

ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DE DIVERSOS MATERIALES CERÁMICOS PROCEDENTES DE PEÑALOSA (BAÑOS DE LA ENCINA, JAÉN)

JUAN ANTONIO CÁMARA SERRANO*
MARÍA SONIA MILÁ OTERO**
RAFAEL ARANA CASTILLO**
FRANCISCO CONTRERAS CORTÉS*

Resumen: Se presenta aquí el análisis químico y mineralógico de determinados materiales cerámicos de Peñalosa pertenecientes a los grupos estructurales VI y X. Esta aproximación ha sido concebida sólo como un muestreo sobre la totalidad del área excavada en Peñalosa al estar representadas en esos dos grupos estructurales prácticamente todas las áreas funcionales y los tipos cerámicos determinados en el yacimiento. Finalmente los resultados proporcionan algunos indicios en relación con determinados problemas de aprovisionamiento de las arcillas y de relación de la tecnología de fabricación con las actividades a que irían destinadas las cerámicas.

Palabras clave: Edad del Bronce, Alto Guadalquivir, Cerámica, Análisis Mineralógico, Análisis Químico, Manufactura, Materias primas

Abstract: We offer here the chemical and mineralogical analysis over certain ceramic materials of Peñalosa from the structural groups VI and X. This research has been only thought as a sampling on the whole of the excavated area because all the functional areas and ceramic types are presented. Finally our results are showing some clues regarding to the relation between manufacture technology and function and certain problems of clay supply.

Key words: Bronze Age, High Guadalquivir valley, Ceramics, Mineralogical Analysis, Chemical Analysis, Manufacture, Raw Materials

1. INTRODUCCIÓN

La muestra de recipientes a analizar, aun con lo reducido del presupuesto disponible, ha procurado ceñirse a los objetivos generales del Proyecto de Investigación *Las sociedades estatales de la Edad del Bronce del Alto Guadalquivir (Peñalosa, 2ª fase)* (Contreras *et al.*, en prensa):

1-a. En lo que respecta a la definición del sector dominante en la economía, aunque repetidamente hemos sugerido que es la actividad agropecuaria aquella que genera el excedente económico, también hemos referido la importancia que el dominio de aquel sector tuvo en el acceso a determinados productos artesanales (en particular medida los metalúrgicos de los que aquí no nos hemos ocupado) y el uso que de ellos se pudo hacer en la justificación de la desigualdad social (Contreras y Cámara, 2002). En este sentido resulta de particular importancia la determinación de las materias primas utilizadas en relación a cada una de las clases

cerámicas determinadas (Contreras *et al.*, 1992; Contreras y Cámara, 2000, 2002).

1-b. En esta línea las diferencias sugeridas entre las viviendas y entre los enterramientos en función del material global con el que fueron realizados los diferentes elementos (cerámica, cobre, metales preciosos, etc.), las formas o tipos localizados y la decoración o no que presentan (Contreras y Cámara, 2000) se deben contrastar con las diferencias en materias primas específicas empleadas (en este caso en la fabricación cerámica) especialmente atendiendo a su procedencia, en la tecnología usada y en el uso concreto dado a los recipientes.

En cuanto a los objetivos específicos de esta segunda fase del proyecto, nuestro interés en determinar las características de la ocupación de la zona más elevada de Peñalosa nos ha llevado a elegir, para estos primeros estudios de tecnología cerámica, el denominado Grupo Estructural X, eligiéndose como zona de contrastación un grupo estructural excavado totalmente, el VI. El hecho de que el registro de este último nos haya llevado a considerarlo una vivienda de especial nivel social (Contreras y Cámara, 2000), aspecto también sugerido por la entidad y monumentalidad de la tumba 7 (Contreras *et al.*, 2000), ha obligado en primer lugar a buscar ya en este estudio referentes de otras tumbas, sea de ajuar relevante, como la 9 situada en el Grupo Estructural X, donde se localizó un anillo de oro, sea integradas en habitaciones específicamente funerarias, como la localizada en el Complejo Estructural XIg; en segundo lugar a dirigir la investigación futura en estos aspectos a otros grupo estructurales excavados en su totalidad, aunque con conservación diferencial para las diferentes estancias que los componen al estar sumergidos bajo el pantano del Rumblar prácticamente siempre. Nos referimos al Grupo Estructural IV, donde el Complejo Estructural IVA puede ser comparado al Xa en lo que respecta al almacenamiento de grano y la presencia de telares y al Grupo Estructural I, donde las actividades metalúrgicas han sido perfectamente documentadas (Contreras *et al.*, 1991, 1993).

Teniendo en cuenta estas salvedades cinco han sido los criterios utilizados para la elección de la muestra a analizar dentro de los dos grupos estructurales por los que iniciamos el análisis:

1. Se han elegido siempre vasos prácticamente completos o, al menos, que proporcionaran, a través de los fragmentos conservados, información sobre la forma del recipiente original.
2. Se ha prescindido, dado el carácter destructivo de determinados análisis y la cantidad de muestra necesaria (más de veinte gramos), de recipientes de pequeño tamaño,

que, posteriormente, serán objeto de un análisis macroscópico.

3. Se han dejado de lado los recipientes metalúrgicos, inscritos en otra de nuestras líneas de investigación y objeto, por tanto, de analíticas diversas, sin perjuicio de que en el futuro serán objeto también de estos procedimientos analíticos, en un marco de comprobación y determinación de diferencias ya sugerido en relación al Grupo Estructural I.

4. Se ha optado, siempre que ha sido posible en relación con el número de recipientes localizados en cada complejo estructural, por elegir muestras de recipientes de diferentes grupos formales y tipológicos.
5. Se ha puesto especial énfasis en la elección de recipientes localizados en la última campaña de excavación en lo que respecta al Grupo Estructural X y especialmente, dentro de éste, al Complejo Estructural Xa, por haber sido objeto de menores medidas de conservación.

| Recipiente | Tipología | DRX | FRX | LD | MEB |
|----------------|---|-----|-----|----|-----|
| CE VIa | <i>Zona de pasillo</i> | | | | |
| 15032 | Orza | 1 | 1 | 1 | |
| Ce VIc | Tumba | | | | |
| 15211 | Cuenco | 1 | 1 | 1 | |
| CE VI d | <i>Zona de transformación metalúrgica</i> | | | | |
| 15498 | Fuente honda | 1 | 1 | 1 | |
| 15506 | Fuente honda | 1 | 1 | 1 | |
| 15524 | Olla de paredes rectas | 1 | 1 | 1 | |
| 15528 | Fuente honda | 1 | 1 | 1 | |
| CE VIb | <i>Zona de transformación metalúrgica</i> | | | | |
| 8160 | Vaso carenado | 1 | 1 | 1 | |
| 8267-1 | Olla de paredes verticales | | | | |
| CE VIg | <i>Zona doméstica</i> | | | | |
| 6375 | Cuenco semiesférico tendencia parabólica | 1 | 1 | 1 | |
| 6134-1 | Olla ovoide | 1 | 1 | 1 | |
| 6199 | Orza de paredes entrantes | 1 | 1 | 1 | |
| 6200-1 | Vaso carenado | 1 | 1 | 1 | |
| 6252-5 | ‡ Fuente semiesférica | 1 | 1 | 1 | |
| 6144-1 | Plato carenado | | | | |

TABLE 1. Grupo estructural VI (casa de la terraza media).

| Recipiente | Tipología | DRX | FRX | LD | MEB |
|--------------|--|-----|-----|----|-----|
| Ce Xa | <i>Estancia de mollienda, almacenaje y telar</i> | | | | |
| 9026 | Orza con cuello marcado | 1 | 1 | 1 | |
| 9059 | Cuenco semiesférico tendencia parabólica | 1 | 1 | 1 | |
| 9064 | Orza de paredes entrantes | 1 | 1 | 1 | |
| 9068 | Cuenco parabólico plano | 1 | 1 | 1 | |
| 9073 | Orza de cuello marcado | 1 | 1 | 1 | |
| 9074 | Orza de cuello marcado | 1 | 1 | 1 | |
| 9395 | Orza de cuello marcado | 1 | 1 | 1 | |
| 9405-1 | Orza de cuello marcado | 1 | 1 | 1 | |
| 9405-2 | Olla | 1 | 1 | 1 | |
| 9478 | Olla globular | 1 | 1 | 1 | |
| 9486 | Cuenco semiesférico | 1 | 1 | 1 | |
| Xb | <i>Área doméstica</i> | | | | |
| 9264 | Cuenco semiesférico | 1 | 1 | 1 | |
| 9270 | Orza de cuello marcado | 1 | 1 | 1 | |
| 9323 | Olla globular de la sepultura 13 | 1 | 1 | 1 | |
| Xd | | | | | |
| 9176-1 | Cuenco parabólico | 1 | 1 | 1 | |
| 9176-4 | Olla ovoide | 1 | 1 | 1 | |
| 9433 | Vaso de fondo convexo | 1 | 1 | 1 | |
| Xe | | | | | |
| 9089 | Orza de cuello marcado | 1 | 1 | 1 | |
| Xi | <i>Estancia de mollienda y almacenaje</i> | | | | |
| 25060 | Orza de cuello marcado | 1 | 1 | 1 | |

TABLE 2. Grupo estructural X (casa en la parte superior del cerro, especialmente fortificada).

| Individuo | Tipología | DRX | FRX | LD | MEB |
|-------------------|-----------------|-----|-----|----|-----|
| Lumba 2 1075-2 | Vasija carenada | 1 | 1 | 1 | |

TABLA 3. Otras muestras analizadas

2. TÉCNICAS UTILIZADAS

En este caso, para determinar la composición química se ha utilizado la fluorescencia de rayos X (FRX), cuantificando los elementos mayores, menores y trazas. Se ha elegido esta técnica por su facilidad en la preparación de las muestras y el amplio espectro de elementos químicos que se pueden medir. El estudio de la composición mineralógica se ha basado en el estudio petrográfico por lámina delgada (LD) mediante microscopía óptica de luz transmitida, completando el estudio por difracción de rayos X (DRX) y el empleo de microscopía electrónica de barrido (MEB).

3. RESULTADOS ANALÍTICOS

3.1. Fluorescencia de Rayos X

3.1.1. Preparación de las muestras

El primer paso es desprender de las muestras sus capas superficiales mediante una pulidora Dremel Multipro 395RE. Seguidamente las muestras fueron trituradas y homogeneizadas en un molino de bolas FRITSCH Pulverisette Analysette Laborette de óxido de zirconio durante 15 minutos y tamizadas en mortero de ágata hasta un tamaño inferior a 37 micras (400 mallas ASTM).

Para el análisis por FRX, tanto para la preparación de las perlas como de las pastillas, se ha trabajado a partir de polvo secado previamente en una estufa a 105°C durante 12 h con objeto de eliminar el agua de absorción.

Las intensidades de fluorescencia han sido medidas por un espectrofotómetro Philips Magic PRO con tubo de rodio de 4 Kw. La cuantificación se ha realizado a partir de una recta de calibrado configurada con 56 patrones, estándares geológicos internacionales, en perla y pastilla. Así los componentes y/o elementos determinados son: Fe₂O₃ (como Fe total), Al₂O₃, MnO, P₂O₅, TiO₂, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, SiO₂, Ba, Rb, Mo, Th, Nb, Pb, Zr, Y, Sr, Sn, Ce, Co, Ga, V, Zn, W, Cu y Ni.

