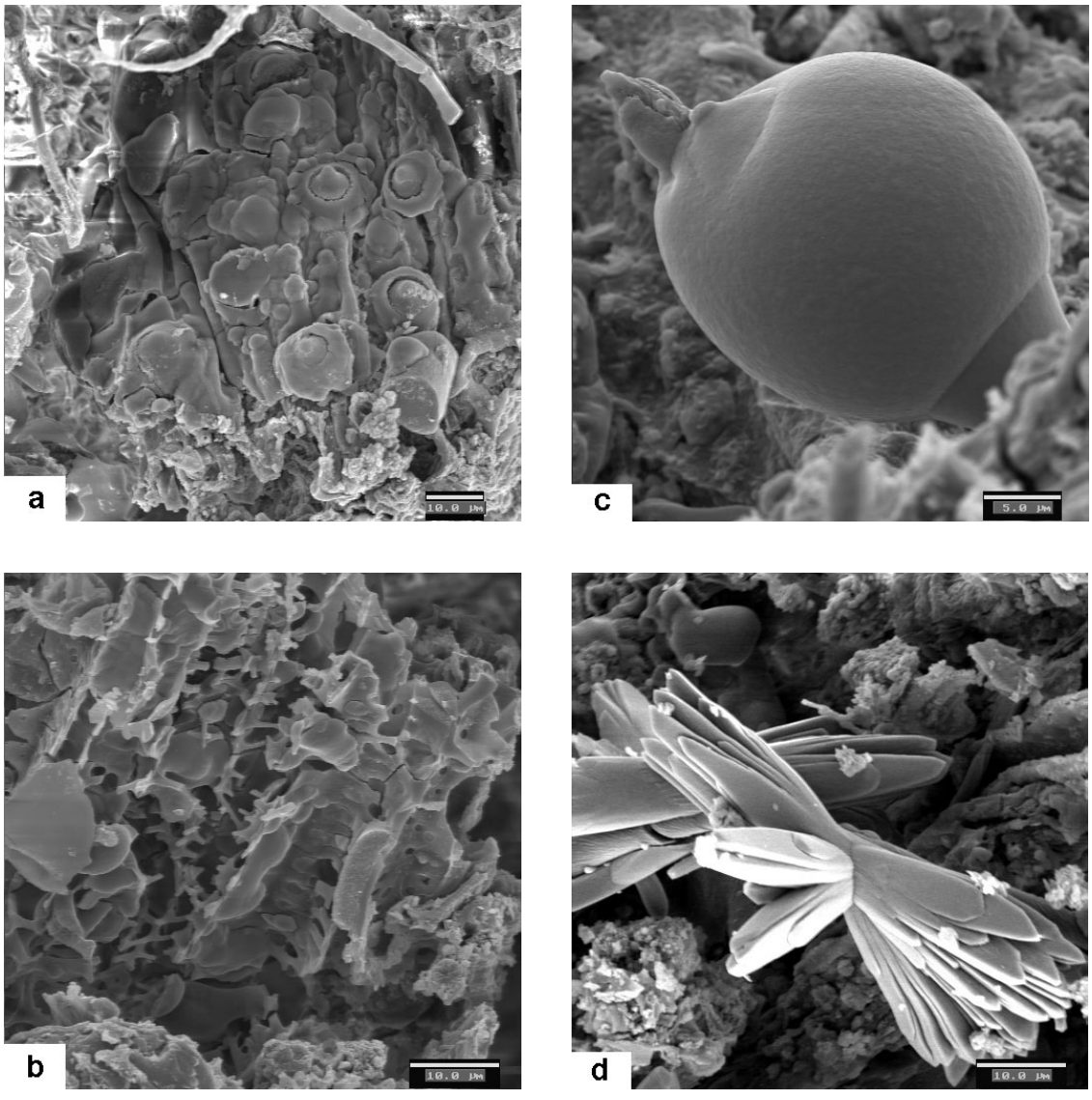


Fig. 3. Coprolito de la cova de les Cendres nivel H.1. a) Posibles estomas. b) Tejido conductor de Angiosperma. c) Conidio de Hifomicete. d) Cristales.

COPROLITO DEL DEPARTAMENTO 24 DEL CASTELLET DE BERNABÉ

Se han identificado dos categorías de restos:

- tejidos vegetales
- microorganismos

Tejidos vegetales: Algunos fragmentos se han identificado fácilmente de monocotiledónea por la disposición de los haces vasculares y las punteaduras de los vasos. Podría tratarse de gramíneas (**Fig. 4a**). Otro fragmento estudiado presenta punteduras areoladas típicas de coníferas (**Fig. 4b**), no obstante están muy alteradas por la actividad de microorganismos, posiblemente bacterias. Trabajos experimentales mencionan como ciertas bacterias descomponen en primer lugar las membranas de las punteaduras areoladas de coníferas (Eriksson 1990). En la imagen (**Fig. 4b**) se pueden ver restos de cadenas bacterianas en la traqueida vertical de la derecha.

Microorganismos:

1. Se han observado cadenas de organismos procariotas de 0,6 µm de diámetro probablemente se trate de restos bacterianos de actinomicetos (*Streptomyces*) habituales en el suelo y las heces. También cabría la posibilidad de que se tratara de enterococos fecales (*Streptococcus*) procedentes del interior del animal (**Fig. 4c**).

2. En interior de una célula vegetal se ha identificado una estructura, es posible que se trate de una espora de dimensiones extremadamente pequeñas de 1 µm de diámetro (**Fig. 4d**).

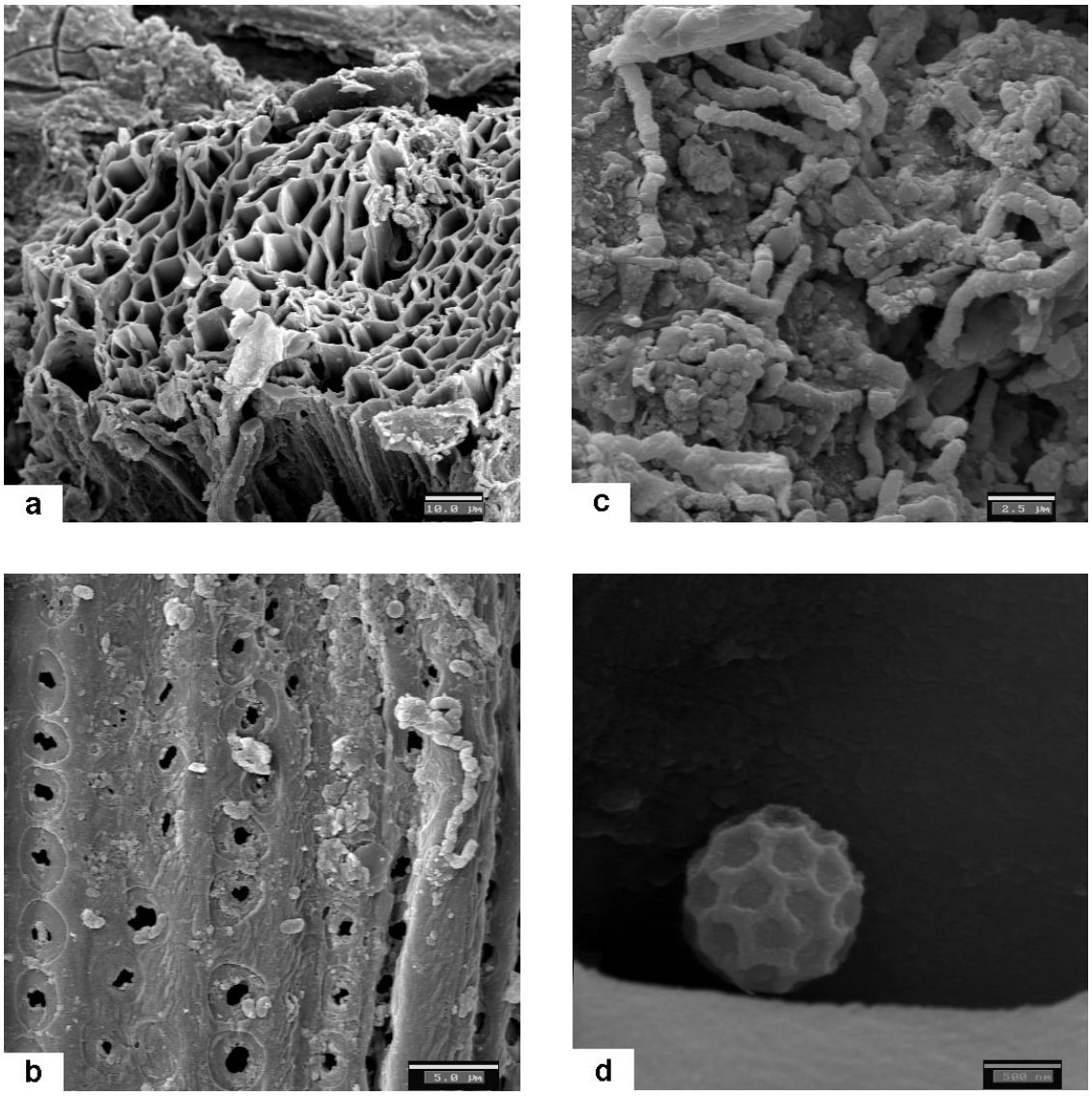


Fig. 4. Coprolito del departamento 24 del Castellet de Bernabé. a) Tejidos vasculares. b) Traqueidas de conífera con cadenas bacterianas a la derecha. c) Cadenas de procariotas posibles actinomicetos. d) Interior de una célula vegetal con un microespora.

