

IDENTIFICACIÓN Y SIGNIFICADO DE LA CALCITA SECUNDARIA EN CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS

Jaume Buxeda i Garrigós, Miguel Ángel Cau Ontiveros***

RESUMEN.- La presencia de calcita como fase secundaria en cerámicas arqueológicas ha sido citada en diversos trabajos. Sin embargo, su identificación e interpretación han sido siempre problemáticas. La calcita secundaria se presenta bajo diferentes hábitos que deben reconocerse por microscopía óptica de luz transmitida o por microscopía electrónica de barrido. Más problemática resulta su interpretación según se trate de un aporte completamente alóctono, parcialmente alóctono o la concurrencia de ambos factores. En el presente trabajo se exponen dos ejemplos en los que se identifica calcita secundaria, pero en los que es interpretada de manera diferente. La interpretación depende de cada caso de estudio y requiere el concurso de diversas técnicas.

ABSTRACT.- The presence of calcite as a secondary phase in archaeological ceramics has been mentioned in several papers. Nevertheless, its identification and interpretation has always been difficult. This calcite shows different morphologies which must be recognised by using optical microscopy or scanning electron microscopy. Additionally, its interpretation is related with its presence as completely alloctonous contribution, partially alloctonous contribution or both factors. This paper presents two examples where secondary calcite is identified though it is interpreted in a different way. The interpretation relies upon each case-study and requires different techniques.

PALABRAS CLAVE: Arqueometría, Cerámicas, Calcita, Fase secundaria, Aporte alóctono, Aporte parcialmente alóctono, Contaminación.

KEY WORDS: Archaeometry, Ceramics, Calcite, Secondary phase, Completely alloctonous contribution, Partially alloctonous contribution, Contamination.

1. INTRODUCCIÓN

En contraposición a la idea, todavía hoy bastante extendida, de que la arqueometría es una disciplina de constitución reciente, hay que señalar que las relaciones entre las ciencias experimentales y la arqueología empezaron ya, de manera clara, en el S. XVII, especialmente gracias a la Royal Society of London, antes incluso de que la propia arqueología se hubiera constituido como una disciplina científica (Trigger 1988). Probablemente, el estudio analítico de las cerámicas no empezaría hasta fines del S. XVIII, momento en el que destaca el trabajo de Caylus (Caylus 1752) sobre los barnices de las cerámicas áticas de época clásica. En este tipo de trabajos, la finalidad primera era estudiar la tecnología de pro-

ducción. No será hasta finales del S. XIX y principios del S. XX, momento en que se empiezan a generalizar los estudios analíticos de cerámicas (ver por ejemplo Riederer 1981), cuando se planteará la utilización de los datos químicos para los estudios de proveniencia de las cerámicas (Richards 1895; Levi 1931).

En la primera mitad del S. XX se produce la aparición de diversos instrumentos analíticos, gracias al desarrollo de la física, que junto con la estandarización de los métodos de análisis posibilitarán, ya en los años 50 y 60, el inicio de los primeros grandes programas analíticos. Además, el desarrollo de la informática permitirá, desde los años 60 y, sobre todo, 70, manejar grandes volúmenes de datos y aplicar técnicas y principios estadísticos cada vez más com-

* Laboratoire de Céramologie, UPR 7524, CNRS, 7 rue Raulin, Lyon (Francia). Este autor ha podido realizar el presente trabajo gracias a una Beca Postdoctoral para Jóvenes Investigadores de la Direcció General de Recerca de la Generalitat de Catalunya.

** ERAUB, Dept. de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia de la Universitat de Barcelona, C/ de Baldori i Reixac, s/n, 08028 Barcelona.

plejos y próximos a la realidad. Este proceso, que aparece igualmente en la arqueología (Heizer y Cook 1960; Hodson *et al.* 1971), será el responsable del inicio del período que se ha denominado de producción industrializada de resultados (Maggetti 1990) y del inicio de un marco teórico específicamente arqueométrico (especialmente: Picon 1973; Weigand *et al.* 1977; Bishop *et al.* 1982; Harbottle 1982; Olin y Franklin 1982).

No es de extrañar, en consecuencia, que los años 70 supongan un hito en el desarrollo teórico de la arqueometría, declarándose formalmente dos de los máximos pilares de la caracterización química de proveniencias. De un lado la ecuación que modeliza todos los componentes de variación en un análisis composicional:

$$S_T^2 = S_N^2 + S_S^2 + S_A^2,$$

en donde S_T^2 es la varianza total en las determinaciones de cantidades de un elemento particular en una muestra, S_N^2 es la varianza natural, representando la variación que aparece de forma natural en la concentración de un elemento particular en un material, S_S^2 es la varianza de muestreo, surgida de los errores de estimación de la cantidad de un elemento debido a errores en el muestreo del individuo, y S_A^2 es la varianza analítica, que surge de los errores en la cuantificación por los diversos métodos analíticos (Bieber *et al.* 1976). Del otro, el postulado de proveniencia: "...namely, that there exist differences in chemical composition between different natural sources that exceed, in some recognizable way, the differences observed within a given source." (Weigand *et al.* 1977: 24).