Para la cuantificación de los elementos químicos se preparan las muestras siguiendo dos procesos diferentes. Para elementos mayores (aquellos que pasan del 10% de la composición total) y menores (con valores situados entre el 10% y el 0.01%, a excepción del Na₂O) se emplea el método de la perla, donde por cada individuo se han tomado 0.3 g de polvo, preparación que se ha explicado anteriormente, se mezcla con 5.7 g. de tetraborato de litio (dilución 1/20), que actúa como fundente y se le añaden 0.2 ml de yoduro de litio, que permite controlar la tensión superficial de la perla. Se homogeneiza la mezcla y se funde a una temperatura de 1150 °C con un horno de inducción por radiofrecuencia de la firma Philips, modelo Perl'X-3 para obtener perlas de 30 mm de diámetro.

Para evitar problemas experimentales en la preparación de las perlas, básicamente de variaciones en las diluciones, así como para obtener un mejor control de posibles errores analíticos, se realizaron tres perlas de cada ejemplar. La primera de ellas (llamada A) se utiliza como perla de limpieza, debido a que es imposible limpiar el crisol con ácido después de cada preparación, la posible retención por parte del crisol de restos de la perla anterior se eliminan al hacer esta perla. Ésta no se empleará para la determinación de elementos químicos. Las otras dos perlas (llamadas B y C) constituyen auténticos duplicados. En el caso que los resultados no fuesen estrictamente comparativos se repite toda la elaboración de las perlas y se hace una nueva determinación de los elementos.

Para los elementos traza (aquellos que representan un valor inferior al 0.01% de la composición total y el Na₂O) se utiliza la pastilla. Para ello, se cogen 5 g de muestra debidamente triturada y seca en estufa a 105 °C, se mezclan en un mortero de ágata con 2 ml de una disolución al 20% de aglutinante (resina sintética) Elvacite 2044 disuelto en acetona. Las pastillas (de 40 mm de diámetro) se manufacturan adicionando en una cápsula de aluminio un fondo o cama de ácido bórico y a continuación la muestra, se compactan después con una prensa Herzog aplicando una presión de 200 kN durante 60 segundos.

Para completar el análisis se calculó la pérdida al fuego (PAF), para eliminar el agua, el CO₂, la posible materia orgánica y los compuestos volátiles que pueda contener la muestra. Para ello se calcinan 0.3 g de polvo seco a 1000 °C durante 1 h. Los elementos Mo, Ni, Sn, Co, W y Zr no se incluyen en el tratamiento de los datos químicos por indeterminaciones, por errores analíticos (Mo, Ni y Sn) y por posible contaminación durante la preparación de la muestra (Co, W y Zr) (Buxeda, 1999).

La composición mineralógica de los individuos fue estudiada mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando el método de polvo a partir de los especímenes preparados con anterioridad. Se utilizó el difractómetro Philips X'Pert. Las mediciones se realizaron entre 4 y 70°/2θ con un tamaño de paso de 0.04/2θ y un tiempo de 3 s. Las evaluaciones de las fases presentes se han realizado mediante el paquete de programas X'Pert Graphics & Identify que incluye el banco de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Igualmente, se estudiaron por petrografía óptica utilizando un microscopio de polarización.

3.1.2. Composición química

Los resultados del análisis químico por FRX (tablas 4 y 5) han sido tratados mediante técnicas estadísticas siguiendo las consideraciones de Aitchinson sobre datos composicionales (Aitchinson, 1986), adaptadas a la caracterización arqueométrica (Buxeda, 1995, 1999).

| RECP. | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | SiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | MnO | Na ₂ O |
|--------|--------------------------------|--------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|-------------------------------|------------------|--------|-------------------|
| 9176-4 | 17,4200 | 1,2875 | 8,8530 | 3,5395 | 68,2800 | 0,7755 | 0,1755 | 0,3280 | 0,0280 | 0,9570 |
| 9264 | 19,4060 | 1,1020 | 8,8530 | 1,7270 | 68,8150 | 3,2105 | 0,4705 | 0,9105 | 0,0680 | 0,7320 |
| 9270 | 16,6790 | 0,7760 | 8,8595 | 4,1325 | 68,8100 | 0,5780 | 0,0785 | 0,3240 | 0,0155 | 1,1470 |
| 9323 | 16,5315 | 1,1290 | 1,3570 | 2,9610 | 68,705 | 0,9180 | 0,3900 | 0,4520 | 0,0115 | 0,4210 |
| 9395 | 15,6960 | 1,4710 | 8,8520 | 3,8965 | 68,7395 | 0,6075 | 0,2300 | 0,3365 | 0,0375 | 1,0050 |
| 9405-1 | 16,0945 | 1,5180 | 8,7700 | 3,9220 | 68,7075 | 0,6190 | 0,3005 | 0,3500 | 0,0305 | 1,0660 |
| 9405-2 | 15,9450 | 1,0625 | 1,9580 | 3,7915 | 68,9000 | 0,5875 | 0,1830 | 0,2420 | 0,0185 | 1,1919 |
| 9486 | 14,2595 | 1,4210 | 5,3355 | 2,8425 | 67,5075 | 0,8850 | 0,1000 | 0,5015 | 0,0275 | 0,1800 |
| 15032 | 16,4005 | 1,2635 | 3,1850 | 3,4210 | 66,1885 | 0,8095 | 1,1000 | 0,3605 | 0,0275 | 1,0060 |
| 9478 | 15,8770 | 1,5355 | 3,7810 | 3,9195 | 66,1130 | 0,6505 | 0,3450 | 0,3445 | 0,0350 | 0,9600 |
| 15498 | 15,8760 | 1,0850 | 3,3015 | 3,7240 | 67,2065 | 0,7310 | 0,8025 | 0,3445 | 0,0230 | 0,8720 |
| 15506 | 16,0270 | 1,0910 | 3,1130 | 3,4225 | 67,8705 | 0,8215 | 0,8810 | 0,3155 | 0,2300 | 1,3180 |
| 15528 | 14,9125 | 1,3785 | 3,7045 | 3,3965 | 68,8920 | 0,8750 | 1,0050 | 0,3365 | 0,0285 | 1,1540 |
| 15524 | 16,1720 | 1,1275 | 8,1545 | 3,6255 | 68,8660 | 0,9210 | 1,0055 | 0,3150 | 0,0300 | 0,9610 |
| 15211 | 17,6390 | 1,6340 | 7,4815 | 2,3865 | 56,2105 | 4,0055 | 2,5645 | 0,6920 | 0,0875 | 0,7840 |
| 25060 | 18,7145 | 0,8175 | 2,9880 | 3,9815 | 66,0850 | 0,6690 | 0,1455 | 0,3575 | 0,0285 | 1,2470 |
| 3075-2 | 16,7315 | 1,0245 | 5,8095 | 2,8135 | 67,7075 | 0,8000 | 1,4395 | 0,5270 | 0,0000 | 0,2870 |
| 6134-1 | 19,9365 | 1,8570 | 8,3060 | 1,9360 | 68,8000 | 1,9785 | 0,0785 | 0,9110 | 0,0275 | 0,4180 |
| 6144-1 | 14,0705 | 0,6880 | 4,5550 | 2,9370 | 67,3385 | 0,3680 | 0,0800 | 0,4030 | 0,0300 | 0,2690 |
| 6200-1 | 13,9385 | 0,9990 | 3,9710 | 3,0170 | 69,0450 | 0,6765 | 2,1000 | 0,3845 | 0,0240 | 0,6310 |
| 6199 | 14,3920 | 0,8300 | 3,1825 | 3,1980 | 68,105 | 0,4580 | 0,9400 | 0,3160 | 0,0220 | 0,5530 |
| 6252-5 | 16,2430 | 0,6555 | 5,6535 | 2,4305 | 66,8225 | 0,8915 | 2,2830 | 0,5845 | 0,0205 | 0,3590 |
| 6375 | 14,6890 | 0,6965 | 4,8820 | 3,1875 | 67,8875 | 0,8785 | 3,2010 | 0,5005 | 0,0340 | 0,4610 |
| 8160 | 24,4045 | 1,2055 | 8,0800 | 3,3645 | 48,9430 | 0,7315 | 0,0800 | 0,7280 | 0,0360 | 0,2190 |
| 8167-1 | 16,3340 | 1,0665 | 2,8840 | 4,5430 | 68,9080 | 1,0870 | 1,0235 | 0,3190 | 0,0270 | 0,9830 |
| 9026 | 16,9065 | 1,5065 | 3,8340 | 4,0155 | 67,8990 | 0,6230 | 0,1245 | 0,2585 | 0,0075 | 1,0990 |
| 9059 | 12,7990 | 1,0545 | 6,3800 | 2,7075 | 70,2430 | 1,1340 | 0,1285 | 0,4855 | 0,0135 | 0,4020 |
| 9064 | 16,3490 | 1,3725 | 2,8495 | 3,9045 | 69,0950 | 0,7755 | 0,1340 | 0,3060 | 0,0235 | 1,2210 |
| 9068 | 18,7390 | 2,4880 | 7,7320 | 1,5735 | 58,9840 | 3,2305 | 0,2805 | 0,6545 | 0,0910 | 0,6870 |
| 9073 | 16,2510 | 1,3805 | 3,6950 | 4,1635 | 68,7200 | 0,5715 | 0,1245 | 0,3400 | 0,0420 | 0,9560 |
| 9074 | 16,8190 | 0,8210 | 3,2440 | 3,3155 | 68,7050 | 0,6490 | 0,3230 | 0,3655 | 0,0205 | 0,9410 |
| 9089 | 14,5785 | 0,8375 | 4,9205 | 5,6835 | 67,0360 | 0,9655 | 0,1560 | 0,3125 | 0,0230 | 0,2650 |
| 9176-3 | 14,2220 | 0,8775 | 5,4355 | 1,9390 | 69,0205 | 0,6800 | 0,7955 | 0,6160 | 0,0130 | 0,2710 |
| 9433 | 15,7850 | 1,7320 | 1,0665 | 2,2975 | 68,3315 | 1,0910 | 0,1160 | 0,4585 | 0,0155 | 0,3170 |

Tabla 1. Composición química de las cerámicas.

En relación con los componentes mayoritarios (Tabla 1) se observa un alto contenido en sílice, superior al 60%, salvo en las muestras 9264, 6134-1, 15211, 8160 y 9068, en que es ligeramente inferior. Se trata siempre de recipientes de consumo (vasos y cuencos) con la posible excepción de la olla oxidada 6134-1. La sílice se encuentra tanto en forma de cuarzo libre, como en los fragmentos cuarcíticos y formando parte de ortosa, plagioclasas, micas y eventualmente de otros silicatos presentes en las muestras. Se trata pues, de un quimismo muy ácido, tal como corresponde a materiales derivados de rocas graníticas.

La alumina es el siguiente componente en abundancia, con valores medios de un 16% que suben hasta un 24% en la muestra 8160, un vaso carenado. Esta contenida principalmente en los feldespatos (ortosa y plagioclasa) así como en biotita y eventualmente en otros filosilicatos. En general los porcentajes de sílice y alumina crecen paralelamente en todas las muestras.

El hierro, expresado como Fe₂O₃, es un componente significativo en el conjunto de las cerámicas estudiadas. Forma parte de la biotita en las muestras de matriz arcillosa, las más abundantes,

así como en las frecuentes impregnaciones y diseminaciones de óxidos y de oxihidróxidos de hierro en toda la matriz. Es responsable de la tonalidad pardo o pardo-rojiza de las distintas cerámicas analizadas.