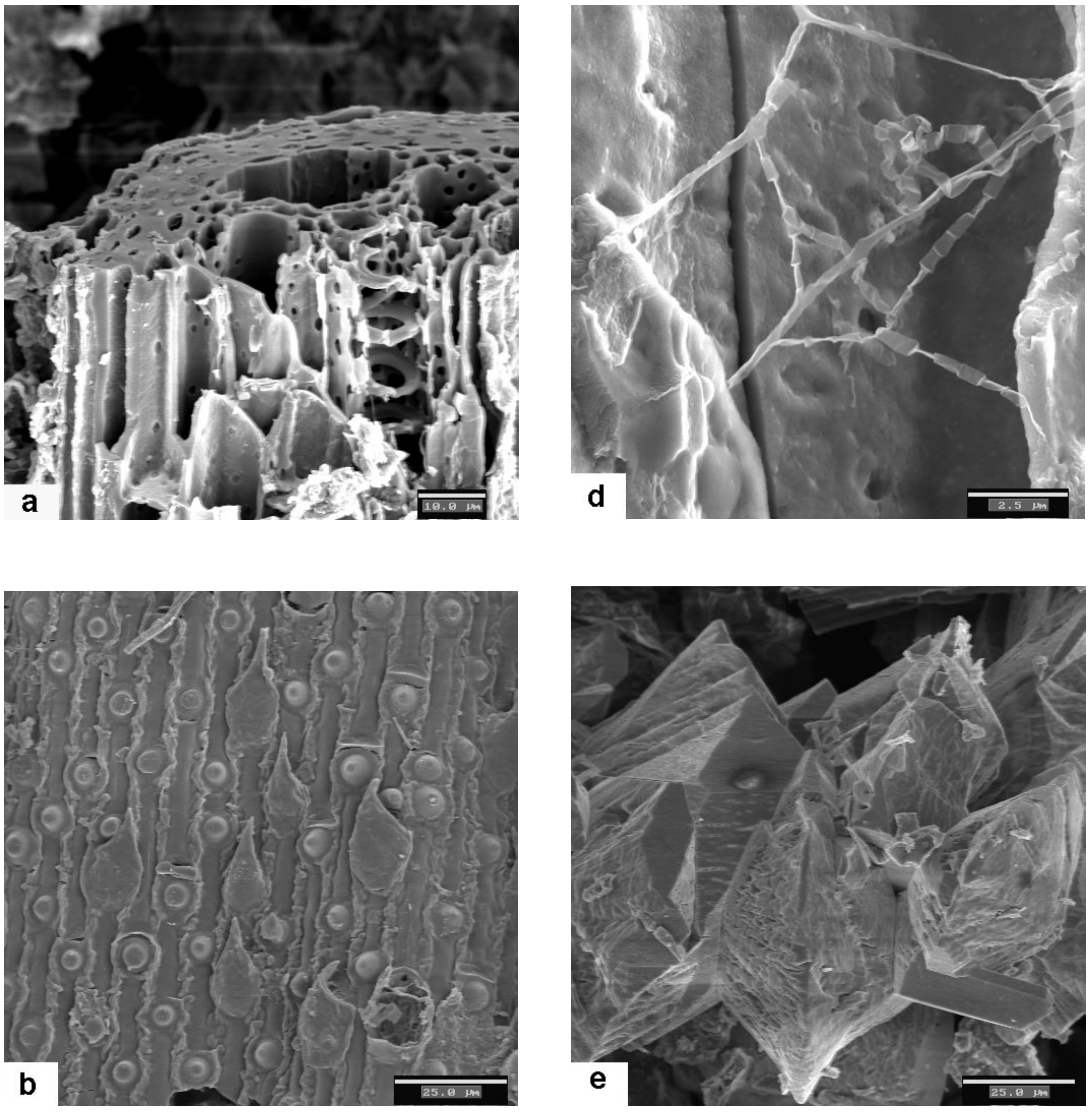


Fig. 5. Coprolito del Cerro de la Cruz.

a) Haces vasculares de Monocotiledónea.
b) Fragmento de epidermis de Angiosperma.
c) y d) Microorganimos.
e) Cristales de calcio.

COPROLITO DEL CERRO DE LA CRUZ

Se han identificado tres categorías de restos:

- tejidos vegetales
- microorganismos
- minerales

Tejidos vegetales: haces vasculares perfectamente conservados y bastante largos. En las paredes longitudinales, los vasos del metaxilema tienen engrosamientos helicoidales y el parénquima punteaduras finas (**Fig. 5a**). Identificación: Angiospermas, Monocotiledónea, probablemente gramínea. También se han observado varios fragmentos posiblemente de epidermis de hojas con estructuras protectoras (**Fig. 5b**). Es probable que sea parte de una hoja o tallo de Angiosperma.

Microorganismos: Al igual que en los anteriores coprolitos se han encontrado estructuras (**Figs. 5c**, **5d**) que probablemente pertenezcan a elementos fúngicos y bacterianos que actuaron

sobre las paredes celulares descomponiendo los restos vegetales identificados anteriormente. En la foto (**Fig. 5d**) se puede comprobar el anclaje de estas estructuras a las paredes de los vasos.

Minerales: Se hallaron cristales minerales bastante grandes y bien estructurados (**Fig. 5e**). Se realizo un microanálisis sobre ellos para conocer su composición mineral y los resultados indican que el calcio es su principal elemento. Como en el caso del coprolito de la Cova de les Cendres del nivel H.14. se podría tratar de oxalato de calcio depositado por la acción combinada de elementos fúngicos y bacterianos en el proceso de descomposición de la materia vegetal que contenía el coprolito como las descritas por Erikson (1990).

DISCUSIÓN

Los coprolitos son esencialmente materia orgánica pero también se encuentran en ellos otros componentes. En general hemos identificado restos de tejidos vegetales, microorganismos y minerales. Estos elementos son reflejo del tipo de pasto comido por los animales y de la actividad microbiana que se desarrolla en los corrales en el proceso de degradación orgánica. Discutiremos por separado la información que aportan, así como las vías de investigación que se deben seguir en el futuro.

Restos vegetales: En todos los coprolitos analizados se destaca la presencia de tejidos vegetales pertenecientes a herbáceas lo que de-muestra que estas plantas son consumidas en abundancia. Ese hecho se mantiene incluso en los coprolitos de las cabras de Sarakini de las cuales conocemos su alimentación actual y sabemos que a lo largo de todo el año ingieren gran cantidad de hojas de roble. Siendo el verano la época que menos consumen dichas hojas; el corral que excavamos corresponde a los pastos de verano de una familia de Sarakini. No hacían grandes recorridos, pero en los años 70 cuando el valle estaba muy poblado y la economía era esencialmente pastoral, se desplazaban con sus ganados a zonas más alejadas de la aldea donde vivían con su ganado los meses de verano. Tal vez, esto explique la ausencia de hojas de roble en los coprolitos analizados que probablemente pertenecieron a deposiciones estivales. Dentro, de las Angiospermas identificadas se destaca las Monocotiledóneas y en todos los coprolitos se han visto elementos de gramíneas (**Figs. 1a**, **1b**, **2a**, **3b**, **4a** y **5a**). Ni que decir tiene que esta familia es de las más apreciadas por los herbívoros y en especial por el ganado vacuno, como bien se ve en el coprolito del Cerro de la Cruz (**Fig. 5a**). Por otro lado, en el caso del coprolito Neolítico de Cendres es probable que se trate de palmito (**Fig. 2a**), aunque se deben hacer más observaciones para verificar esta hipótesis.

Es curiosa la ausencia de restos de árboles o arbustos en todos los coprolitos analizados así como de restos de semillas o frutos. Todos los herbívoros pueden ramonear, aunque en distintas proporciones, por ejemplo, la cabra es la que más capacidad tiene de ramoneo, ya que puede ingerir hasta el 90% de su ración diaria de ramón. El ramón de cualquier árbol o arbusto tiene más contenido en celulosa y lignina que las hojas, por tanto presenta menor digestibilidad. Algunos autores han identificado ramón de árboles en coprolitos Neolíticos, si bien de las especies más apetecibles y digeribles para los herbívoros como son el olmo, avellano, abedul o semillas y frutos (Rasmussen 1993, Akeret y Jacomet 1997; Akeret *et al* 1999). En los coprolitos aquí presentados se observan estructuras foliares o de epidermis (**Figs. 2b**, **3a**, **5b**) pero no se han distinguido madera ni semillas o frutos.

Microorganismos: Con el pasto los animales pueden ingerir microorganismos que se encuentren en las plantas, como parásitos de las hojas, microorganismos de humedales donde pasten y beban, como la ameba *Euglypha* (**Fig. 1c**) del coprolito de Sarakini. Otros microorganismos encontrados en los coprolitos pueden responder a la descomposición y reducción de la materia orgánica en los corrales. En este sentido se pueden interpretar los hongos Hifomicetes anamorficos de Ascomicetes y otros (**Figs. 1d**, **1e**, **1f**, **3c**) y algunos de los organismos procariotas aquí presentados como los Actinomicetos (**Fig. 4c**). En el caso de los microorganismos la información que se puede extraer puede estar relacionada con enfermedades de los animales, flora bacteriana de los intestinos, como puede ser el caso de los *Streptococcus* o (enterococos fecales), además de los procesos de degradación y descomposición de la materia orgánica.

Minerales: Los herbívoros consumen diariamente grandes cantidades de vegetales pero junto a ellos ingieren otros elementos. En las herbáceas rastreras es frecuente que sus hojas contengan partículas de tierra, esta es consumida por los animales lo cual incluso les provoca desgaste de los dientes. Según Brochier (1991), los elementos minerales más frecuentes en el estiércol de ovicápridos son los esferolitos, los fitolitos y polvo detrítico, a los que se puede añadir algas silíceas (diatomeas), ostracodos, pequeños gasterópodos, etc. Es posible que algunos de estos elementos se encuentren en los sedimentos por transporte en las patas, pelo y lana de los animales pero cuando se encuentran dentro de los coprolitos es evidente la ingesta de dichos elementos los cuales que nos pueden ofrecer una información de las zonas de

pasto (**Fig. 3d**). Además, la propia descomposición de la materia orgánica puede producir cristales de oxalato de calcio (**Figs. 2d**, **5e**) por la acción combinada de hongos y bacterias.

En definitiva, el análisis y caracterización de los materiales contenidos en los coprolitos es interesante para conocer los pastos, la salud los ganados y los procesos de degradación del estiércol. Sin embargo, es necesario analizar muchos más coprolitos para tener una muestra más amplia y representativa de dichos materiales y poder verificar con solidez las hipótesis propuestas además de reforzar las conclusiones presentadas aquí.

AGRADECIMIENTOS

Queremos dar las gracias a los directores de las excavaciones donde se hallaron los materiales aquí analizados a J. Bernabeu, N. Efstratiou, P. Guerin, J. Picazo y J.Mª Rodanés. Así como a los compañeros de la Facultad de C.C. Biológicas Mª.D. García, López, Mª.R. Miracle y J. Alcocer por su ayuda en las identificaciones.

BIBLIOGRAFÍA

AGUILELLA, G. 2002. "Pastors prehistòrics a la Cova de Petrolí (Cabanes, Plana alta, Castelló)". *Quad. Preh. Arq. Cast.* 23.107-131.

AKERET, Ö., JACOMET, S. 1997. "Análisis of plant macrofossils in gota/sheep faeces from the Neolithic lake shore settlement of Horgen Séller–an indication of prehistoric transhumance". *Vegetation History and Archaeobotany* 6, 235-239.

AKERET, Ö., HAAS, J.N., LEUZINGER, U., JACOMET, S. 1999. "Plant macrofossils and pollen in gota/sheep faeces from the Neolithic lake-shore settlement Rabón Belice 3, Switzerland". *The Holocene* 9,2. 175-182.

BADAL, E. 1999. "El potencial pecuario de la vegetación mediterránea: las cuevas redil". *Saguntum (PLAV)* EXTRA 2. Pp:69-75.

BERGADÀ, M.M. 2001. "Análisis micromorfológico de los niveles neolíticos de la Cova de les Cendres (Moraira, Teulada): Resultados Preliminares". En Bernabeu *et al.* 2001. *"La Cova de les Cendres. Vol. 1. Paleogeografía y Estratigrafía"*. Serie Estudis Neolítico. Depto. Prehistoria y Arqueología. Universitat de València. pp:119-126. Valencia.

BERNABEU, J., FUMANAL, Mª.P., BADAL, E. 2001. *"La Cova de les Cendres. Vol. 1. Paleogeografía y Estratigrafía"*. Serie Estudis Neolítico. Depto. Prehistoria y Arqueología. Universitat de València. 134p.

BROCHIER, J.E. 1983. "Bergeries et feux de bois néolithiques dans le Midi de la France. Caractérisation et incidence sur le raisonnement sédimentologique". *Quartär*, 33-34: 181-193.

BROCHIER, J.E. 1991. "Géoarchéologie du monde agropastoral". En Gilaine J. (dir.) *Pour une archéologie agraire*. 303-322.Armand Colin.París.

CANTI, M.G. 1997. "An Investigation of Microscopic Calcareous Spherolites from Herbivore Dungs". *Journal of Archaeological Science* 245, 219-231.

ERIKSSON, K.-E.L., BLANCHETTE, R.A., ANDER, P. 1990. "*Microbial and Enzymatic degradation of wood and wood components"*. Springer-Verlag Berlin Heindelberg New York London Paris Tokio Hong Kong 407p.