El MgO es un componente minoritario en estas muestras, cuya proporción media se sitúa alrededor del 1%, con valores muy altos en las muestras 9264, 15211 y 9068, todos cuencos, especialmente ricos en biotita, principal mineral en el que el MgO se encuentra contenido, ya que la proporción encontrada de talco en algunas muestras es muy baja.

Los valores correspondientes a CaO, Na₂O y K₂O son relativamente bajos. Los dos primeros se encuentran en forma de plagioclasa mientras que el K₂O es un componente esencial de la ortosa, que es el más abundante de ellos.

El MnO tiene un comportamiento geoquímico parecido al del hierro, con el que va asociado en los diferentes óxidos y oxihidróxidos presentes. Finalmente, el contenido en P₂O₅ debe relacionarse con trazas de apatito, accesorio común en rocas ácidas.

| RECP | V | Ni | Cu | Zn | Ga | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Ba | Ce | Pb | Th | PAF |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 9176-4 | 0.0046 | 0.0004 | 0.0017 | 0.0070 | 0.0024 | 0.0225 | 0.0122 | 0.0011 | 0.0132 | 0.0011 | 0.1478 | 0.0042 | 0.0037 | 0.0015 | 5.0481 |
| 9264 | 0.0142 | 0.0120 | 0.0031 | 0.0102 | 0.0022 | 0.0070 | 0.0212 | 0.0021 | 0.0183 | 0.0012 | 0.1197 | 0.0087 | 0.0028 | 0.0013 | 9.1667 |
| 9270 | 0.0053 | 0.0010 | 0.0020 | 0.0045 | 0.0023 | 0.0238 | 0.0115 | 0.0008 | 0.0131 | 0.0010 | 0.0706 | 0.0062 | 0.0042 | 0.0017 | 2.8324 |
| 9323 | 0.0066 | 0.0012 | 0.0031 | 0.0063 | 0.0024 | 0.0169 | 0.0080 | 0.0011 | 0.0166 | 0.0014 | 0.0555 | 0.0053 | 0.0053 | 0.0013 | 5.1667 |
| 9395 | 0.0048 | 0.0008 | 0.0016 | 0.0049 | 0.0020 | 0.0158 | 0.0132 | 0.0024 | 0.0145 | 0.0009 | 0.0795 | 0.0062 | 0.0094 | 0.0016 | 3.7567 |
| 9405-1 | 0.0052 | 0.0008 | 0.0011 | 0.0053 | 0.0021 | 0.0164 | 0.0110 | 0.0024 | 0.0158 | 0.0009 | 0.0973 | 0.0066 | 0.0097 | 0.0016 | 3.6629 |
| 9405-2 | 0.0041 | 0.0003 | 0.0031 | 0.0049 | 0.0024 | 0.0269 | 0.0129 | 0.0010 | 0.0108 | 0.0013 | 0.0684 | 0.0066 | 0.0059 | 0.0013 | 3.0980 |
| 9486 | 0.0084 | 0.0026 | 0.0014 | 0.0074 | 0.0019 | 0.0133 | 0.0118 | 0.0020 | 0.0199 | 0.0010 | 0.0932 | 0.0068 | 0.0026 | 0.0013 | 5.2598 |
| 9502 | 0.0048 | 0.0008 | 0.0023 | 0.0067 | 0.0024 | 0.0211 | 0.0132 | 0.0007 | 0.0140 | 0.0011 | 0.0808 | 0.0046 | 0.0046 | 0.0016 | 5.2181 |
| 9478 | 0.0051 | 0.0009 | 0.0014 | 0.0055 | 0.0022 | 0.0166 | 0.0127 | 0.0029 | 0.0152 | 0.0009 | 0.0828 | 0.0057 | 0.0096 | 0.0015 | 5.5334 |
| 9498 | 0.0047 | 0.0006 | 0.0013 | 0.0048 | 0.0022 | 0.0176 | 0.0125 | 0.0007 | 0.0160 | 0.0012 | 0.0897 | 0.0056 | 0.0047 | 0.0016 | 4.9998 |
| 9506 | 0.0043 | 0.0006 | 0.0024 | 0.0061 | 0.0025 | 0.0204 | 0.0119 | 0.0012 | 0.0141 | 0.0011 | 0.0885 | 0.0045 | 0.0366 | 0.0016 | 4.1597 |
| 9528 | 0.0047 | 0.0000 | 0.0012 | 0.0045 | 0.0014 | 0.0126 | 0.0107 | 0.0006 | 0.0122 | 0.0007 | 0.0588 | 0.0024 | 0.0022 | 0.0010 | 4.4956 |
| 9524 | 0.0045 | 0.0008 | 0.0024 | 0.0062 | 0.0023 | 0.0206 | 0.0124 | 0.0011 | 0.0133 | 0.0010 | 0.1084 | 0.0049 | 0.0049 | 0.0015 | 5.1983 |
| 95211 | 0.0094 | 0.0035 | 0.0024 | 0.0101 | 0.0021 | 0.0111 | 0.0124 | 0.0018 | 0.0140 | 0.0010 | 0.1022 | 0.0047 | 0.0054 | 0.0016 | 6.7666 |
| 95060 | 0.0048 | 0.0006 | 0.0023 | 0.0060 | 0.0030 | 0.0312 | 0.0084 | 0.0012 | 0.0120 | 0.0016 | 0.0725 | 0.0054 | 0.0220 | 0.0013 | 3.2482 |
| 9073-2 | 0.0092 | 0.0039 | 0.0048 | 0.0079 | 0.0021 | 0.0135 | 0.0089 | 0.0022 | 0.0182 | 0.0011 | 0.1135 | 0.0053 | 0.0060 | 0.0014 | 6.3561 |
| 9134-1 | 0.0149 | 0.0059 | 0.0227 | 0.0150 | 0.0022 | 0.0073 | 0.0103 | 0.0026 | 0.0154 | 0.0017 | 0.1799 | 0.0065 | 0.0039 | 0.0013 | 11.6335 |
| 9144-1 | 0.0075 | 0.0022 | 0.0107 | 0.0050 | 0.0015 | 0.0122 | 0.0087 | 0.0013 | 0.0165 | 0.0010 | 0.1662 | 0.0021 | 0.0040 | 0.0012 | 5.6865 |
| 9200-1 | 0.0062 | 0.0013 | 0.0133 | 0.0058 | 0.0017 | 0.0158 | 0.0114 | 0.0012 | 0.0137 | 0.0010 | 0.1844 | 0.0043 | 0.0034 | 0.0013 | 5.0265 |
| 9199 | 0.0056 | 0.0010 | 0.0045 | 0.0040 | 0.0018 | 0.0152 | 0.0076 | 0.0024 | 0.0182 | 0.0009 | 0.0964 | 0.0060 | 0.0047 | 0.0017 | 7.8950 |
| 9252-5 | 0.0083 | 0.0017 | 0.0019 | 0.0058 | 0.0021 | 0.0128 | 0.0081 | 0.0019 | 0.0169 | 0.0012 | 0.1112 | 0.0062 | 0.0033 | 0.0016 | 3.7321 |
| 9275 | 0.0075 | 0.0020 | 0.0147 | 0.0067 | 0.0017 | 0.0169 | 0.0083 | 0.0015 | 0.0160 | 0.0011 | 0.1059 | 0.0068 | 0.0032 | 0.0014 | 4.3666 |
| 9160 | 0.0114 | 0.0038 | 0.0040 | 0.0079 | 0.0027 | 0.0125 | 0.0121 | 0.0022 | 0.0227 | 0.0014 | 0.2070 | 0.0041 | 0.0023 | 0.0014 | 8.1918 |
| 9167-1 | 0.0043 | 0.0006 | 0.0052 | 0.0065 | 0.0022 | 0.0223 | 0.0115 | 0.0012 | 0.0142 | 0.0009 | 0.1196 | 0.0047 | 0.0044 | 0.0016 | 4.2305 |
| 9026 | 0.0040 | 0.0005 | 0.0011 | 0.0057 | 0.0024 | 0.0171 | 0.0197 | 0.0006 | 0.0142 | 0.0012 | 0.0865 | 0.0072 | 0.0055 | 0.0015 | 3.5502 |
| 9099 | 0.0072 | 0.0025 | 0.0023 | 0.0081 | 0.0018 | 0.0129 | 0.0095 | 0.0016 | 0.0237 | 0.0011 | 0.0902 | 0.0061 | 0.0038 | 0.0012 | 3.9934 |
| 9064 | 0.0043 | 0.0004 | 0.0011 | 0.0053 | 0.0023 | 0.0214 | 0.0134 | 0.0010 | 0.0137 | 0.0010 | 0.0544 | 0.0048 | 0.0036 | 0.0016 | 2.5277 |
| 9068 | 0.0119 | 0.0043 | 0.0028 | 0.0192 | 0.0021 | 0.0061 | 0.0170 | 0.0017 | 0.0113 | 0.0010 | 0.1982 | 0.0020 | 0.0064 | 0.0009 | 5.3297 |
| 9073 | 0.0053 | 0.0008 | 0.0017 | 0.0050 | 0.0021 | 0.0174 | 0.0120 | 0.0023 | 0.0161 | 0.0009 | 0.0753 | 0.0086 | 0.0155 | 0.0017 | 3.4264 |
| 9074 | 0.0049 | 0.0006 | 0.0029 | 0.0051 | 0.0026 | 0.0247 | 0.0083 | 0.0015 | 0.0134 | 0.0014 | 0.0424 | 0.0047 | 0.0088 | 0.0015 | 3.6644 |
| 9089 | 0.0063 | 0.0022 | 0.0047 | 0.0042 | 0.0019 | 0.0214 | 0.0093 | 0.0017 | 0.0123 | 0.0009 | 0.3923 | 0.0011 | 0.0052 | 0.0017 | 4.2151 |
| 9176-3 | 0.0083 | 0.0026 | 0.0023 | 0.0068 | 0.0018 | 0.0109 | 0.0064 | 0.0025 | 0.0698 | 0.0012 | 0.1401 | 0.0068 | 0.0034 | 0.0016 | 5.3279 |
| 9433 | 0.0052 | 0.0018 | 0.0055 | 0.0068 | 0.0017 | 0.0092 | 0.0089 | 0.0019 | 0.0217 | 0.0012 | 0.0695 | 0.0073 | 0.0041 | 0.0010 | 5.2493 |

TABLA 5. Resultado del análisis químico de los elementos traza.

Se han determinado 14 elementos traza por fluorescencia de Rayos X (Tabla 5). Se trata de V, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Ce, Pb y Th, asociados geoquímicamente con los minerales esenciales de las materias primas de partida. Rb y Zr se relacionan con el potasio contenido en la ortosa y micas y crecen a medida que lo hacen estos minerales en las muestras. El galio va asociado con aluminio, elemento esencial en feldespatos y filosilicatos y también aumenta de forma paralela. En cuanto a Sr y Ba, se relacionan con los feldespatos sodo-cálcicos, que en este caso corresponden a una plagioclasa de tipo oligoclasa, en cuya red son perfectamente compatibles. El resto de los elementos traza analizados, V, Ni, Cu, Zn, Nb, Ce, Pb y Th se relaciona con las menas metálicas diseminadas, esencialmente sulfuros, óxidos y oxihidróxidos de hierro y con algunos componentes esenciales de la materia prima, especialmente con el feldespato potásico y las micas (biotita, moscovita e illita).