GREGUSS, P. 1955. "*Identification of Living Gymnosperms on the Basis of Xylotomy"*. Académiai Kiado Budapest. 263p.

GREGUSS, P. 1959. "*Holtzanatomie der Europaischen Lauhölzer und Staücher"*. Académiai Kiado Budapest. 330p.

GUÉRIN, P. 2003. "El Castellet de Bernabé y el horizonte Ibérico Pleno Edetano". Trabajos Varios del S.I.P. Nº101: 388p. Valencia.

JACQUIOT, C. 1955. "*Atlas d´anatomie des bois des conifères"*. Cent. Téch. Du Bois. Paris, 133p.

JACQUIOT, C., TRENARD, Y., DIROL, D. 1973. "*Atlas d´Anatomie des bois des Angiospermes"*. Cent. Téch. Du Bois. Paris, 175p.

MESADO, N., FUMANAL, Mª.P., BORDAS, V. 1997. "Estudio paleoambiental de la Cova de les Bruixes (Rosell, Castelló)". *Cuaternario y Geomorfología*, 11(3-4).93-111.

NISBET, R. 1997. "Arene Candide: Charcoal remains and prehistoric woodlans use". En Maggi, R. (ed.), *Arene Candide: a functional and environmental assessment of the holocehe sequence-excavations Bernabo Brea -Cardini, 1940-1950*. Memoire dell'Istituto Italiano di Paleontología Umana. Vol. V:103-118.

NTINOU, M. 2002. "*El paisaje en el norte de Grecia desde el Tardiglacial al Atlántico. Formaciones vegetales, recursos y usos"*. BAR International Series, 1038. 268 p.

NTINOU, M., BADAL, E., HEINZ, CH. 1999. "Resultados preliminares del proyecto etnoarqueológico de Sarakini (Tracia, Grecia). Comparación con la antracología prehistórica". *Geoarqueología i Quaternari litoral. Memorial M.P. Fumanal* . pp:179-191.

PÉREZ RIPOLL, M. 2003. "Preliminary study of pastoral activities among the Pomaks in Greek Thrace". In Kotjabopoulou E., Hamilakis Y., Halstead P., Gamble C. y Elefanti P (eds.) 2003. *Zooarchaeology in Greece. Recent Advances.* British School at Athens Studies 9.291-295.

RASMUSSEN, P. 1993. "Análisis of Goat/Sheep Faeces from Egolzwil 3, Switzerland: Evidence for Branch and Twig foddering of Livestoch in the Neolithic". *Journal of Archaeological Science*, 20.479-502.

SCHWEINGRUBER, F.H. 1990. "*Anatomie Europäischer Hölzer. Anatomy of European Woods"*. Haupt, Bern und Stuttgart. 800p.

THIÉBAULT, S. 2001. "Anthracoanalyse des établissements néolithiques de la región liguro-provençale". *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 98, 3: 399-409.

THIÉBAULT, S. 2005. "L'apport du fourrage d'arbre dans l'elevage depuis le Néolithique". Anthropozoologica 40 (1):95-108.

TSIBIRIDOU, F. 2000. "*Les Pomak dans la Thrace grecque. Discours ethnique et pratiques socioculturelles*". L'Harmattan. 391p. París.

EXPERIMENTACIÓN SOBRE RECOGIDA DE LEÑA EN EL PARQUE FAUNÍSTICO DE LOS PIRINEOS "LACUNIACHA" (HUESCA). UNA APROXIMACIÓN A LA TAFONOMÍA DEL REGISTRO ANTRACOLÓGICO

EXPERIMENTAL WORK ON FUELWOOD COLLETION AT THE PARQUE FAUNÍSTICO DE LOS PIRINEOS "LACUNIACHA" (HUESCA). AN APPROACH TO TAPHONOMY OF THE ANTHRACOLOGICAL RECORD

E. Allué[1], I. Euba[2], I. Cáceres[3], M. Esteban[3], M.J. Pérez[4]
1. Institut Català de Paleoecologia Humana i Evolució Social (IPHES). Àrea de Prehistòria (Unitat Associada al CSIC). Universitat Rovira i Virgili. Tarragona.
2. Institut d'Arqueologia Clàssica (ICAC). Tarragona.
3. Àrea de Prehistòria (Unitat Associada al CSIC). Universitat Rovira i Virgili. Tarragona.
4. Parque Faunístico de los Pirineos "Lacuniacha". Huesca.

RESUMEN

Los análisis antracológicos, además de permitir el análisis taxonómico de los carbones recuperados en los yacimientos arqueológicos, pueden aportar más datos a partir del análisis tafonómico con el fin de entender el medio y el comportamiento humano de nuestro pasado. Este análisis permite profundizar, entre otros, sobre aspectos relacionados con la explotación del combustible a través de la experimentación. Los objetivos que nos interesan en este estudio son la cuantificación, la reducción de masa y las deformaciones anatómicas de la madera antes y después de la combustión. El Parque Faunístico de "Lacuniacha" (Piedrafita de Jaca, Huesca) nos proporciona el marco natural adecuado para reproducir los procesos que nos interesan, ya que se trata de un entrono vegetal similar al que encontramos en secuencias Pleistocenas del NE Peninsular.

PALABRAS CLAVE: antracología, experimentación, tafonomía, combustible leñoso

ABSTRACT

Charcoal analyses permit to obtain data using the taphonomic analyses as well as the obtaining of taxonomic results in order to understand past environments and human behaviour. Taphonomy permits to deep in the aspects related to fuel wood exploitation using experimental work. The aim of this study is the quantitative analyse, mass reduction, anatomical deformation of wood before and after combustion. The Parque Faunístico de los Pirineos "Lacuniacha" (Piedrafita de Jaca, Huesca), gives us the natural framework to reproduce the processes we are dealing with, due to the similarity with the Pleistocene sequences from the NE of the Iberian Peninsula.

KEYWORDS: charcoal analyses, experimental work, taphonomy, fuelwood

INTRODUCCIÓN

El interés por conocer las formas de explotación del combustible leñoso surge de las preocupaciones de la arqueología con relación a todos los aspectos paleoeconómicos de las sociedades del pasado con diversas formas de organización social y económica. El estudio del combustible en Prehistoria está basado en los residuos de carbón y cenizas recuperados en yacimientos arqueológicos. La explotación de leña durante el Paleolítico depende de factores como la disponibilidad, abundancia, gasto energético, tipos de ocupación y organización socioeconómica. En la mayor parte de yacimientos del NE peninsular, el pino es la especie utilizada mayoritariamente y probablemente su explotación esté basada en la recogida de leña caída o la recogida de las ramas más bajas de dicha especie (Allué, 2002a). En este sentido consideramos que el estudio de la biomasa muerta y la reproducción experimental de la recogida de leña son aspectos indispensables para reconocer las necesidades de los cazadores-recolectores, la producción de leña y las características en estas formaciones vegetales.

En algunos estudios ya se ha aplicado este tipo de aproximación intentando no limitarse a la iden-

tificación taxonómica (Théry-Parisot, 2001; Badal, 2001; Allué, 2002b). Asimismo los aspectos relacionados con la cuantificación también han sido estudiados y valorados en trabajos anteriores que ofrecen un punto de partida a este estudio (Badal, 1992; Chabal, 1997; Piqué, 1999).

El objetivo de este trabajo es presentar el planteamiento inicial y la primera parte del proceso realizado durante los últimos meses de una experimentación arqueológica en un espacio natural protegido. Concretamente estamos trabajando en el parque faunístico Lacuniacha en el cual desde hace 2 años se desarrolla un proyecto de investigación a través de un convenio con la Universitat Rovira i Virgili. El entorno no modificado de los bosques de Lacuniacha, similares a los que se identifican durante el Pleistoceno superior a través de la antracología y la palinología (Burjachs y Allué, 2002), nos sirven de campo experimental para realizar algunas investigaciones entorno a la recogida de leña.

PARQUE FAUNÍSTICO LACUNIACHA

El Parque Faunístico Lacuniacha se localiza en pleno Valle de Tena, en la comarca del Alto Gállego (Aragón), a escasos 2 Km. del pueblo de Piedrafita de Jaca. Su inauguración tuvo lugar en el año 2001 a raíz de una iniciativa privada cuyo objetivo era preservar la flora del enclave y fomentar la llegada de fauna autóctona, en muchos casos extinguida en estas latitudes.

A grandes rasgos se puede distinguir un piso de vegetación montano húmedo de bosques caducifolios en la parte más baja del parque. En estas formaciones vegetales encontramos especies arbóreas como fresnos (*Fraxinus excelsior*), abedules (*Betula pendula*), pino albar (*Pinus sylvestris*), álamos (*Populus tremula*) y hayas (*Fagus sylvatica*) etc. En el sotobosque están presentes los arbustos como avellano (Corylus avellana), serbal de los cazadores (*Sorbus aucuparia*), acebo (*Ilex aquifolium*) y boj (*Buxus sempervirens*). En la parte alta del parque, con un piso vegetal prácticamente subalpino y con unas condiciones más extremas, la cubierta arbórea está conformada por pinares de pino negro (*Pinus uncinata*), abedul (B*etula pendula*), cerezo silvestre (*Prunus padus*), y un denso sotobosque de brezo (*Calluna vulgaris*), enebro (*Juniperus comunis*), rododendro (*Rhododendron ferrugineum)…*etc.

Además de toda la fauna natural propia del entorno, este espacio natural contiene otras especies, extinguidas en los pirineos, en régimen de semilibertad y que han sido introducidas con el objetivo de recrear un espacio natural parecido al que podríamos contemplar hace diez mil años. El bioparque Lacuniacha con unas 30 Ha. de superficie está dividido en grandes y espaciosos recintos que acogen, entre herbívoros y carnívoros, a más de 60 animales de 10 especies distintas. Cada uno de estos grupos faunísticos ocupa una zona del parque que ha sido cuidadosamente estudiada para que reúna las condiciones óptimas para su adaptación y las necesidades de su hábitat. De la familia de los cérvidos podemos contemplar ciervo, reno (*Rangifer tarandus*), gamo (*Dama dama*) y corzo (*Capreolus capreolus)*. Entre los caprinos cabra montés (*Capra pyrenaica hispanica)* y sarrio. El herbívoro más grande en cautividad es bisonte europeo (*Bison bonasus)* que ocupa la zona donde se localizaba la laguna de origen glaciar que da nombre al parque. Los cánidos están representados por lobo europeo (*Canis lupus lupus*) y los felinos por lince boreal (*Lynx lynx lynx*). Además de todas estas especies algunas de ellas ya exóticas en estas latitudes, encontramos el primitivo caballo salvaje llamado de Przewalski (*Equus przewalski*).

METODOLOGÍA

La experimentación se ha planteado con el fin de valorar todos los aspectos relacionados con los diferentes procesos desde la recogida de la leña hasta el análisis antracológico de los residuos de combustión. La complejidad de todo el proceso provoca la intervención de numerosas variables y técnicas diferentes que se intentan controlar y aplicar en todas las fases del experimento. Hasta el momento hemos realizado dos recogidas de leña, una combustión al aire libre, el análisis de los residuos producidos y una combustión en laboratorio.

Los parámetros elegidos para cada una de las fases han sido tomados de forma aleatoria (Ej. tiempos de recogida de leña) o bien obligados por aspectos logísticos (Ej. tiempo de la combustión, soporte de la combustión). A partir de éstos introduciremos variables o continuaremos en la misma línea dependiendo de los resultados obtenidos

ANÁLISIS DE LOS CARBONES Y LA MADERA

El análisis antracológico está basado en la identificación taxonómica de carbones de origen mayoritariamente arqueológico (Chabal et al, 1999; Badal et al., 2003). El análisis implica además una cuantificación del registro a veces cuestionada por la dificultad que existe para inferir desde el fragmento de carbón hasta el bosque. La cuantificación está basada en el número de fragmentos, el peso y la presencia/ausencia. Estos sistemas de cuantificación y la representatividad de los registros antracológicos ya ha sido ampliamente discutidos por diversos autores (Heinz, 1990; Badal, 1992; Chabal ,1997; Piqué, 1999; Asouti y Hather, 2001). El análisis de la madera se

realiza mediante la preparación de láminas delgadas y habitualmente en arqueología se utiliza para la identificación de objetos (Asensi, 2002).

Para la identificación taxonómica hemos utilizado un microscopio de luz reflejada Olympus BH2. Para la observación de las láminas se utilizará la luz incidente del mismo microscopio. La preparación de láminas se realizará con un microtomo y con el procedimiento de Schweingruber (1990).

ANÁLISIS TAFONÓMICO

El estudio de las deformaciones de la madera a través del registro antracológico se ha desarrollado recientemente con el fin de entender los procesos que sufre la madera antes y después de la combustión (Allué 2002b; Théry-Parisot, 2001). Los procesos que tienen lugar en la formación del registro antracológico son el crecimiento, la muerte biológica de la planta, la combustión, la fosildiagénesis y la excavación (recuperación del registro fósil) (**Fig. 1**). El crecimiento de la planta está afectado por diversos agentes biológicos y físico-químicos que dependen de las condiciones en las que esta crece o bien de la acción antrópica. El tipo de modificaciones que sufre la madera es de diversa índole; los nudos, la modificación del tamaño de las células o la transformación por el crecimiento irregular son algunas de ellas. La combustión es el proceso producido bien por la acción antrópica o bien por agentes naturales (incendios) que modifican la madera convirtiéndola en carbón. Este proceso está condicionado por los mecanismos que caracterizan la carbonización y depende de variables como el tiempo de combustión, la temperatura, el calibre de la madera, las propiedades y condiciones de ésta. La carbonización produce transformaciones en la estructura interna de la madera y en su morfología (Loreau, 1994; Chabal et al, 1999). Los procesos fosildiagenéticos están causados por agentes físico-químicos y naturales/ biológicos, debido a mecanismos como el hielo-deshielo, pisoteo y presión del sedimento, condicionados por el tipo de sedimentación y otros factores biológicos que afectan a la formación del depósito. Finalmente, la excavación y el muestreo son los últimos procesos que sufre el carbón antes de su estudio. La fragmentación es una de las transformaciones que afecta principalmente a los carbones durante su recogida, sobre todo si se utilizan técnicas de flotación.

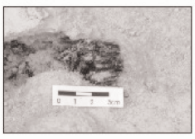
PROCESOS	AGENTES	MECANISMOS	MODIFICACIÓN/ALTERACIÓN	OBJETIVOS
Crecimiento de la Planta				
 Muerte de la planta	ANTRÓPICOS NATURALES	VIENTO, RAYOS, CRECIMIENTO DE LA PLANTA, PODA	RESQUEBRAJADURAS, NUDOS, ALTERACIONES EN LOS ANILLOS DE CRECIMIENTO	PALEOECOLOGÍA Y CLIMATOLOGÍA TÉCNICAS DE EXPLOTACIÓN
 Combustión	ANTRÓPICOS NATURALES	CONDICIONES AMBIENTALES ALMACENAMIENTO/PODA PUTREFACCIÓN/DEGRADACIÓN	ALTERACIONES DE LA ESTRUCTURA CELULAR	ESTRATEGIAS DE EXPLOTACIÓN DEL COMBUSTIBLE ESTADO DE LA MADERA ANTES DE LA CARBONIZACIÓN
 Fosildiagénesis	ANTRÓPICOS NATURALES	CARBONIZACIÓN	FISURAS, VITRIFICACIÓN, FRAGMENTACIÓN, REDUCCIÓN DE MASA, DEFORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA CELULAR	CADENA OPERATIVA DEL FUEGO
 Recuperación del registro	NATURALES	PISOTEO PRESIÓN SEDIMENTARIA HIELO-DESHIELO	FRAGMENTACIÓN, FIRURAS, DEFORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA CELULAR	CARACTERÍSTICAS DEL DEPÓSITO
	ANTRÓPICO	RECOGIDA DE LOS CARBONES	FRAGMENTACIÓN	CUANTIFICACIÓN DEL REGISTRO CONVSERVACIÓN DEL MATERIAL

Fig. 1. Procesos que producen alteraciones en el registro antracológico

El objetivo del estudio de las modificaciones anatómicas sobre este tipo de material es profundizar en el conocimiento sobre la forma en que el material ha llegado al yacimiento, sobre la formación del depósito en si mismo y las alteraciones que se generan sobre el material arqueológico (en este caso antracológico).

DESCRIPCIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS PRELIMINARES

RECOGIDA DE LEÑA

La zona elegida para las dos primeras recogidas de leña se encuentra situada enfrente del recinto de los lobos. Esta área no es accesible al público y no tiene ningún tipo de cuidado (limpieza del sustrato, podas etc), que puedan alterar la zona experimental. La especie dominante en el área es el pino albar (*Pinus sylvestris*). Otras especies tales como acebo (*Ilex aquifolium*), haya (*Fagus sylvatica*) y roble (*Quercus petraea*) también están presentes. También observamos algún abedul (*Betula pendula*), serbal (*Sorbus aucuparia*) y *Rosa* sp.. En la primera zona encontramos todas las especies enumeradas, en cambio en la segunda el pino es mayoritario y únicamente encontramos además de esta, el acebo (*Ilex aquifolium* y frambueso (*Rubus idaeus*.).

Desde nuestro punto de vista, no es posible reproducir con exactitud la forma de recogida de la leña de los cazadores recolectores del Paleolítico. Por lo tanto la información que obtenemos en esta primera fase es únicamente informativa en relación a los individuos que recogen, la forma y la cantidad. Más adelante deberemos comparar con datos etnográficos para obtener, de esta fase del proyecto, una mayor utilidad. El objetivo del experimento es recolectar madera del suelo en todas las estaciones del año y en diferentes zonas con formas de recogida que puedan repetirse. La madera recogida será procesada con diferentes finalidades como la realización de fuegos al aire libre y combustiones en laboratorio. Hasta el momento hemos recogido madera en dos ocasiones, Enero y Mayo, en dos áreas diferentes que se delimitaron con barras de hierro con el fin de poder repetir las recogidas.

La recolección de la leña del primer experimento (Lac05Exp1) se realizó en un área de 50m^2 en una pendiente de unos 40º situado enfrente del recinto de los lobos. Esta primera actividad fue realizada por cuatro mujeres durante 30 minutos. Se recogieron un total de 46, 5 Kg. de leña. La longitud máxima de la madera es de 190 cm y la mínima de 29 cm. El grosor oscila entre 8 y 1cm de diámetro. Una segunda experimentación (Lac05Exp2) se realizó en la misma pendiente pero en otra zona de 100m^2. Esta vez la recogida la realizaron dos mujeres y se llevo a cabo una recogida de la totalidad de la leña del suelo que duró aproximadamente diez minutos (**Fig. 2**). El estudio y cuantificación de esta segunda recolección está hasta el momento en proceso.



Fig. 2. Imágenes del proceso de recogida de leña y de la combustión al aire libre

En ambas experimentaciones, las ramas se recogieron y acumularon en el camino para luego ser trasportadas al laboratorio o lugar de combustión. También se recogieron helechos, hojas y piñas para el encendido del fuego. Muchas ramas estaban degradadas, mantenían la corteza, tenían musgo y microorganismos vivos.

COMBUSTIÓN AL AIRE LIBRE

El objetivo de esta fase es realizar diferentes combustiones al aire libre con el fin de entender aspectos relacionados con la representatividad taxonómica. De hecho se pretende realizar diversos fuegos con el material de cada una de las recogidas dependiendo de la cantidad de leña obtenida.

Hasta el presente solo hemos realizado la combustión de parte de una de las recolecciones de madera. Ésta se realizó en Enero de 2005 en un día de nieve y viento, utilizando únicamente una parte del material recogido (**Fig. 2**). La leña recogida se separó en cuatro grupos según el diámetro. De cada rama se guardó una muestra para la combustión en mufla y para la observación de la madera con láminas finas.

De un total de 46,5 Kg. seleccionamos 8,7 Kg. para encender nuestro primer fuego. Las ramas estaban todavía húmedas. El fuego plano sin ningún tipo de estructuración se realizó sobre una superficie de cemento en una nave abierta. Encendimos el fuego con helechos, musgos, piñas y hojas que tardó en prender diez minutos, luego pusimos las ramas más finas. Una vez encendido el fuego colocamos las ramas de grosor medio, durante los primeros 20 minutos de combustión y entonces colocamos las ramas más gruesas. En 25 minutos añadimos la totalidad de la leña seleccionada para el fuego. Este no produjo mucho calor, hay que tener en cuenta que la temperatura ambiente era de aproximadamente 1ºC y hacía viento; el humo era aromático y abundante. Seguramente esto se debe a que la madera estaba degradada y en condiciones húmedas, pero también influirían las características del pino albar. Esta especie domina en el área muestreada y es mayoritaria en el fuego como veremos más adelante.

Para controlar la temperatura de combustión utilizamos 4 termocuplas (T1, T2, T3, T4) (Modelo: Martín-Marten MP-1996). Colocamos la T1 en contacto con el suelo; la T2 en el medio del combustible; la T3 encima del mismo y la T4 en contacto con las llamas. Sin embargo, se movieron durante la combustión. La temperatura máxima que alcanzó fueron 600ºC. Si observamos el gráfico de temperaturas vemos como las temperaturas máximas las alcanzan la termocuplas situadas en el suelo (T1) y en contacto con las llamas (T4) (**Fig 3**). La grandes fluctuaciones son debidas al movimiento natural del fuego, que en el momento que provocaba que una termocupla se apartase, la temperatura bajaba en picado. Esto fue debido a su vez, a la temperatura ambiental de entorno a 1ºC.