3.1.3. Matriz de variación composicional

Una primera aproximación a estos datos analíticos puede observarse en la matriz de variación composicional (MVC) (Tabla

6). La MVC es una herramienta exploratoria que permite valorar el origen de la variabilidad en una matriz de datos composicionales. Contiene todas las posibles varianzas aparecidas al realizar la transformación en logaritmos de razón utilizando cada vez uno de los elementos determinados como divisor. Así la variabilidad contenida en la matriz será igual al valor de la suma de todas las varianzas (S.T.V.), que en este caso es de 185.672231. Las diversas transformaciones utilizando como divisor los diferentes elementos determinados no son independientes unas de otras y se define finalmente el valor de la variabilidad total (vt) como la suma de las varianzas expresadas en cada columna. Así por ejemplo el total de la columna Al_2O_3 corresponde a la suma de las varianzas de los logaritmos de razón obtenidos al utilizar el Al_2O_3 como divisor.

La observación de la matriz de variación composicional de los 34 individuos de Peñalosa muestra una variación total (Var.T.) de 4.219823 que indica claramente que el grupo es heterogéneo. Es importante destacar la existencia de valores de vt/ inferiores a 0.5 ($vt/_{MgO}=0.483843$; $vt/_{P2O5}=0.185491$; $vt/_{MnO}=0.426202$; $vt/_{Na2O}=0.350778$; $vt/_{Cu}=0.227363$; $vt/_{Pb}=0.339805$) que

| M.V.C | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | SiO ₂ | MgO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | MnO | Na ₂ O | V | Cu | Zn | Ga | Rb | Sr | Y | Nb | Ba | Ce | Pb | Tb |
|--------------------------------|--------------------------------|----------|--------------------------------|------------------|------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|-------------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| Al ₂ O ₃ | 0.000000 | 0.084809 | 0.120310 | 0.107323 | 0.040409 | 0.242164 | 0.926180 | 0.097087 | 0.836914 | 0.315080 | 0.18165 | 0.768036 | 0.080822 | 0.014806 | 0.176702 | 0.058413 | 0.204409 | 0.026299 | 0.206918 | 0.195111 | 0.880230 | 0.041422 |
| CaO | 0.084809 | 0.000000 | 0.182778 | 0.220607 | 0.122901 | 0.215040 | 1.241863 | 0.176229 | 0.255332 | 0.323882 | 0.205090 | 0.994594 | 0.090649 | 0.114273 | 0.343515 | 0.072281 | 0.262787 | 0.141335 | 0.306418 | 0.272837 | 0.149485 | 0.154855 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.120310 | 0.182778 | 0.000000 | 0.358607 | 0.188013 | 0.162794 | 0.853300 | 0.018892 | 0.303898 | 0.699039 | 0.014742 | 0.702022 | 0.071609 | 0.183483 | 0.507587 | 0.194671 | 0.190618 | 0.138847 | 0.167078 | 0.342528 | 0.071100 | 0.192343 |
| K ₂ O | 0.107323 | 0.220607 | 0.358607 | 0.000000 | 0.064682 | 0.542181 | 1.262856 | 0.357658 | 0.598222 | 0.264919 | 0.375825 | 0.955244 | 0.343515 | 0.087902 | 0.092210 | 0.148249 | 0.371478 | 0.149811 | 0.327801 | 0.308852 | 0.040894 | 0.059107 |
| SiO ₂ | 0.040409 | 0.122901 | 0.188013 | 0.064682 | 0.000000 | 0.344676 | 1.092870 | 0.172818 | 0.455791 | 0.290448 | 0.196173 | 0.800051 | 0.096670 | 0.043979 | 0.124544 | 0.092678 | 0.247048 | 0.056737 | 0.248933 | 0.196002 | 0.375034 | 0.029491 |
| MgO | 0.242164 | 0.215040 | 0.162794 | 0.542181 | 0.344676 | 0.000000 | 1.749049 | 0.151682 | 0.255714 | 0.620208 | 0.176887 | 0.922045 | 0.708591 | 0.295762 | 0.068005 | 0.242929 | 0.893344 | 0.285477 | 0.303391 | 0.494365 | 0.766069 | 0.357205 |
| P ₂ O ₅ | 0.926180 | 1.241863 | 0.853300 | 1.262856 | 1.092870 | 1.119049 | 0.000000 | 0.755177 | 1.080520 | 1.709398 | 0.770262 | 0.840027 | 0.090849 | 1.023996 | 1.546050 | 1.146246 | 0.052877 | 0.931414 | 0.823106 | 1.166240 | 1.721850 | 0.991673 |
| TiO ₂ | 0.097087 | 0.176229 | 0.018892 | 0.357658 | 0.172818 | 0.151682 | 0.755177 | 0.000000 | 0.205020 | 0.643107 | 0.014742 | 0.655802 | 0.087902 | 0.153089 | 0.172740 | 0.193043 | 0.354071 | 0.100763 | 0.201488 | 0.271654 | 0.044135 | 0.175950 |
| MnO | 0.836914 | 0.285332 | 0.303898 | 0.595122 | 0.435191 | 0.255714 | 1.080520 | 0.295929 | 0.000000 | 0.664781 | 0.831823 | 0.879978 | 0.221420 | 0.383262 | 0.362048 | 0.342924 | 0.091048 | 0.380373 | 0.287604 | 0.577067 | 0.001100 | 0.440720 |
| Na ₂ O | 0.315080 | 0.323882 | 0.699039 | 0.264919 | 0.290448 | 0.620208 | 1.709398 | 0.643107 | 0.000000 | 0.000000 | 0.708591 | 1.532305 | 0.809357 | 0.26372 | 0.264388 | 0.229899 | 0.748508 | 0.393054 | 0.788020 | 0.404635 | 0.003097 | 0.300860 |
| V | 0.18165 | 0.205090 | 0.014742 | 0.375825 | 0.196173 | 0.176887 | 0.770262 | 0.014119 | 0.343515 | 0.705621 | 0.000000 | 0.616919 | 0.066320 | 0.179816 | 0.506038 | 0.207539 | 0.538225 | 0.127161 | 0.165748 | 0.333742 | 0.084449 | 0.197190 |
| Cu | 0.768036 | 0.994594 | 0.702022 | 0.955724 | 0.800051 | 0.922045 | 0.840027 | 0.655802 | 0.870078 | 1.532305 | 0.070470 | 0.000000 | 0.707468 | 0.859897 | 0.083071 | 0.972359 | 0.782084 | 0.695980 | 0.622284 | 1.012070 | 0.770090 | 0.833065 |
| Zn | 0.080822 | 0.090649 | 0.071609 | 0.341575 | 0.106170 | 0.103791 | 0.090849 | 0.051903 | 0.221420 | 0.509357 | 0.066320 | 0.707468 | 0.000000 | 0.127008 | 0.139104 | 0.133039 | 0.224518 | 0.102410 | 0.211600 | 0.296268 | 0.040820 | 0.189795 |
| Ga | 0.014806 | 0.114273 | 0.183483 | 0.087902 | 0.043979 | 0.295762 | 1.023996 | 0.153089 | 0.383262 | 0.26372 | 0.176870 | 0.859897 | 0.127008 | 0.000000 | 0.199348 | 0.070806 | 0.210760 | 0.026814 | 0.258318 | 0.182175 | 0.042600 | 0.035326 |
| Rb | 0.176702 | 0.343515 | 0.507587 | 0.042371 | 0.114834 | 0.668005 | 1.546050 | 0.472710 | 0.702048 | 0.244788 | 0.506988 | 1.048071 | 0.409360 | 0.119938 | 0.000000 | 0.242085 | 0.506002 | 0.187277 | 0.176284 | 0.335836 | 0.084902 | 0.108976 |
| Sr | 0.058413 | 0.072281 | 0.194671 | 0.148249 | 0.092678 | 0.242929 | 1.146246 | 0.193043 | 0.320204 | 0.229899 | 0.207539 | 0.972359 | 0.788020 | 0.070806 | 0.124544 | 0.000000 | 0.870449 | 0.117784 | 0.268087 | 0.244157 | 0.040894 | 0.100077 |
| Y | 0.204409 | 0.262787 | 0.190618 | 0.374475 | 0.237948 | 0.393344 | 1.052877 | 0.154971 | 0.007328 | 0.748508 | 0.488829 | 0.82654 | 0.228334 | 0.244763 | 0.090602 | 0.329649 | 0.000000 | 0.226967 | 0.211600 | 0.310391 | 0.052070 | 0.215956 |
| Nb | 0.026299 | 0.141335 | 0.138847 | 0.149811 | 0.056737 | 0.285477 | 0.931414 | 0.100763 | 0.380373 | 0.393054 | 0.227041 | 0.695980 | 0.092410 | 0.026814 | 0.087277 | 0.117784 | 0.220067 | 0.000000 | 0.241322 | 0.172441 | 0.035304 | 0.066270 |
| Ba | 0.206918 | 0.304118 | 0.167078 | 0.327511 | 0.248533 | 0.363491 | 0.823106 | 0.207138 | 0.457600 | 0.788619 | 0.708748 | 0.622233 | 0.171600 | 0.258318 | 0.141284 | 0.265087 | 0.277694 | 0.241322 | 0.000000 | 0.590731 | 0.770284 | 0.231289 |
| Ce | 0.195111 | 0.272837 | 0.342528 | 0.308852 | 0.196002 | 0.494365 | 1.166240 | 0.271654 | 0.577067 | 0.404635 | 0.338342 | 1.012070 | 0.204208 | 0.182175 | 0.338800 | 0.244157 | 0.359000 | 0.172441 | 0.590731 | 0.000000 | 0.032834 | 0.182562 |
| Pb | 0.380416 | 0.445481 | 0.077191 | 0.349347 | 0.358035 | 0.764663 | 1.721850 | 0.644232 | 0.801783 | 0.373952 | 0.084489 | 1.359090 | 0.809320 | 0.312659 | 0.040067 | 0.440505 | 0.823780 | 0.395766 | 0.710288 | 0.523824 | 0.000000 | 0.353282 |
| Tb | 0.041422 | 0.154855 | 0.192343 | 0.059107 | 0.029491 | 0.357205 | 0.991673 | 0.175950 | 0.400720 | 0.300860 | 0.197190 | 0.833065 | 0.500048 | 0.035326 | 0.083071 | 0.100077 | 0.215950 | 0.066270 | 0.231289 | 0.182562 | 0.058250 | 0.000000 |
| Total | 4.546584 | 6.263657 | 0.240421 | 7.294703 | 5.292644 | 8.721471 | 22.749527 | 5.763953 | 9.000983 | 12.029891 | 0.782838 | 18.559890 | 5.609807 | 4.985445 | 8.906508 | 5.844419 | 7.706348 | 4.964303 | 7.009891 | 8.413488 | 12.478107 | 5.257323 |
| wt | 0.928131 | 0.673700 | 0.070208 | 0.578478 | 0.797300 | 0.483843 | 0.854911 | 0.732106 | 0.120202 | 0.350778 | 0.088070 | 0.227363 | 0.751258 | 0.846429 | 0.040067 | 0.722026 | 0.843347 | 0.850033 | 0.866807 | 0.501555 | 0.040800 | 0.802656 |
| nTotal | 0.980933 | 0.971228 | 0.878162 | 0.867500 | 0.953490 | 0.897741 | 0.835838 | 0.868812 | 0.805073 | 0.839021 | 0.887532 | 0.380991 | 0.833129 | 0.957408 | 0.873840 | 0.959777 | 0.935840 | 0.988582 | 0.880040 | 0.948072 | 0.883600 | 0.947033 |

| | |
|---------|---------|
| S.T.V. | 85.6723 |
| Var. L. | 4.70818 |

LABLA 6. Matriz de variación composicional.

manifiestan la gran variabilidad composicional que aportan las variaciones relativas de estos elementos con los otros componentes determinados. El trabajo subsiguiente se realiza a partir de la transformación en logaritmos de razón de los datos crudos según la expresión

$$x \in S^d \rightarrow y = \log \frac{x_{1j}}{x_{1D}} \in R^d$$

donde S^d es el simplex d-dimensional ($d=D-1$) y $x_{1j} = (x_1, \dots, x_j)$ utilizando como divisor el Al_2O_3 puesto que presenta el valor $vt/$ más alto de la matriz de variación composicional. Es el elemento que introduce menos variabilidad y distorsiona menos el comportamiento relativo de los elementos. Como puede verse en la columna del Al_2O_3 , los valores más altos son aquellos que corresponden a las varianzas de las variaciones relativas arriba indicadas (MgO , P_2O_5 , MnO , Na_2O , Cu y Pb), comportamiento esperado después de analizar los valores $vt/$.