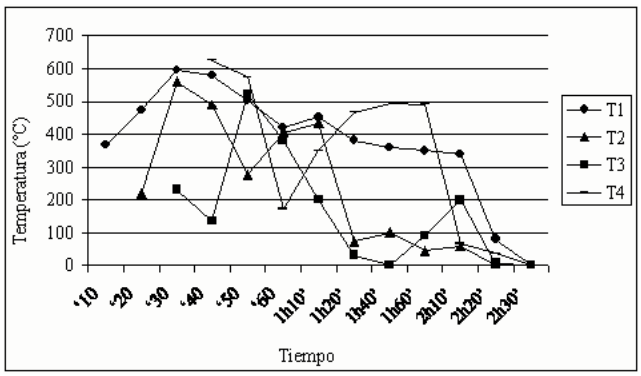


Fig. 3. Gráfico de representación de temperaturas del fuego al aire libre

Tabla I. Resultados del análisis antracológico del residuo de la combustión al aire libre

Taxon	núm	%
Pinus sylvestris	227	90,8
Sorbus	15	6
Rosa	4	1,6
Betuna	2	0,8
Piña	1	0,4
Total analizado	250	100

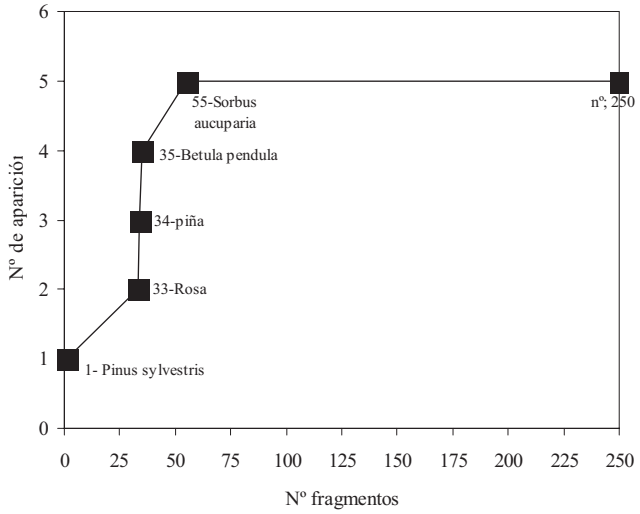


Fig. 4. Gráfico de relación entre el número de fragmentos estudiados y el número y orden de aparición

El fuego duró 2 horas y 30 minutos y la temperatura se midió cada 15 minutos. El fuego dejó de producir llamas en una hora y el humo se hizo más abundante. En dos horas dejamos de poner leña y las ramas se separaron para apagar el fuego. Todos los residuos se recogieron y se llevaron al laboratorio. Las cenizas de la combustión al aire libre se recogieron para realizar el estudio de fitólitos. Los carbones se recogieron para la identificación de la madera, análisis tafonómico y cuantitativo. La masa total del residuo de carbones pesó 627,7 grs.

Los resultados del análisis de 250 fragmentos de la fracción >4mm de la primera combustión, muestran de forma evidente un porcentaje mayoritario de *Pinus sylvestris*. Además se han identificado otras especies como *Rosa*, *Sorbus aucuparia* y *Betula pendula* (Tab. I). Con respecto a la relación entre especies que encontramos en la zona de recogida existen diferencias entre los taxones. Sin embargo consideramos que la única que realmente es importante en el medio y no está recogida es el acebo. El resto crece de forma puntual y por ejemplo los robles son ejemplares jóvenes. Con respecto a la aparición de los taxones, a los 250 fragmentos ya han aparecido todos los que se han quemado. Como veremos posteriormente se identificarán las ramas separadas. El orden de aparición es*: Pinus, Rosa, Betula* y *Sorbus* (**Fig. 4**).

COMBUSTIÓN EN EL LABORATORIO

La combustión en laboratorio tiene como objetivo observar las modificaciones de la carbonización en un medio controlado. Para ello hemos realizado combustiones individuales de fragmentos de las ramas en una mufla (Naberthern modelo L9), que también han sido sometidas a la combustión al aire libre. Para limitar las variables se decidió realizar dos procesos diferentes, una combustión a 350º±50 y otra a 700º ±50. El tiempo utilizado para cada proceso fue de 12 minutos aproximadamente. El tamaño de cada fragmento tenía una media de 6,7 cm de longitud, 1,7 cm de grosor y un peso medio de 6,6 gr. La pérdida de peso media ha sido diferente en cada una de las temperaturas (**Fig. 5**). Observamos una mayor pérdida de masa en los fragmentos carbonizados a 700º.

El análisis taxonómico del material carbonizado en mufla ha proporcionado cuatro taxones. Los mismos que se identifican en el análisis antracológico del material carbonizado al aire libre. La mayor parte de los fragmentos muestran alteraciones de carácter biológico cuyo origen es todavía desconocido (**Fig. 6**). Además se han identificado fisuras relacionadas con la combustión en zonas sensibles como áreas alteradas o radios. No se observan modificaciones significativas entre los fragmentos quemados a 300ºC y 700ºC. Sin embargo en experimentos anteriores de combustión en mufla esta diferencia si se observa (Allué, 2002a). Seguramente la diferencia depende no solo de la temperatura sino de otras variables como el tiempo y el grado de degradación de la madera.

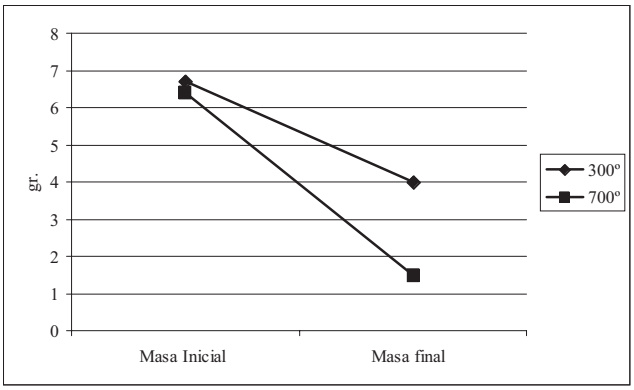


Fig. 5. Gráfica de reducción de masa de las muestras de la combustión en laboratorio

DISCUSIÓN

Desde nuestro punto de vista la realización de estos primeros experimentos y su continuidad proporcionarán un punto de partida para entender en profundidad los registros antracológicos. Asimismo mejorarán los aspectos relacionados con la interpretación de los procesos de formación de este registro.

Como ya hemos señalado con anterioridad, la recogida de leña que realizamos no es representativa. Es decir que no pretende una reproducción exacta de lo que pudo haber sido la recogida de combustible por parte de cazadores-recolectores. Los referentes etnográficos señalan que la recogida de leña la realizan las mujeres y los niños. Asimismo el aprovisionamiento de madera muerta es prioritario, sobretodo para la explotación inmediata (Heizer, 1963). En nuestro experimento hemos visto que en pocos minutos se puede recoger leña suficiente, sin grandes esfuerzos, para mantener un fuego durante horas. Asimismo a través de la repetición de los ensayos en la misma área, comprobaremos el desgaste del combustible.

La combustión es una de las fases que alteran la madera y de este proceso depende en gran medida las características del registro antracológico. Es decir, los datos cualitativos, cuantitativos y las deformaciones de los carbones. Desde la simplicidad de la experiencia realizada hasta el momento, hemos observado que este proyecto puede aportar datos a la interpretación antracológica. En primer lugar, los datos tafonómicos nos

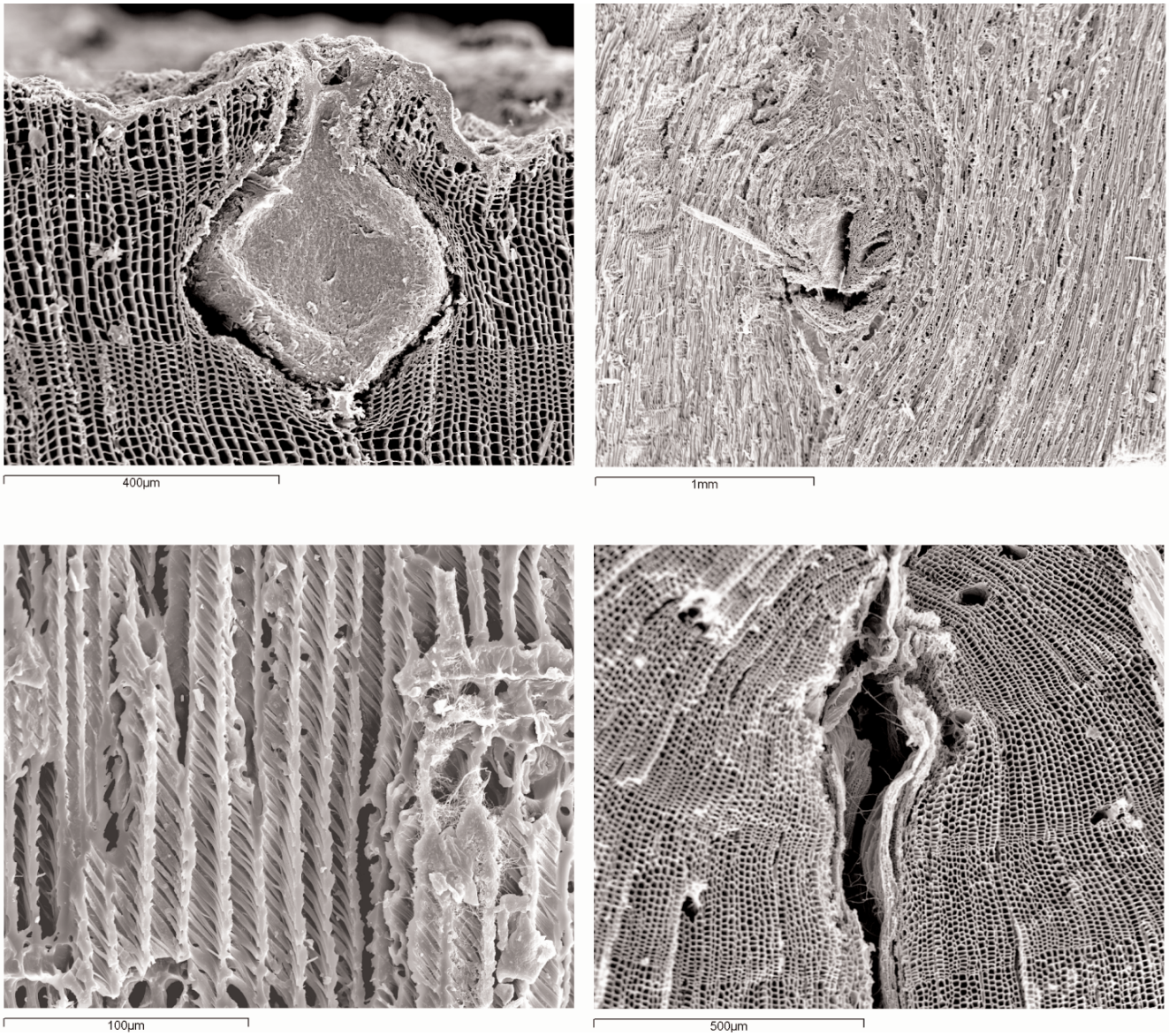


Fig. 6. Fotografías realizada con Microscopio Electrónico de Barrido en las que se pueden observar diferentes alteraciones de la madera.

Tabla II. Relación de presencia/ausencia de taxones en la zona experimental y el análisis antracológico

Experimento 1 (LAC05EXP1)		Taxones en la zona experimental	Taxones análisis antracológico
Árboles	*Quercus petraea*	X	
	Pinus sylvestris	X	X
	Betula pendula	X	X
	Fagus sylvatica	X	
Arbustos	*Rosa*	X	X
	Sorbus aucuparia	X	X
	Ilex aquifolium	X	

indican que no se pierde el material quemado en su totalidad. Es decir que existe representatividad de todo lo quemado en el posterior análisis. Sin embargo, debemos tener en cuenta que la duración del fuego fue corta y que datos de otros autores indican una importante diferencia entre la reducción de masa entre especies (Bazile-Robert, 1982; Loreau, 1994). Esta diferencia en la reducción de masa, que provoca la total desaparición de un taxón, no ha sido advertida en nuestros experimentos. En segundo lugar, observamos que las especies con una mayor producción de biomasa muerta como puede ser el pino, son más accesible en este tipo de recogida. En cambio, las especies poco productoras no aparecen en la leña recogida. Por lo tanto la disponibilidad en relación a la producción de biomasa muerta es un elemento indispensable para la interpretación de los registros antracológicos. Finalmente, las alteraciones observadas en los carbones analizados son mayoritariamente bioló-

gicas, sin embargo el origen todavía no lo hemos podido precisar. Estas alteraciones aparecen en la mayor parte de fragmentos, sin embargo esto no es habitual en los registros antracológicos.