La principal fuente de variabilidad composicional en la presente matriz de datos se origina en las variaciones relativas del P_2O_5 , que representa el 22.7% del valor S.T.V., el Cu el 18.5%, el Pb el 12.4% y el Na_2O el 12%.

Como resumen del tratamiento multivariante ofrecemos el dendrograma resultante del análisis de agrupamiento (fig. 1) realizado sobre la subcomposición Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , SiO_2 , V , Cu , Zn , Ga , Rb , Sr , Y , Nb , Ba , Ce , Pb y Th empleando al Al_2O_3 como divisor en la transformación en logaritmos de razón, la distancia euclídea media al cuadrado y el algoritmo aglomerativo del centroide. Para ello se utilizó el programa Clustan (Wishart 1987).

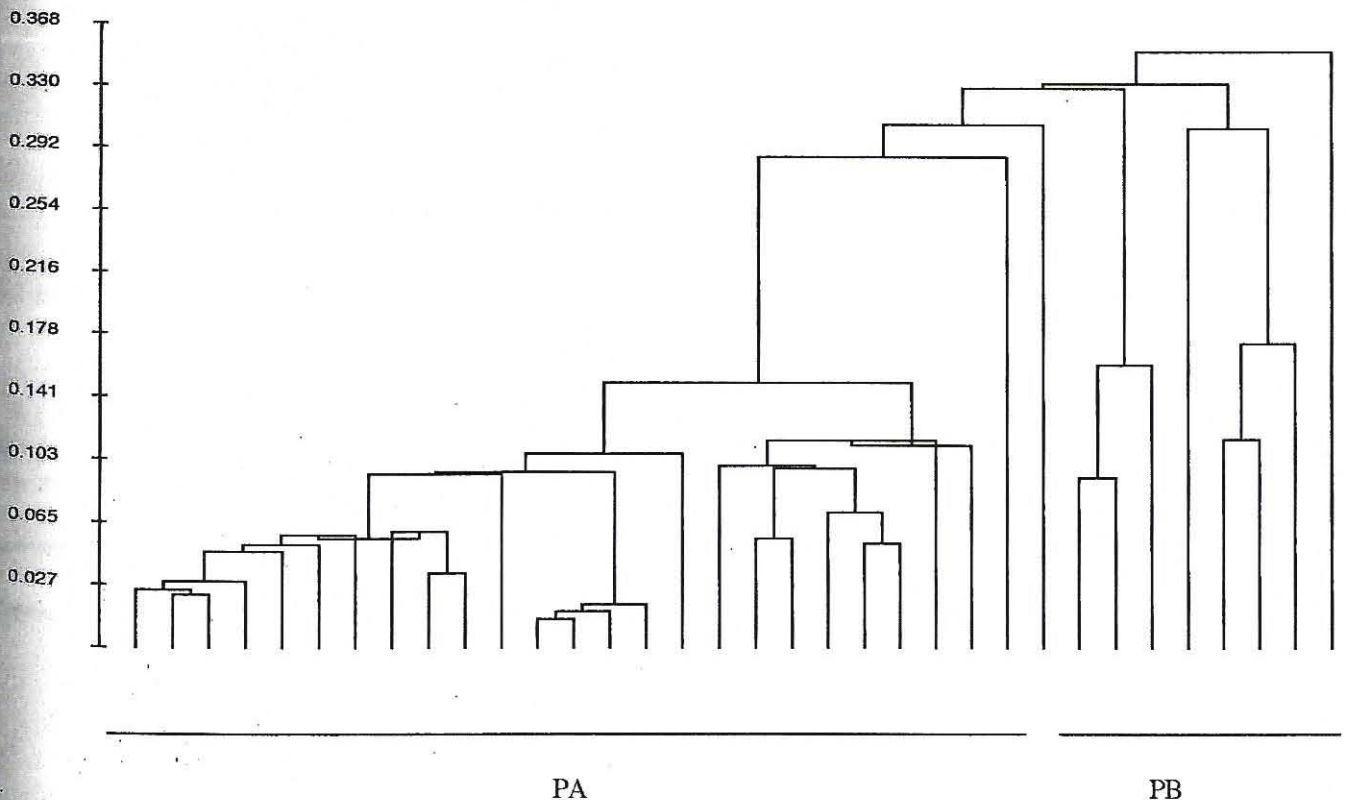


FIG. 1. Dendrograma resultante del análisis de agrupamiento.

En el dendrograma se observa una primera distinción en dos ramas. En la rama de la izquierda se concentran los individuos con un contenido relativo en P_2O_5 más bajo y en Na_2O más alto. Este grupo se ha denominado PA. Por el contrario, los individuos que se localizan en la rama derecha tienen el contenido relativo de P_2O_5 más alto y el Na_2O más bajo. Este grupo se ha denominado PB. Tecnológicamente, todos los individuos pertenecen a cerámicas no calcáreas, como se observa en el diagrama ternario $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ (fig. 2). Además el diagrama permite visualizar alguna diferencia entre los grupos GA y GB, aunque no una diferenciación real de las materias primas utilizadas ya que todas las muestras se encuentran dentro del triángulo de equilibrio $SiO_2-An-Mu$ (cuarzo anortita y mullita).

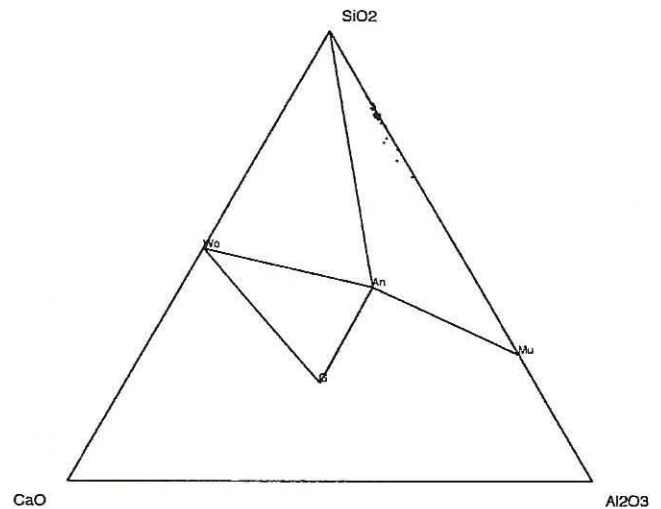


FIG. 2. Diagrama ternario $SiO_2-Al_2O_3-CaO$. An: Anortita; G: Gehlenita; Wo: Wollastonita; SiO_2 =Cuarzo.

3.2. Difracción de Rayos X

El estudio por DRX permite mantener la separación de los Individuos Cerámicos (Ic) en dos grupos según las fases cristalinas observadas. Así, los Ic del grupo PA muestran un espectro dominado por el Cuarzo (Q), feldespato alcalino (KF), plagioclasa (P) e illita-moscovita (I-M). La intensidad relativa de los picos de feldespato alcalino es en este grupo mayor que los de plagioclasa. Este grupo se puede subdividir, a su vez en tres categorías a partir de diagramas que presentan otras fases además de las anteriores, así unas presentan picos de clorita (Cl) (Peñalosa 9323), en ángulos bajos lo que podría ponerse en relación con temperaturas moderadas de cocción ya sea porque no se han transformado o como producto de rehidratación

durante el enterramiento. La PAI de este Ic es alta. También en ángulos bajos se ha identificado la presencia de talco, lo que puede ponerse en relación con la baja temperatura de cocción (Peñalosa 9478). La PAI de este Ic es relativamente alta. Por último, algunas muestras presentan ausencia de los picos de filosilicatos (Peñalosa 6252-5) lo que hace pensar en un rango alto de temperatura (figs. 3 y 4).

En todos los individuos la temperatura de cocción equivalente (TCE) (Roberts 1963) que puede estimarse baja, siempre por debajo de los 950°C y, en el caso de los ejemplares que presentan cloritas la temperatura debe ser inferior a los 750°C. No hay fases relacionables con una atmósfera de cocción aunque las características macroscópicas parecen sugerir una atmósfera básicamente reductora.

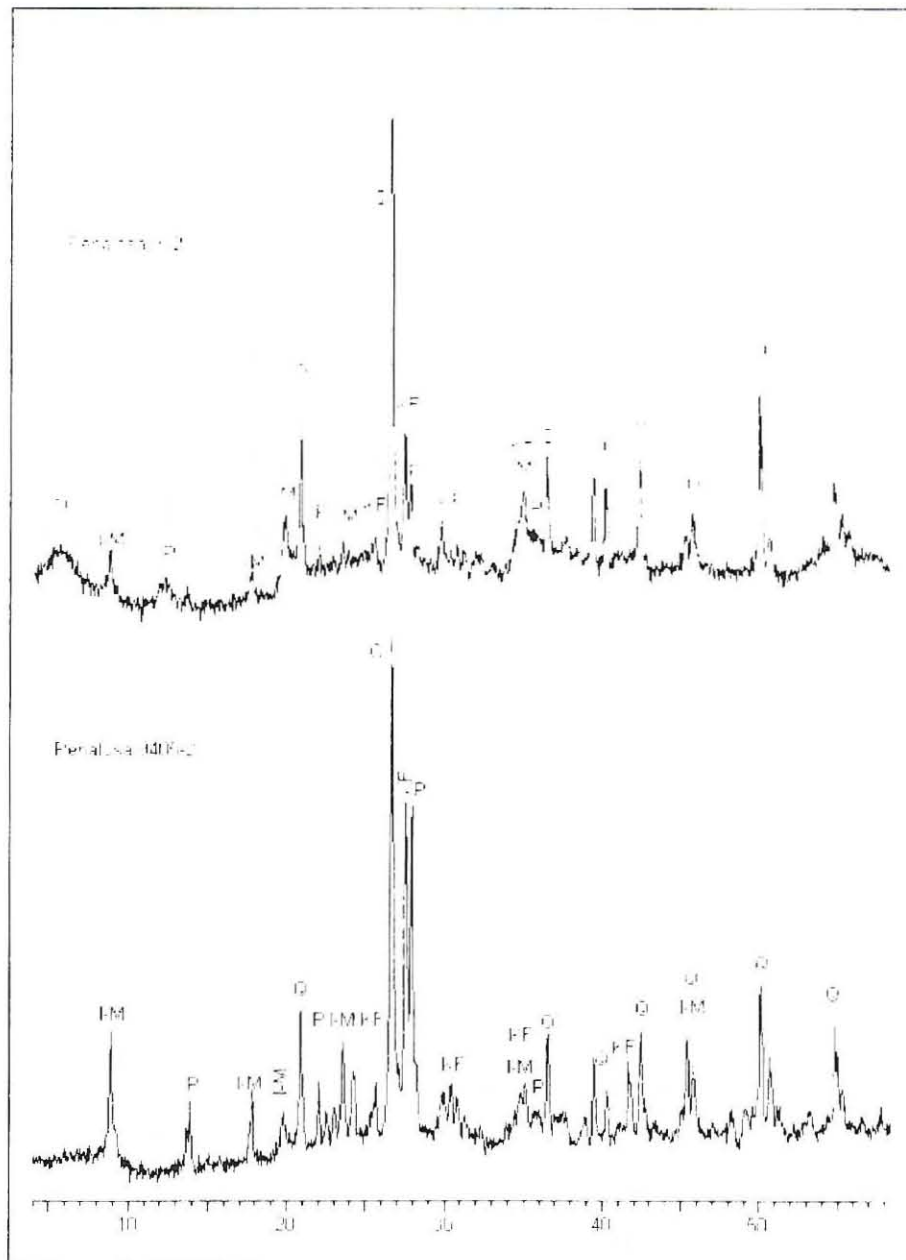


FIG. 3. Difractogramas representativos del grupo PA. Cl: Clorita, I-M: Illita-moscovita, P: Plagioclasa, KF: Feldespatos alcalinos, Q: Cuarzo

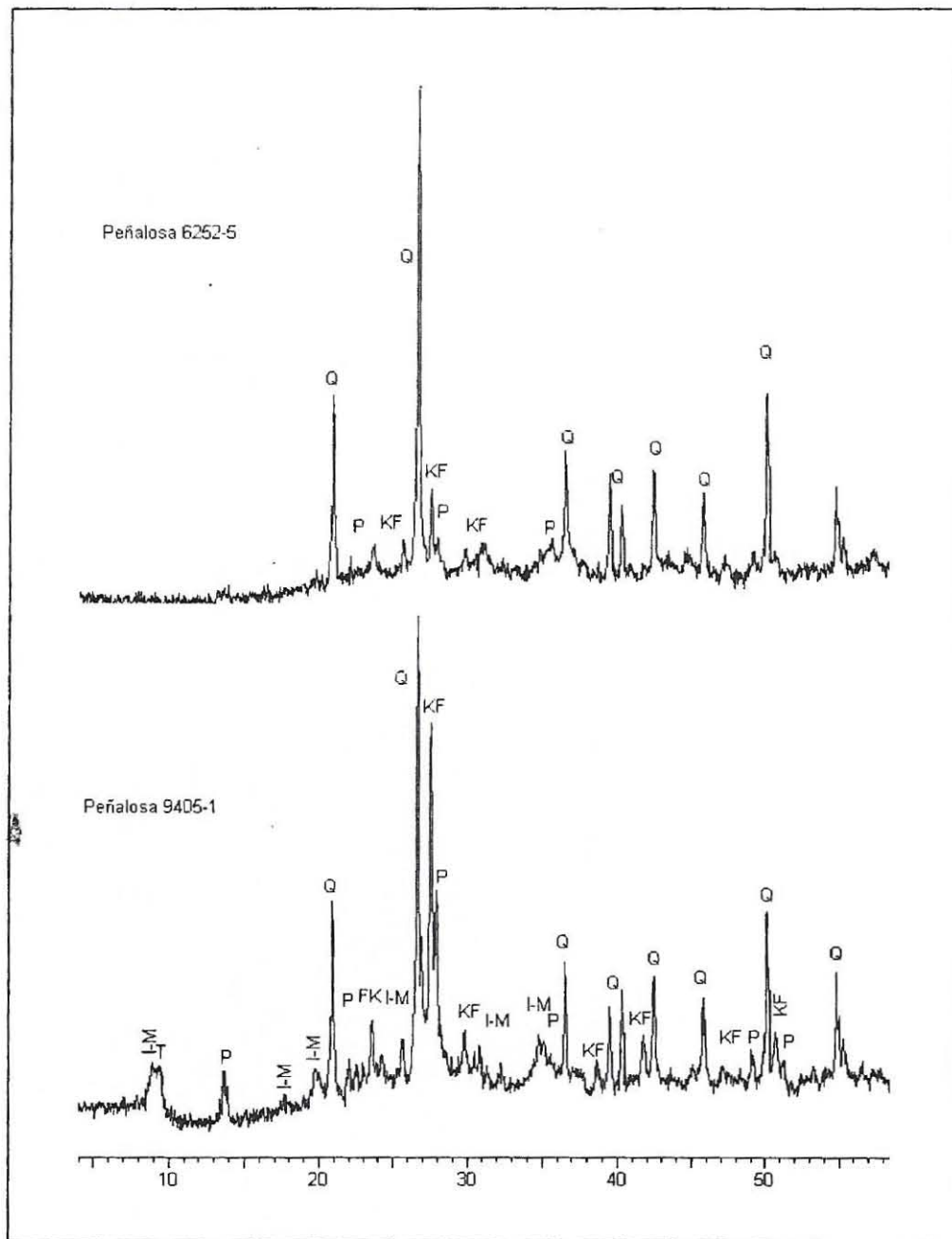


FIG. 4. Difractogramas representativos del grupo PA. T: Talco; I-M: Illita-moscovita; P: Plagioclasas; KF: Feldespatos alcalinos; Q: Cuarzo.

Por contra, los diagramas de los ejemplares del grupo PB, a diferencia del grupo anterior, presentan picos bajos de feldespato alcalino y plagioclasa o la ausencia de alguno de los dos. Este grupo se puede subdividir a su vez en dos categorías según presenten o no clorita, relacionada con temperaturas moderadas como se ha dicho anteriormente. Hay que destacar que todos los diagramas que presentan picos de clorita solamente tienen picos

de plagioclasa y no de feldespato alcalino (fig. 5). También aquí la TCE (Roberts 1963) que puede estimarse es baja, siempre por debajo de los 950 °C y, en el caso de los individuos que presentan clorita la temperatura debe ser inferior a 750 °C. No hay fases de cocción ni minerales que apunten a una atmósfera determinada, aunque las características macroscópicas parece que sugieren una atmósfera básicamente reductora.

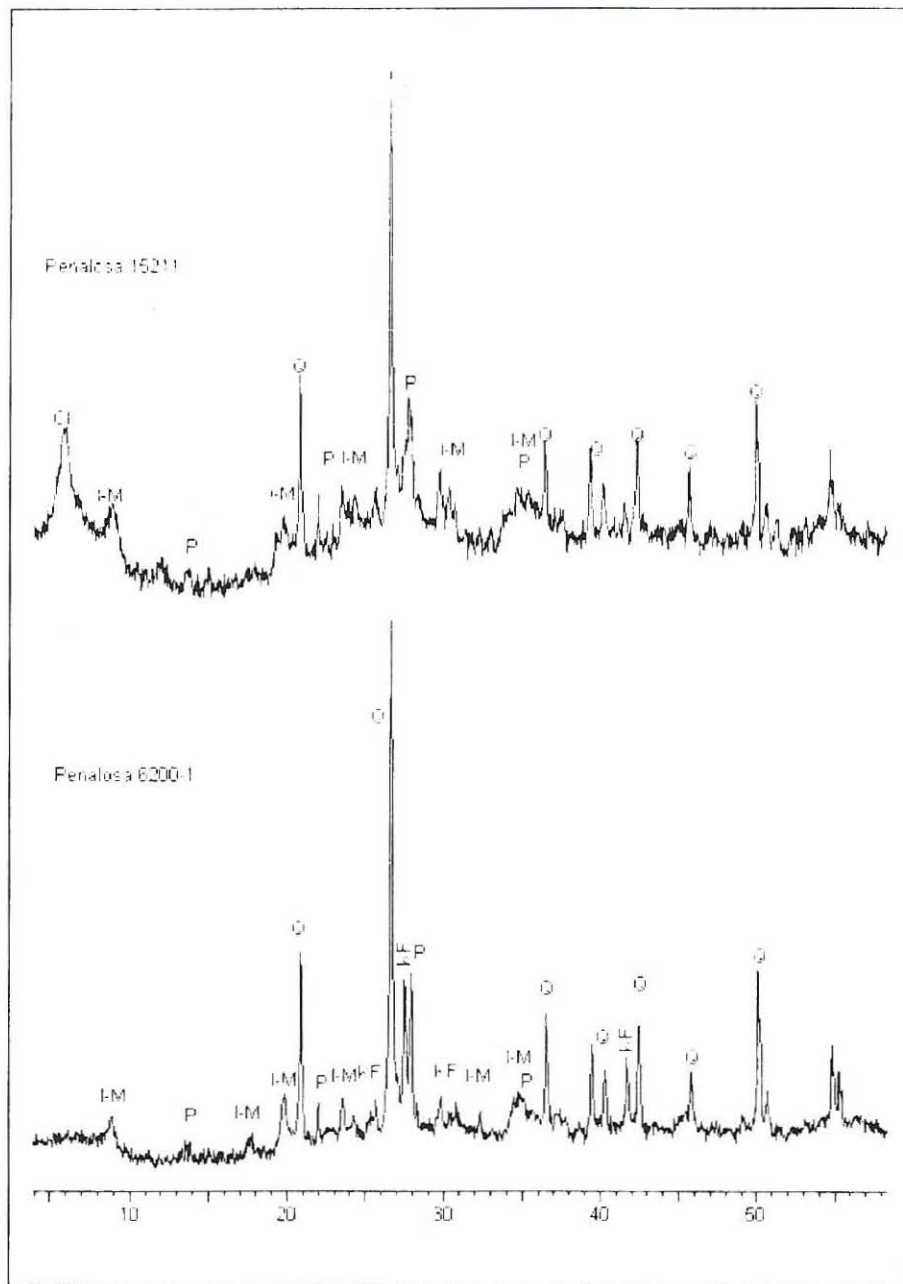


FIG. 5. Difractogramas representativos del grupo PB. Cl: Clorita; I-M: Illita-moscovita; P: Plagioclasas; KF: Feldespatos alcalinos; Q: Cuarzo.

3.3. Microscopía de luz transmitida

3.3.1. Introducción

En líneas generales, los resultados obtenidos en lámina delgada coinciden con los que se encuentran en las restantes técnicas analíticas utilizadas para este trabajo. Dentro de la homogeneidad mineralógica de la mayor parte de las cerámicas estudiadas, en el estudio por microscopía de luz transmitida se aprecian algunos rasgos diferenciales relacionados con el tamaño de grano, naturaleza y abundancia de la matriz, tipos de micas representadas, presencia de agregados cuarcíticos y contenido en menas metálicas. La aparición de algunos minerales accesorios en algunas muestras, tales como clorita, apatito, turmalina o calcita no parecen tener una influencia decisiva en la sistematización de los

tipos cerámicos en el estudio microscópico. Con todo, el estudio microscópico revela una estrecha relación entre la naturaleza de las cerámicas y los materiales geológicos representados en las proximidades del yacimiento, procedentes de una importante intrusión de materiales graníticos con una aureola metamórfica de cuarcitas.