CONCLUSIÓN

Los estudios antracológicos de las secuencias arqueológicas estudiadas hasta el momento han proporcionado una amplia serie de resultados que aportan datos significativos sobre las secuencias. Sin embargo consideramos que la utilización y aplicación de otras técnicas así como los ensayos experimentales contribuyen a profundizar en algunos aspectos que se han tratado puntualmente. Hasta el momento los datos que aportamos con este trabajo son únicamente un punto de partida que permitirá en un futuro entender e interpretar mejor los registros antracológicos. Consideramos que todavía es precipitado realizar conclusiones definitivas que puedan de momento aplicarse al registro antracológico.

AGRADECIMIENTOS

Los trabajos experimentales desarrollados en Lacuniacha se realizan bajo los auspicios del Convenio de Colaboración firmado entre el Parque Faunistico de los Pirineos y la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona. Agradecemos la colaboración de todos los trabajadores de Lacuniacha, así como de su director, Sr. Javier Galuchino. Para realizar este proyecto hemos obtenido financiación de 2004BE000303 (Generalitat de Catalunya) y SGR20010013 (Generalitat de Catalunya). M.E. es becaria de la Fundación Atapuerca. Agradecemos a Marisol García por su colaboración en el proceso de combustión con la mufla.

BIBLIOGRAFIA

ALLUÉ, E. 2002a. "Dinámica de la vegetación y explotación del combustible leñoso durante el Pleistoceno Superior y el Holoceno del Noreste de la Península Ibérica a partir del análisis antracológico". Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili. ISBN:T 1563-2003/ISBN84-688-5284-8, Tarragona.

ALLUÉ, E. 2002b. "Preliminary issues regarding the taphomomic study of archaeological charcoal upon the record from the Abric Romaní (Capellades, España)", pp.447-452 en Current topics on taphonomy and fossilization, Valencia, Ed. M. Renzi de, M. V. Pardo, M. Belinchón, E. Peñalver, P. Montoya, A. Márquez-Aliaga, Ajuntament de Valencia, Valencia.

ASENSI AMORÓS, M.V. 2002. "Wood from ancient Egypt the Ramesseum and the Valley of the Queens (18th Dynasty-Roman period). A preliminary report", pp.273-277 en Charcoal Analysis. Methodological approaches, palaeoecological results and wood uses. Proceedings of the Second International Meeting of Anthracology. Ed. S. Thiébault, BAR International Series 1063.

ASOUTI, E., HATHER, J. 2001. "Charcoal analysis and the reconstruction of ancient woodland vegetation in the Konya Basin, south-central Anatolia, Turkey: results from the Neolithic site of Çatalhöyük East". Veg. Hist. and Archaeo. 10 23-32 (2001).

BADAL, E. 1992. "L'anthracologie préhistorique: à propos de certains problèmes méthodologiques". Bull. Soc. Bot. Fra. 139 168-189 (1992).

BADAL, E. 2001. "Llenya per al foc", pp. 105-106 en De neandertals a cromanyons. L'inici del poblament humà a les terres valencianes. Ed. V. Villaverde, Universitat de Valencia, Valencia.

BADAL, E., CARRIÓN, Y., RIVERA, D., UZQUIANO, P. 2003. "La arqueobotánica en cuevas y abrigos: objetivos y métodos de muestreo", pp. 19.29 en La recogida de muestras en arqueobotànica: objetivos y propuestas metodológicas. Eds. R. Buxó, R. Piqué Publicación del Primer Encuentro del Grupo de Trabajo de Arqueobotánica de la Península Ibérica. Barcelona-Bellaterra, 2000. Museu d'Arqueologia de Catalunya, Barcelona.

BAZILE-ROBERT, E. 1982. "Données expérimentales pour l'anthracolanalyse". Études Quaternaires Languedociennes 2 25-32 (1982).

BURJACHS, F., ALLUÉ, E. 2002. "Paleoclimatic evolution during the last glacial cycle at the NE of the Iberian Peninsula" pp. 1-10 en *Quaternary climatic changes and environmental crises in the Mediterranean Region*, vol. 1. Eds. M.B. Ruiz Zapata, M. Dorado Valiño, A. Valdeolmillos, M.J. Gil García, I. Bardají Azcárate, I. de Bustamante, I. Martínez Mendizábal, Alcalá de Henares: Universidad de Alcalá, Madrid.

CHABAL, L. 1997. Forêts et sociétés en Languedoc (Néolithique final, Antiquité tardive). L'anthracologie, méthode et paléoécologie. Documents d'Archéologie Française, nº63, Eds. de la Maison des Sciences de L'Home, CNRS, Paris.

CHABAL, L., FABRE, L., TERRAL, J.F., THÉRY-PARISOT, I. 1999. "L'anthracologie", pp. 43-104 en La Botanique. Ed. A. Ferdière, Eds. Errance, Paris.

HEINZ, C. 1990. Dynamique des végétations holocénes en mediterrannée nord-occidentale d'après l'anthracoanalyse de sites préhistoriques methodologie and paleoécologie. Paleobiologie Continentale XVI 1-212.

HEIZER, R.F., 1963. "Domestic fuel in primitive society" Journal of the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland 93 186-194.

LOREAU, P. 1994. "Du bois au charbon de bois: approche experimental de la combustion". DEA Environnement et Archéologie, Université Montpellier II, Montpellier.

PIQUÉ, R. 1999. "Quantification in Archaeobotany: charcoal analysis and firewood management", pp. 189-200 en New Techniques for Old Times. Computer applications and quantitative methods in archaeology.

Proceedings of the 26th Conference, Barcelona, BAR International Series 757.

SCHWEINGRUBER, F.H. 1990. Mikroskopische Holzanatomie. Anatomie microscopique du bois. Microscopic wood anatomy, 3ª edición. Swiss Federal Institute for Forest, Snow and Landscape Research, Birmensdorf.

THÉRY-PARISOT, I. 2001. Économie des combustibles au Paléolithique. Dossier de Documentation Archéologique 20 CNRS, Paris.

ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN QUÍMICA DEL Fe EN MADERA ARQUEOLÓGICA SUBACUATICA TRATADA PREVIAMENTE CON PEG 4000

STUDY OF THE Fe CHEMICAL EXTRACTION IN WATERLOGGED ARCHAEOLOGICAL WOOD PREVIOUSLY TREATED WITH PEG 4000

Mª LL. Escoda[1] & J.J. Suñol[1]
1. Dept. de Física. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona.

RESUMEN

Debido a la gran cantidad de muestras arqueológicas impregnadas con PEG que se encuentran contaminadas por compuestos insolubles de hierro, se plantea la posible extracción y formación de complejos Fe-L (L=PBTC) y sus efectos en (i) la estructura de la matriz orgánica, (ii) la estructura y propiedades físicas del PEG y (iii) el comportamiento de la muestra en la etapa posterior de almacenamiento. El proyecto analiza la formación de compuestos químicos y posibles modificaciones estructurales en el proceso de extracción del hierro. Consiste en un estudio sistemático de un sistema químico y su influencia en los procesos de precipitación de Fe^{3+} en medio acuoso. El proyecto se fundamenta en: (1) desarrollar un proceso experimental de optimización para la extracción de las sales contaminantes y (2) encontrar las técnicas analíticas óptimas que permitan apreciar modificaciones estructurales de los diferentes sistemas.

Se determina la cantidad de hierro extraído mediante A.A. Las interacciones entre PBTC y PEG se analizan por IR. Las modificaciones de determinadas propiedades físicas se determinan por DSC y las estructurales mediante SEM.

En las condiciones termodinámicas óptimas se obtiene una extracción superficial del hierro (30-35%). La disolución del PEG origina modificaciones de la masa y el volumen de la muestra.

PALABRAS CLAVE: Madera arqueológica subacuática, PEG4000, Extracción del Fe.

ABSTRACT

A great amount of archaeological waterlogged word impregnate with PEG presents contamination due to non-soluble iron compounds. It was analyzed the extraction and formation of Fe-L (L=PBTC) complex and their effects in (i) the structure of the organic matrix, (ii) the structure and physic properties of PEG and (iii) the properties evolution during the ulterior storage. This work analyzes the formation of chemical compounds and the structural modifications produced during the process of iron extraction. Consist in a systematic study of a chemical system and their influence in the processes of Fe^{3+} precipitation in aqueous media. The project is based in: (1) the development o fan experimental process to optimize the extraction of salts contamination and (2) to determine the accurate experimental techniques needed to detect the structural modifications of the different systems.

The extracted iron content was calculated by AA. The interactions between PBTC and PEG were performed by IR. The modification of the thermal behaviour was followed by DSC calorimetry, and the changes in structure by SEM with coupled microanalysis. In the best thermodynamic conditions it was obtained the extraction of surface iron (30-35%). The PEG dissolution provokes modifications in the mass and volume of the wood sample.

KEYWORDS: waterlogged archaeological wood, PEG 4000, Fe extraction.

INTRODUCCIÓN

Las muestras de madera arqueológica subacuatica provienen del Centro Arqueológico Subacuatico de Catalunya (CASC). Son muestras impregnadas con Polietilenglicol 4000 (PEG 4000) y con evidentes signos de deterioro.

La contaminación de la madera por sales de hierro degrada el PEG 4000 y origina graves dete-

rioros en la estructura de las piezas. Esta contaminación puede dar lugar a pérdidas importantes en el Patrimonio Cultural debido a la gran cantidad de piezas de madera arqueológica que se conservan en los museos (Jespersen, 1987).

OBJETIVOS

Los objetivos del presente proyecto se pueden esquematizar en dos:

Disolución y extracción de las incrustaciones debidas a la presencia de Fe^{3+}-Fe^{2+} en madera subacuática mediante un agente químico.

Conservación de las características físicas, químicas y estructurales de la madera y del PEG 4000 durante el periodo de postratamiento.

INFORMACIÓN PREVIA

Referente al primer objetivo se requiere un estudio detallado de la interacción química (MacLeod, 1990) entre:

- los componentes químicos naturales de la madera y el Fe como agente contaminante.
- los diferentes grupos funcionales del PEG 4000 de la madera y el agente contaminante.
- el agente químico quelante y las sales de Fe presentes en la madera subacuática.
- el agente quelante y los componentes naturales de la madera y del polímero.