Agregados cuarcíticos

Constituyen un componente habitual de la mayor parte de las cerámicas estudiadas y revelan el empleo de materiales metamórficos de elevada dureza ricos en sílice en el proceso de elaboración. Existe una cierta variedad en estos agregados en cuanto al tamaño y composición mineralógica. Es habitual una textura en mortero y la presencia de pequeñas láminas de moscovita muy plegadas.

En otros casos aparecen pequeños agregados de clorita y talco, poco abundantes pero bien definidos. Los agregados de cuarcita con frecuencia alcanzan un tamaño superior al mm y suelen presentar una disseminación débil de menas metálicas, esencialmente hematites parcialmente oxidada a goethita.

Cuarzo

Es un componente constante en todas las cerámicas estudiadas y aparece en fragmentos de tamaño muy variable, en muchos casos superior al mm. Se caracteriza por su contorno anguloso, lo que indica un escaso transporte desde el área fuente. El cuarzo presenta una marcada heterometría de grano y una orientación óptica muy variable, con algunas secciones de eje óptico aunque la mayor parte son oblicuas. En las microfotografías que se acompañan se pueden apreciar los aspectos texturales más característicos de este mineral.

Ortosa

Lo mismo que en el caso del cuarzo, la ortosa es un componente representado en todas las cerámicas analizadas. Aparece en cristales de tamaño variable generalmente anhédricos, equidimensionales o alargados, alterados parcialmente a sericita. Los fenocristales suelen presentar contornos hexagonales ligeramente distorsionados con exfoliación perfecta según (001) y buena según (010). Son frecuentes las inclusiones de curazo, plagioclasa y micas, así como algunas disseminaciones de menas metálicas. El carácter óptico es siempre biáxico negativo. Es frecuente la presencia de la macla de Carlsbad con dos individuos unidos por el plano (010), paralelo al eje c.

Plagioclasa

Se encuentra en todas las muestras estudiadas en una proporción más baja que la ortosa y en cristales o agrupaciones cristalinas de menor tamaño. Aparece en cristales con maclas polisintéticas, en individuos de pequeño tamaño. Las características ópticas de esta plagioclasa permiten asignar una composición próxima a una oligoclasa (alrededor de un 20 % de anortita), es decir, se trata de un término esencialmente sódico con un ángulo 2V de 86°.

Los cristales de plagioclasa contienen pequeñas inclusiones de ortosa y muestran un grado de alteración apreciable, particularmente en los cristales de mayor tamaño.

Filosilicatos

Constituyen la mayor parte de la matriz arcillosa de las cerámicas estudiadas y también aparecen en cristales dispersos en la trama. El término más común es la biotita, componente principal de la matriz en numerosas muestras. Se trata de un término rico en hierro y presenta un fuerte pleocroísmo en tonos pardos a rojizos. La orientación óptica de los cristales es $\alpha = c$, $\beta = b$ y $\gamma = a$ con absorción $\alpha < \beta < \gamma$ y el carácter óptico biáxico negativo.

La biotita aparece en cristales tabulares, fibrosos, escamosos y a veces en secciones pseudo-hexagonales, con exfoliación basal perfecta. Son frecuentes las inclusiones de óxidos de hierro y a veces de circón.

La moscovita es una especie común en la mayoría de las cerámicas de Peñalosa. Aparece en cristales aciculares y escamosos,

a veces replegados, así como en los agregados cuarcíticos, con un tamaño variable entre 40 y 260 micras. También es un componente común de la matriz arcillosa en la mayor parte de las muestras apareciendo en este caso con una marcada heterometría de tamaño de grano.

Clorita

Es un filosilicato relativamente frecuente en las muestras estudiadas aunque en cantidades pequeñas. Se encuentra en agregados escamosos y palmeados con extinción recta y un suave pleocroísmo en tonos verdosos. El grupo de la clorita es muy complejo por la amplia variedad de términos en función de su quimismo y estructura. Su fórmula general se puede expresar como $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_6 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_8$. En general la birrefringencia es muy baja y el ángulo 2V varía entre 0 y 40°. La caracterización precisa del término de clorita presente en estas muestras tiene poca relevancia en el contexto de este estudio y debe realizarse por métodos específicos de difracción de rayos X.

Talco

Es un filosilicato trioctaédrico de composición $Mg_3 (Si_3O_5)_2 (OH)_2$, representado solamente en las muestras 9405-1, 9395 y 9478. Aparece en delgados agregados filamentosos de grano fino o en pequeños agregados radiales con exfoliación basal perfecta. Es un mineral más frecuente en rocas metamórficas y su presencia parece estar relacionada con los abundantes agregados cuarcíticos que aparecen en esas muestras.

Apatito

Es un componente accesorio de las rocas graníticas que han constituido la materia prima de las cerámicas estudiadas, pero solamente se identifica en algunas muestras, siendo más representativo en la 9270. Se encuentra en pequeños prismas y secciones tabulares con un color de interferencia gris de primer orden. Sus características ópticas coinciden con el término fluorapatito.

Turmalina

Aparece representada como mineral accesorio solamente en la muestra 9323 en pequeños prismas dispersos en la trama con un suave pleocroísmo en tonos verdosos a pardos suaves. Se trata de un componente accesorio del material de partida.

Calcita

Solamente se ha identificado en la muestra 9478 en pequeñas secciones romboédricas con una fuerte refringencia y elevado color de interferencia. No es un componente normal en el material de partida y su origen debe estar relacionado con la alteración de los feldespatos, principal fuente de calcio.

Menas metálicas

Se encuentran sistemáticamente en todas las cerámicas estudiadas en una proporción variable que guarda una estrecha relación con la coloración externa de la muestra. Se trata de disseminaciones metálicas de sulfuros, probablemente de pirita,

óxidos y sulfatos y, por lo tanto, se debe considerar a las laminas con un soporte mineral de matriz arcillosa y abundantes esmaltes de óxidos de hierro y óxidos de manganeso de hierro de color salmón.

3.3.2. Diferencias entre las cerámicas vitrificadas

Se puede diferenciar un primer bloque de muestras vitrificadas por un elevado tamaño de grano, perceptible a simple vista y que pudo haber sido seleccionado desde el principio en función del material a elaborar. Constituye un bloque significativo formado por las muestras 9405-1, 9395, 9026, 9270, 15498, 9074 y 9089. Todas presentan cuarzo, ortosa, plagioclasa y una fracción importante de agregados cuarcíticos con una matriz arcillosa de grano fino.

Un segundo bloque comprendería el resto de las muestras analizadas, caracterizado por un tamaño de grano muy variable, con predominio de una fracción media de tamaño grueso a fino y matriz generalmente arcillosa y de tamaño fino. La porosidad de las muestras es muy variable y guarda una estrecha relación con el tipo y abundancia de la matriz arcillosa. Un caso especial se presenta en la muestra 6252-5, que prácticamente carece de matriz arcillosa y que tiene una porosidad muy elevada, con gran número de cavidades libres de gran tamaño, muchas de ellas interconectadas.

Finalmente, debemos indicar que existe una amplia gama de matices en el color de la matriz arcillosa, que entre polarizadores cruzados va desde un naranja suave a un rojo intenso en un entrelazado complejo de delgados haces de mica con una impregnación a veces muy acusada de óxidos de hierro. Esto queda especialmente patente en las muestras 6151-1, 3075-2, 816-1 y 9089, con elevado contenido en menas metálicas.

3.4. Microscopía electrónica de barrido

El estudio por microscopía electrónica de barrido se ha utilizado para el reconocimiento de las microestructuras de la cerámica y completar las observaciones mineralógicas. El reconocimiento de microestructuras permite una aproximación a la temperatura de cocción de las cerámicas. Con el incremento de temperatura las arcillas y partículas no plásticas sufren una serie de transformaciones que provocan una microestructura determinada para las cerámicas resultantes. Para ello se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido JI OI -6100. Las muestras se han preparado a partir de una fractura fresca y se han montado sobre un portamuestras mediante cinta de carbón y recubiertas de carbono a excepción de la muestra 9089 que se montó sobre una cinta de carbón pero se recubrió con oro por lo que en los microanálisis pueden salir estos elementos como contaminación.

Las observaciones de MEB sobre el individuo 15211 no permiten observar una extensión de la vitrificación. Se observan láminas de arcilla sin ninguna orientación preferencial lo que hace pensar en un modelado manual o a torneta. En algunas zonas se han localizado superficies suaves que deben ponerse en relación con una sinterización inicial de los minerales de arcilla. El estado de vitrificación que puede asignársele es el de no vitrificación situando la TCI seguramente por debajo de 800-750 °C. No hay elementos para determinar la atmósfera de cocción.



Fig. 11. MEB de la muestra 9089. Estructura granular con una matriz oscura y partículas más claras dispersas. Escala: 500 μm.

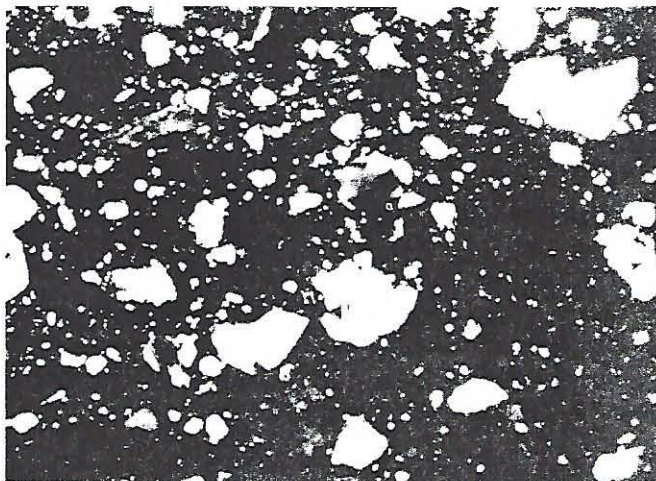
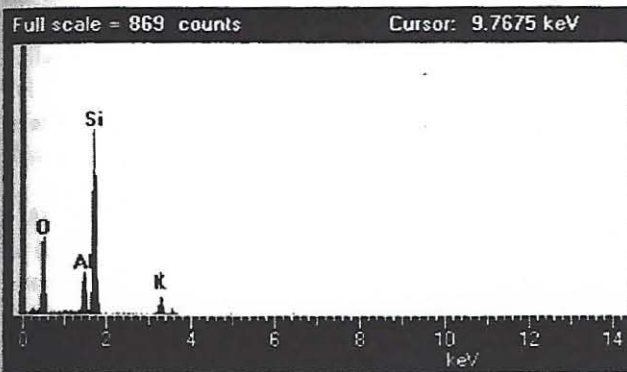
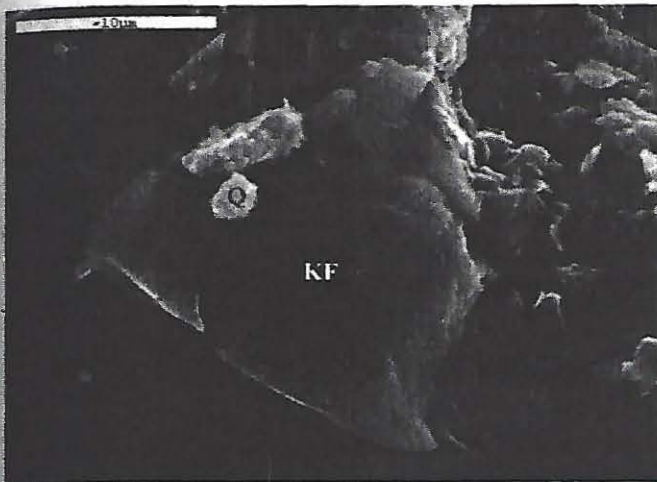
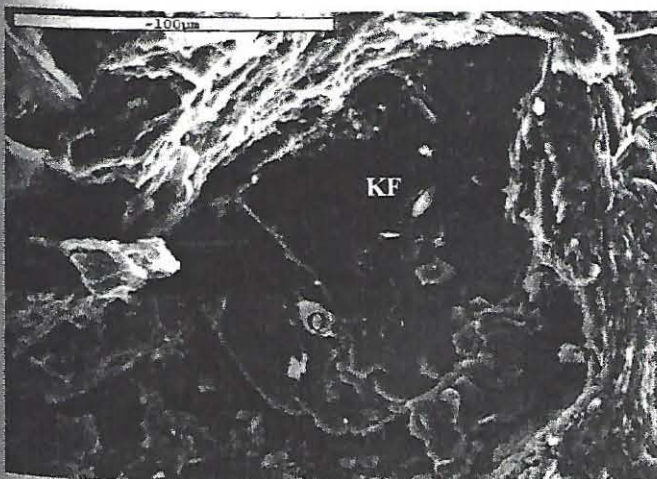


Fig. 12. MEB de la muestra 9089. Estructura granular con una matriz oscura y partículas más claras dispersas. Escala: 500 μm.



LÁM. IV. 1521. Foto y microanálisis de un cristal de feldespato alcalino (KF) ($KAlSi_3O_8$) y cuarzo (Q).

Las observaciones de MEB sobre el individuo 6252 no permiten observar tampoco una extensión de la vitrificación. Se observan láminas de arcilla sin ninguna orientación preferencial. El estado de vitrificación que puede asignársele es el de vitrificación inicial. Se situaría la TCE seguramente por debajo de 800-950 °C. No hay elementos para determinar la atmósfera de cocción. La mayoría de las inclusiones son de cuarzo (Q). Además en el microanálisis de la matriz se ha encontrado calcio y en el diagrama de RX no se aprecia calcita esto es debido a que el calcio aparece en la composición de las plagioclasas (Pg).



LÁM. V. 6252-5. Vista de la matriz con inclusiones de cuarzo (Q) y feldespato alcalino (KF).

De igual forma Las observaciones de MEB sobre el individuo 9089 no permiten observar una extensión de la vitrificación. Se observan láminas de arcilla sin ninguna orientación preferencial lo que hace pensar en un modelado manual. En algunas zonas se han localizado superficies suaves que deben ponerse en relación con una sinterización inicial de los minerales de arcilla. El estado de vitrificación que puede asignársele es el de vitrificación inicial situando la TCE seguramente por debajo de 800-750 °C. No hay elementos para determinar la atmósfera de cocción.

4. CONCLUSIONES

La comparación de las características químicas de las cerámicas argácicas de Peñalosa, por medio de histogramas o de técnicas más elaboradas como pueden ser los métodos de clasificación automática (análisis de agrupamiento), y su contrastación con los datos mineralógicos permite llegar a diversas conclusiones.

En primer lugar, el estudio ha revelado que los elementos cerámicos han sido producidos con al menos dos materias primas diferentes. A pesar de ello, y de modo preliminar, ambas fábricas definidas presentan, desde un punto de vista mineralógico y petrográfico, claras compatibilidades con un ambiente ígneo como el que predomina en las áreas cercanas a Peñalosa.

En segundo lugar, todos los elementos caracterizados corresponden a producciones no calcáreas y en todos los casos sus temperaturas de cocción deben considerarse como bajas, posiblemente por debajo de los 750-800°C. Un caso particular lo constituye el individuo 6252-5, el cual se localiza en el grupo PA, pero se diferencia de los otros individuos porque muestra un espectro de DRX que no presenta filisilicatos, lo cual puede ser debido a dos causas, a que el alfarero no los haya utilizado en la materia prima o que haya tenido una cocción entorno a los 1000 °C, pero hay que tener en cuenta que no hay cristalizaciones de alta temperatura, lo que hace muy difícil su interpretación. En cualquier caso se trata de una fuente que se podría relacionar con otras producciones cuidadas, y decoradas, lo que debería ser contrastado con el análisis de estas cerámicas decoradas (tipo Cogotas) en un futuro próximo.

Más interesante puede ser el caso de la muestra número 9323, una olla globular de la sepultura 13, en la que se localizó un anillo de oro (Contreras *et al.*, 2000), cuyas características han sugerido una cocción a temperaturas muy bajas, indicado por ejemplo por la presencia de clorita (fig. 7a), lo que concordaría bien con los resultados del análisis de las cerámicas funerarias de La Cuesta del Negro (Purullena, Granada) (Contreras *et al.*, 1987-88) al definirse una técnica específica empleada para una vasija realizada expresamente como ajuar funerario en relación con un enterramiento de alto nivel social. En este sentido supone un paso más en la identificación de este tipo de exclusiones dado que se trataba de un recipiente de un tipo no exclusivamente funerario por lo que en este caso, frente a otros (Cámara, 2001), la distinción no se daba por la forma y el tipo sino por la tecnología. En cualquier caso debemos analizar el resto de recipientes del tipo antes de acceder a conclusiones definitivas.

Por otra parte el otro recipiente cerámico procedente de una tumba de alto nivel social (el 15211 correspondiente a la tumba 7 en la que se localizaron numerosos brazaletes de plata) se sitúa

en el otro grupo tecnológico, el PB, pero también la presencia de clorita señala una temperatura de cocción muy baja (fig. 9a).

En cualquier caso, parece poderse observar una homogeneidad tecnológica que no necesariamente se corresponde con una

homogeneidad de procedencia, manifestándose la aplicación de una misma cultura técnica en diversos centros de producción, por lo que sería necesario profundizar en análisis que identifiquen las materias primas utilizadas (Capel *et al.*, 1999).

Notas

(*) Dpto. Prehistoria y Arqueología, Universidad de Granada

(**) Dpto. Química Agrícola, Geología y Edafología, Universidad de Murcia

Bibliografía

- AITCHINSON, J. (1986): *The statistical analysis of compositional data*. Chapman and Hall, London.
- BUXEDA, J. (1995): *La caracterización arqueométrica de la cerámica de Terra Sigillata Hispanica Arcaica de la ciudad romana de Clunia y la seva contrastació amb la Terra Sigillata Hispanica d'un centre productor contemporani, el taller d'Abella*. Colecció de Tesís Doctorals Microfíxades 2524, Universitat de Barcelona, Barcelona.
- BUXEDA, J. (1999): Problemas en torno a la variación composicional. *Arqueometría y Arqueología* (J. Capel Martínez, Ed.), Monográfica Arte y Arqueología 47, Granada, 1999, pp. 305-322.
- CÁMARA SERRANO, J.A. (2001): *El ritual funerario en la Prehistoria Reciente en el Sur de la Península Ibérica*. British Archaeological Reports, International Series 913, Oxford, 2001.
- CAPEL, J., MOLINA, E., GUARDIOLA, J.L., CABAILLERO, F., JIMÉNEZ, C. (1999): Identificación de la procedencia de materiales cerámicos mediante la técnica de Espectrometría de Masas de Isótopos Ligeros Estables y estudio petrológico en Lámina Delgada. *Arqueometría y Arqueología* (J. Capel Martínez, Ed.), Monográfica Arte y Arqueología 47, Granada, 1999, pp. 89-105.
- CONTRERAS, E., CÁMARA, J.A. (2000): El poblado de la Edad del Bronce de Peñalosa (Baños de la Encina, Jaén). La cerámica. *Análisis Histórico de las Comunidades de la Edad del Bronce del piedemonte meridional de Sierra Morena y Depresión Linares-Bailén. Proyecto Peñalosa*. (E. Contreras, Coord.), Arqueología. Monografías 10, Consejería de Cultura, Dirección General de Bienes Culturales, Sevilla, 2000, pp. 77-128 incluye 91/2-91/46 y 109/2-109/5 en CD-ROM.
- CONTRERAS, E., CÁMARA, J.A. (2002): *La jerarquización social en la Edad del Bronce del Alto Guadalquivir (España). El poblado de Peñalosa (Baños de la Encina, Jaén)*, British Archaeological Reports, International Series 1025, Oxford, 2002.
- CONTRERAS, E., CAPEL, J., ESQUÍVEL, J.A., MOLINA, E., FORRE, E. de la (1987-88): Los ajuares cerámicos de la necrópolis argárica de la Cuesta del Negro (Purullena, Granada). Avance al estudio analítico y estadístico. *Cuadernos de Prehistoria de la Universidad de Granada* 12-13, Granada, 1987-88, pp. 135-156.
- CONTRERAS, E., NOCETE, E., SANCHEZ, M., LIZCANO, R., PÉREZ, C., CASAS, C., MOYA, S., CÁMARA, J.A. (1991): Tercera campaña de excavaciones en el poblado de la Edad del Bronce de Peñalosa (Baños de la Encina, Jaén). *Anuario Arqueológico de Andalucía* 1989:II, Sevilla, 1991, pp. 227-236.
- CONTRERAS, E., CÁMARA, J.A., MOYA, S., SANCHEZ, R. (1992): Primer avance metodológico del estudio de la cultura material del poblado de Peñalosa (Baños de la Encina, Jaén). *Anuario Arqueológico de Andalucía* 1990:II, Sevilla, 1992, pp. 281-290.
- CONTRERAS, E., NOCETE, E., SANCHEZ, M., LIZCANO, R., PÉREZ, C., CÁMARA, J.A., MOYA, S. (1993): Análisis histórico de las comunidades de la Edad del Bronce de la Depresión Linares-Bailén y estribaciones meridionales de Sierra Morena. *Investigaciones Arqueológicas en Andalucía (1985-1992). Proyectos (Huelva, 1993)*, (J.M. Campos, E. Nocete, Coord.), Consejería de Cultura, Huelva, 1993, pp. 429-440.
- CONTRERAS, E., CÁMARA, J.A., ROBLEDO, B., TRANCHO, G. J. (2000): El poblado de la Edad del Bronce de Peñalosa (Baños de la Encina, Jaén). La necrópolis. *Análisis Histórico de las Comunidades de la Edad del Bronce del piedemonte meridional de Sierra Morena y Depresión Linares-Bailén. Proyecto Peñalosa*. (E. Contreras, Coord.), Arqueología. Monografías 10, Consejería de Cultura, Dirección General de Bienes Culturales, Sevilla, 2000, pp. 287-324 incluye 287/1-287/31 en CD-ROM.
- CONTRERAS CORTÉS, E., CÁMARA, J.A., MORENO, A., ARANDA, G. (en prensa): Las sociedades estatales de la Edad del Bronce en el Alto Guadalquivir (Proyecto Peñalosa. 2ª fase). Quinta campaña de excavaciones (2001), *Anuario Arqueológico de Andalucía* 2001:II, Sevilla, en prensa.
- ROBERTS, J.P. (1963): Determination of the firing temperature of ancient ceramics by measurement of thermal expansion, *Archaeometry* 6, 1963, pp. 21-25.
- WISHART, D. (1987): *Cluster User Manual*, Edimburgh.