Este estudio previo nos conduce a utilizar como agente quelante el Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxilico (PBTC) por sus propiedades y aplicaciones en diferentes ámbitos (Salvador, 1998):

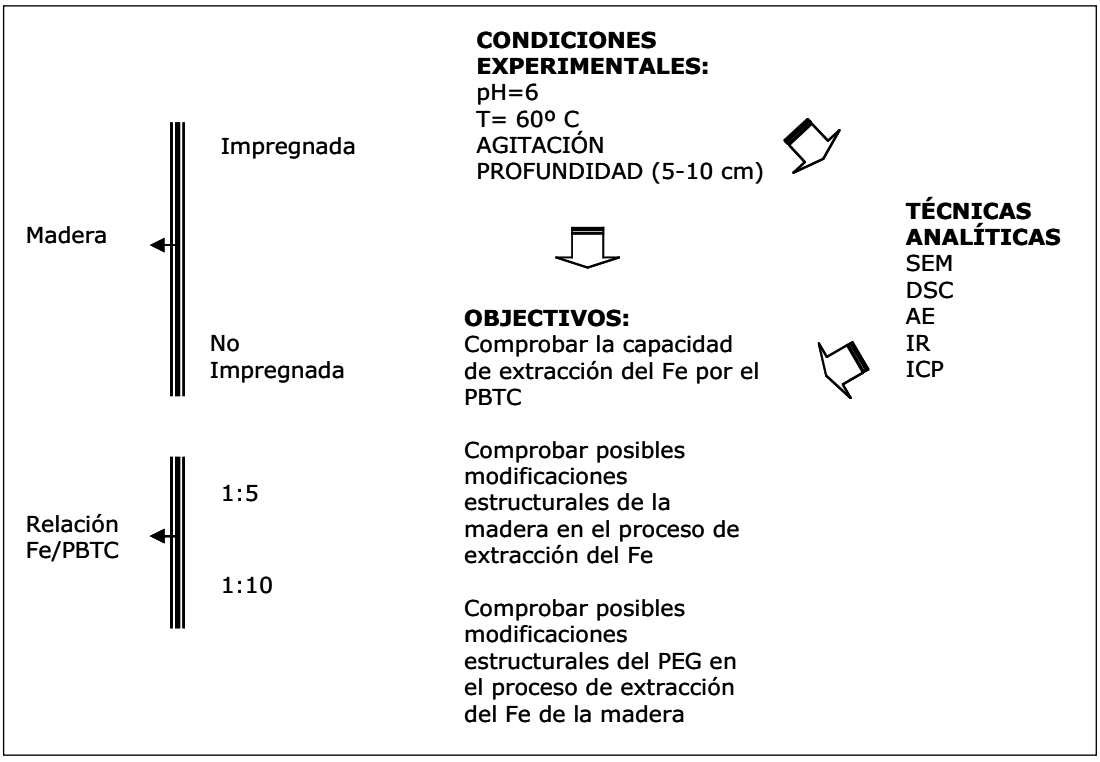
Industrial:
1. Estabilizador de la dureza (Efecto Threshold).
2. Modificador de la estructura cristalina (Efecto dispersante)
3. Desfloculador e inhibidor de la corrosión.

Ámbito químico:
1. Una elevada capacidad de adsorción en superficies polares
2. Una gran afinidad por los cationes polivalentes. (Diagrama de predominio H-Fe-PBTC en función del pH)

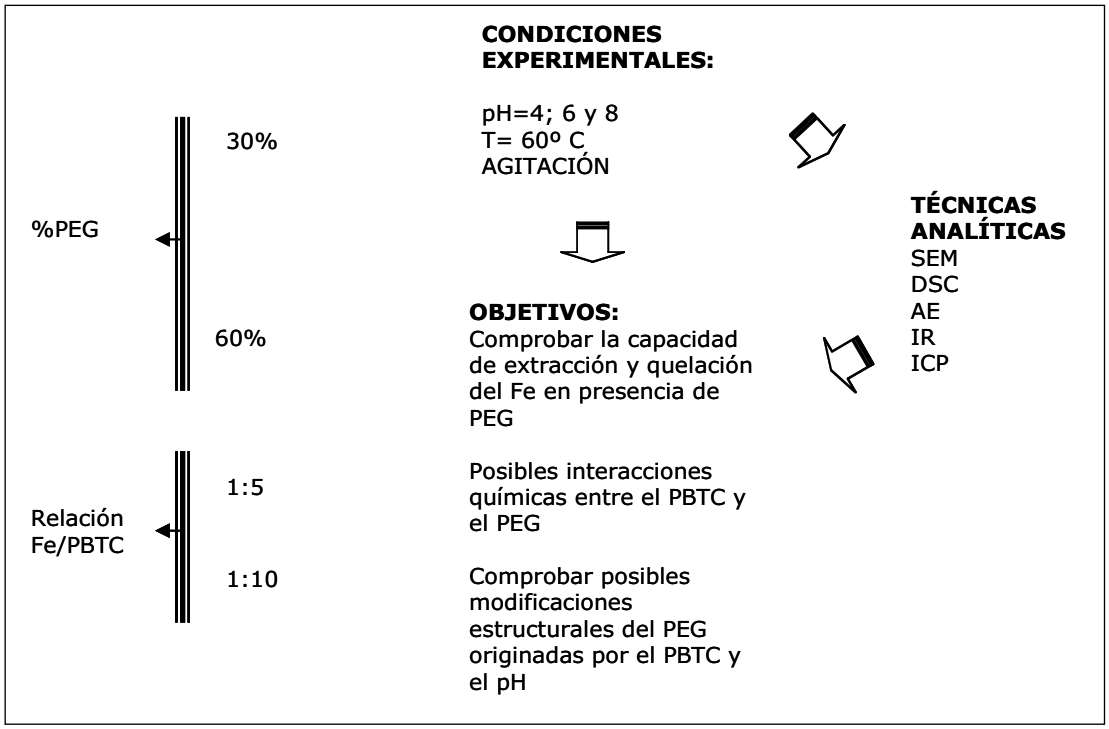
En este proyecto se ensaya el PBTC como posible agente que disuelve y extrae las incrustaciones de sales de hierro del interior de la madera impregnada con PEG 4000 y, también como, agente inhibidor de nuevas incrustaciones.

ESQUEMA EXPERIMENTAL DEL PROCESO

El proceso experimental se puede dividir en dos grandes líneas. En la primera interesa diseñar un conjunto de experimentos que permitan obtener óptimos resultados en el proceso de extracción del hierro sin originar modificaciones estructurales importantes en la madera arqueológica subacuática. Las condiciones termodinámicas ideales se obtienen después de numerosos ensayos previos. Se esquematizan en el siguiente recuadro (Escoda, 2001):



En la segunda línea interesa diseñar un conjunto de experimentos que permitan obtener las condiciones termodinámicas del proceso de extracción del hierro sin modificar las características físico-químicas del polímero de impregnación. Se esquematiza el proceso en el recuadro siguiente:



TÉCNICAS ANALÍTICAS

Se utilizan diferentes técnicas analíticas con objetivos muy diferentes:

Absorción atómica (AA):
- muestras de madera:
- muestras de PEG:
  1. Determinación de la capacidad de penetración, disolución y extracción del PBTC.
  2. Determinación de la relación Fe/PBTC más idónea.
  3. Comprobación de las condiciones termodinámicas más idóneas.

Microscopia electrónica (SEM):
- muestras de madera:
- muestras de PEG:
  1. Determinación de incrustaciones residuales.
  2. Modificaciones estructurales del PEG 4000 impregnado en la madera.
  3. Modificaciones de las características físico-químicas y estructurales de la madera.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC):
- muestras de madera:
- muestras de PEG:
  1. Comprobación de la estabilidad térmica de las mezclas PEG-PBTC.
  2. Comprobación de las condiciones termodinámicas más idóneas.

Análisis de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN):
- muestras de madera:
- muestras de PEG:
  1. Determinación de las interacciones químicas de los diversos grupos funcionales orgánicos del PEG y PBTC

La técnica de **análisis elemental** (AE) se utiliza como técnica de determinación cuantitativa complementaria.

RESULTADOS

SEM:
- De las microfotografías se observa una degradación importante de la pared celular de las muestras (**Fig. 1**). Existe una impregnación incorrecta del polímero PEG 4000 (**Fig. 2**).
- El detector de rayos X (EDX) nos indica cantidades de Fe residual en la muestra de madera arqueológica subacuatica tratada junto con azufre (**Fig. 3**). Este resultado indica la posibilidad de formación de sulfuros de hierro (**Figs. 4** y **5**). No se puede determinar la relación estequiométrica de los elementos químicos.

- El proceso de extracción es, fundamentalmente, superficial.

ICP-AA:

- Los análisis cuantitativo de hierro extraído de la madera oscila entre 15000 a 17000 ppm.

RMN:

- Se determina la formación de esteres insolubles como resultado de la hidrólisis química del polímetro (PEG 4000) y del agente quelante (PBTC) (**Fig. 6**).

DSC:

- Modificaciones en los puntos de fusión del polietilenglicol. La disminución de esta temperatura depende de la relación PBTC/PEG 4000. Debido a este factor el proceso de extracción se realiza a 25° C con agitación (**Fig. 7**).

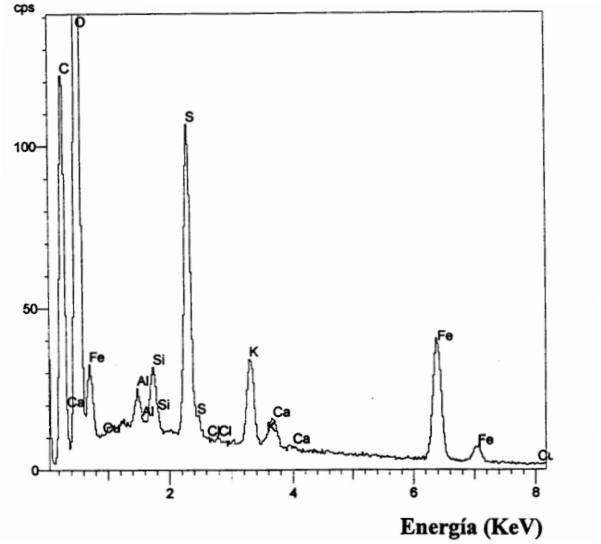


Fig. 3. Los resultados de EDX muestran la presencia de Fe y S en la madera impregnada con PEG

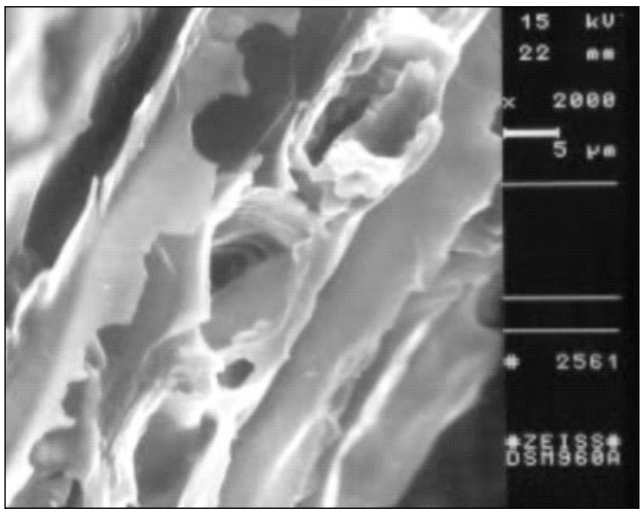


Fig. 1. Imagen SEM. Deterioro de las fibras de la madera arqueológica

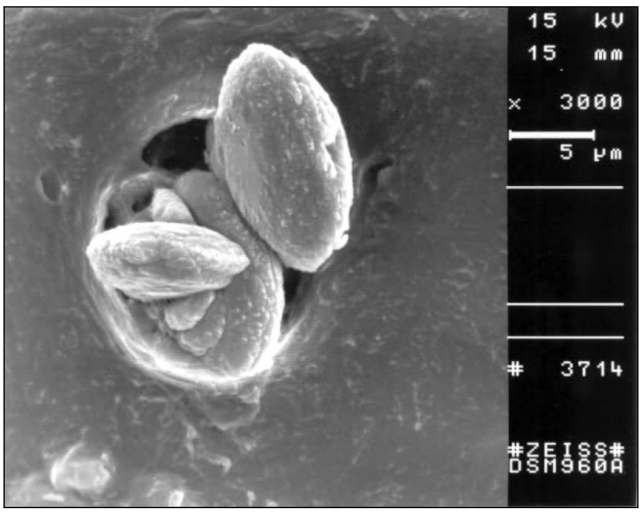


Fig. 4. En la imagen puede apreciarse la formación de depósitos inorgánicos de S y Fe

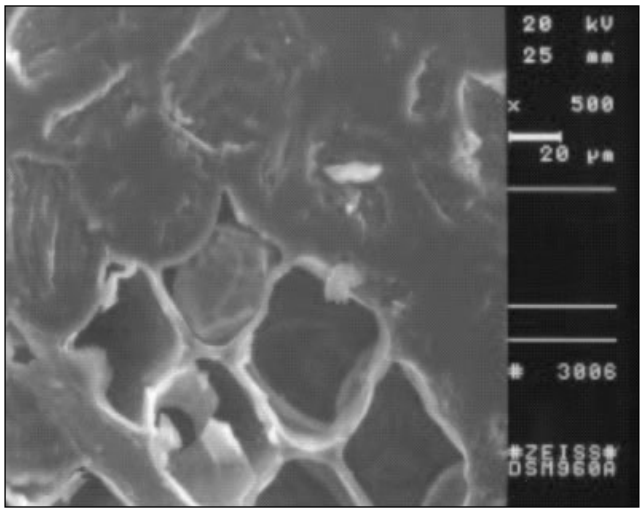


Fig. 2. Imagen SEM. Se detecta una impregnación parcial del PEG

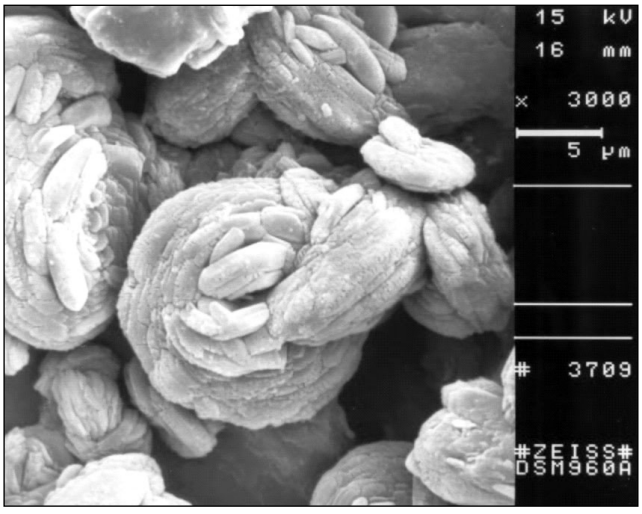


Fig. 5. En la imagen se representa la evolución y crecimiento de los depósitos inorgánicos de S y Fe

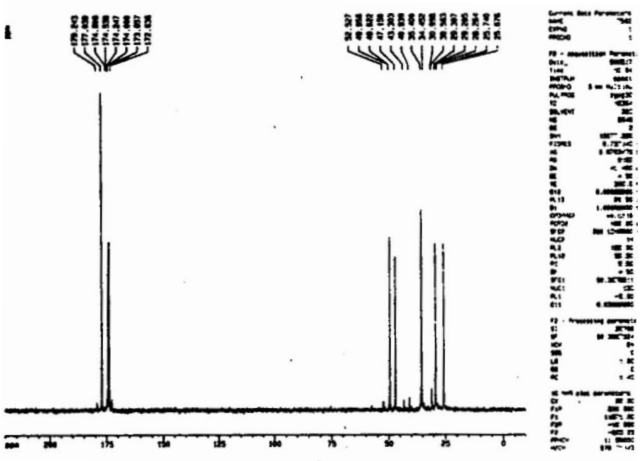


Figura 6. Los resultados de RMN de la solución extractora muestran la interacción de grupos funcionales en una señal alrededor de 160 (aldehído).

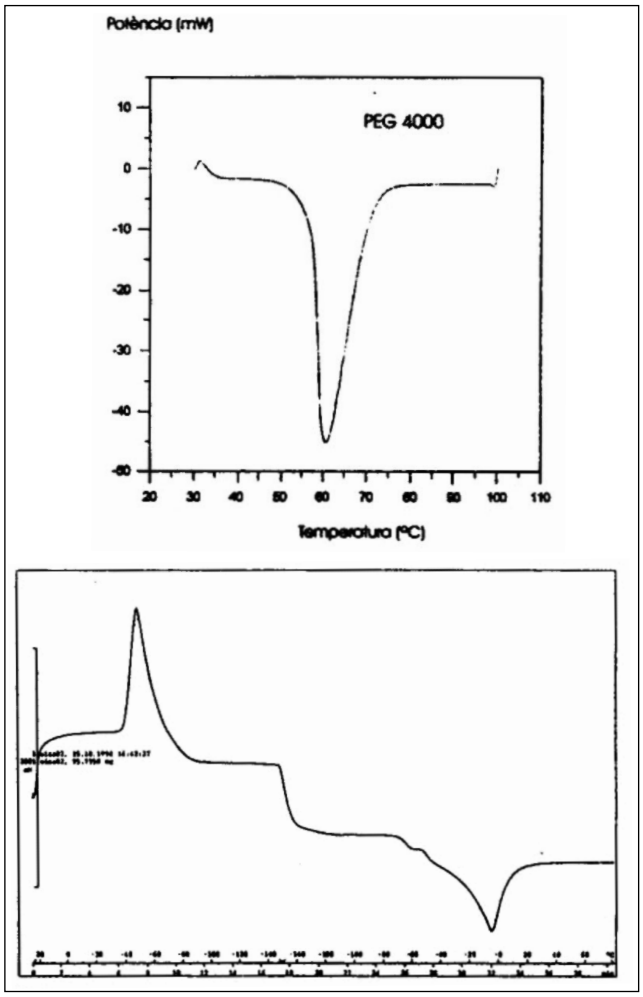


Fig. 7. Representa los puntos de fusión del PEG y del PBTC respectivamente obtenidos con el DSC.

CONCLUSIONES

En el proceso de extracción del Fe de la madera arqueológica subacuatica por el acido 2-fofono-burano-1,2,4-tricarboxilico en condiciones acidas (pH=6) y a una temperatura de 25º C origina un

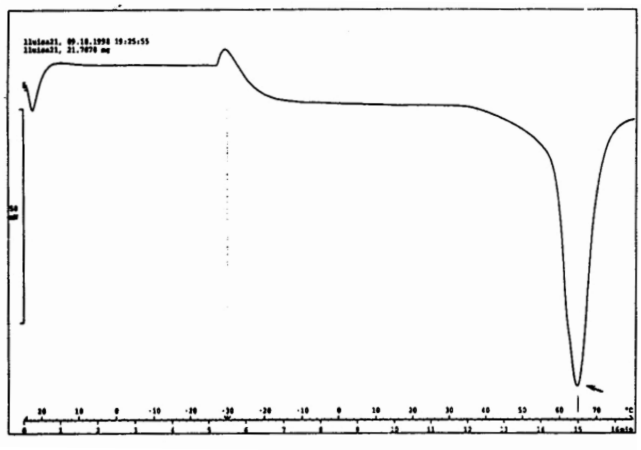


Fig. 8. Representa la variación del punto de fusión del PEG en presencia del PBTC.

contracción de las fibras de la madera, entorno 1-2 mm en la dirección radial, en las zonas superficiales o en contacto con la disolución extractora. Esta contracción origina un aumento de la dureza y una reducción del volumen de la muestra. La masa, también, disminuye en aproximadamente un 50%.

Los ensayos sistemáticos y el estudio exhaustivo de la metodología del proceso de extracción aportan un resultado cuantitativo que oscila entre un 30-35 %. Este resultado numérico difiere con el obtenido en la bibliografía que oscila entre el 0,1-0,3 % donde el agente quelante era el propio PEG (MacLeod , 1990).

AGRADECIMIENTOS

Centre d'Arqueologia Subaqüàtica de Catalunya i Serveis Tècnics de Recerca de la UG.

BIBLIOGRAFÍA

ESCODA, M.LL. 2001. "Contribución al estudio de la extracción del Fe^{3+} contaminante de la madera arqueológica subacuática impregnada con polietilenglicol". Tesis doctoral, Universitat de Girona (2001).

JESPERSEN, K. 1987. "Precipitation of iron corrosion products on PEG-trated Word" Western Australian Museum, p 141-152 ; Freatmatle.

MACLEOD, I.D. and RICHARDS, V. 1990. "Iron corrosion products and their interacción with Waterlogged Wood and PEG" Deutsches Schiffahrtsmuseum p141-152; Bremerhaven.

PUIGDOMENECH, I. 1970. Simple Equilibrium Diagrams, Royal Institute of Technology. Dep. Inorg. Chemistry, S-10044 Stockhom 70, Sweden.

SALVADOR, V., DE LA TORRE, F. and ESCODA, M.LL. 1998. "SIMEC-98"; P-23.

ÍNDICE DE AUTORES

AUTORES	PÁGINAS
A	
Alberch, X.	109
Allué, E.	295
Alonso, N.	213
Armada, X.L.	153
Arroyo Macarro, M.	123
Atienza, V.	283
B	
Badal, E.	37; 229; 283
Barrio Martín, J.	123
Boularand, S.	183
Burch	109
Burillo, F.	137
Buxeda i Garrigós, J.	59; 97
C	
Cabrera, A.	229
Cáceres, I.	295
Cardoso, G.	81
Carrión Marco, Y.	273
Chamón Fernández, J.	123
Cortés, M.	229
D	
de la Bandera, Mª.L.	131
Dias, M.I.	81
Domínguez Arranz, A.	47
Duran, A.	197
E	
Escoda, M.L.	305
Escriche, C.	89
Esquivel, J.A.	263
Esteban, M.	295
Euba, I.	295
F	
Farjas, J.	109
Feliu, Mª.J.	189
Ferrero, J.	131; 203
Figueiral, I.	223

AUTORES	PÁGINAS
G	
García Díez, M.	251
Garcia i Rubert, D.	145
García Iñañez, J.	97
Gener, M.	153
Gimena, P.	197
Giráldez, P.	183
Gómez, M.J.	229
Gómez Merino, G.	251
Gracia Alonso, F.	145
Guillem, P.M.	203
Gurt i Esparraguera, J.M.	97
Gutierrez, C.	229
H	
Hurtado Pérez, V.	71
J	
Jiménez de Haro, Mª.C.	197
Juanes, D.	131
Justo, A.	197
L	
Lluveras, A.	183
López, D.	213
López , E.	203
M	
Madrid i Fernández, M.	59; 97
Maestro Zaldívar, E.	47
Martínez, R.	203
Mesquida García, M.	7
Molera Marimon, J.	109
Montejo Gámez, M.	175
Montero Ruiz, I.	145; 153
Moreno Martínez, I.	145
Murcia-Mascarós, S.	203
O	
Odriozola Lloret, C.	71
Ortega, J.M.	89
Ortega, P.	189

AUTORES	PÁGINAS
P	
Paracuellos Massaro, P.	47
Pardo Naranjo, A.I.	123; 229
Parras Guijarro, D.	175
Pérez, Mª.J.	295
Pérez Arantegui, J.	47; 89
Pérez-Rodríguez, J.L.	197
Pradell, T.	109
Prudêncio, M.I.	81
R	
Rafel, N.	153
Ramos-Martos, N.	175
Renzi, M.	153; 163
Robador, Mª.D.	197
Rodríguez-Ariza, Mª.O.	241; 263
Roldán, C.	131; 203
Rovira, S.	21; 137;153; 163
Rovira Hortalà	145
S	
Salvador, F.	189
Sánchez, A.	229
Sánchez Vizcaíno, A.	175
Sarró, M.I.	251
Schwedt, A.	97
Simón, M.D.	229
Suñol, J.J.	305
Sureda, M.	109
V	
Vallverdú i Poch, J.	251
Vaquero, M.	251
Vendrell-Saz, M.	183
Villaverde, V.	203
Villena, A.	189
W	
Waerenborgh, J.C.	81
Z	
Zink, A.	81