En el marco de este desarrollo teórico, favorecido por el citado desarrollo instrumental, aparecen los primeros trabajos que señalan los problemas de alteraciones y contaminaciones que pueden presentar las cerámicas arqueológicas (básicamente: Freeth 1967; Millet 1967; Matson 1971; Duma 1972). Por ello, no debe tampoco extrañar que ya a mediados de los 70 aparecieran trabajos importantes sobre este tema, elaborándose unas primeras síntesis (Courtois 1976) y haciéndose hincapié en las implicaciones que tienen estos procesos en los trabajos estadísticos a partir de los datos químicos (Bieber *et al.* 1976; Dufournier 1976). Durante los últimos 20 años, se ha producido un esperado incremento de trabajos arqueométricos en general, y sobre alteraciones y contaminaciones en particular, que han permitido un gran avance de esta disciplina. A pesar de ello, la incidencia real de estos avances metodológicos en el campo de los trabajos que se realizan en la actualidad

es muy desigual, existiendo un gran número de autores que, consciente o inconscientemente, obvian la realidad compleja de la composición química que se determina para un individuo concreto.

2. EL PROBLEMA DE LA CALCITA SECUNDARIA

Se entiende como fase secundaria aquella fase cuya formación es posterior a la fabricación de la cerámica, en contraposición a las fases primarias, es decir, aquellas que se encuentran en la materia prima de origen, y a las fases de cocción, que como su propio nombre indica se forman durante la cocción de la cerámica (Maggetti 1981).

Los factores que rigen la formación de las fases secundarias, y por extensión todos los procesos de alteración y contaminación, son diversos (Waddell y Fountain 1984; Freestone *et al.* 1985) si bien pueden agruparse en tres grandes campos (Buxeda 1994 a): fábrica, medio y tiempo. Por fábrica (F), se entiende la distribución, frecuencia, forma, tamaño y composición de los componentes de una cerámica (Whitbread 1989). En nuestro caso, interpretamos este concepto en un sentido más restrictivo que otros autores ya que entendemos por fábrica el resultado final al cual una pasta, utilizada para la confección de cerámica, llega tras completarse el proceso tecnológico de la fabricación de la cerámica. Así, dependiendo de las diversas variables tecnológicas implicadas, una misma pasta puede originar diferentes fábricas (Buxeda *et al.* 1995). El medio, entendido en un sentido amplio, es el entorno en el cual se encuentra un individuo cerámico, bien sea durante su utilización, bien sea durante su deposición o durante los diferentes entornos en los que se encuentre tras su recuperación, proceso de restauración, conservación y almacenamiento. Es evidente que cada uno de estos factores engloba una diversidad de variables que se contienen en dichos factores, como son, por ejemplo, la composición química y mineralógica, la microestructura, la microporosidad, etc., en el caso de fábrica, y la composición química y mineralógica, el pH, la humedad, la temperatura, etc., en el caso del medio.

La presencia de calcita, como fase secundaria, ha sido citada en diversos trabajos. Sin embargo, la identificación y la interpretación de la calcita secundaria han sido siempre problemáticas y no existe aún una vía segura para afrontar su posible presencia en las cerámicas en estudio.

Tal vez el tipo de calcita más interpretado como fase secundaria sean las cristalizaciones de cal-

cita en las cavidades de la cerámica. Courtois, al citar la existencia de fases secundarias, señala el ejemplo de unas muestras procedentes de Siria que presentan una dureza y una densidad que conducirían al observador a pensar que se trata de unas cerámicas mejor trabajadas y mejor cocidas que otras más frágiles presentes en el mismo conjunto. El examen microscópico muestra, sin embargo, "...qu'il y a eu calcitisation dans la masse: toutes les fissures, tous les pores ouverts ont été remplis de calcite; c'est ce qui explique les qualités matérielles remarquables de ces échantillons." (Courtois 1976: 26).

En diversos trabajos sobre mayólicas (Olin *et al.* 1978; Olin y Sayre 1979; Maggetti *et al.* 1984) se han detectado, por medio de lámina delgada, fuertes depósitos de un material birrefringente con estructuras típicas de acumulaciones secundarias de carbonatos alineadas en los espacios abiertos entre la estructura de la cerámica: "...the pores of sherds with calcitic matrix, specially, are often filled with secondary calcite..." (Maggetti *et al.* 1984: 159), "...a large number of small and irregular shaped or rounded calcitic fragments, and the pores are often filled with secondary calcite grains of euhedral habit..." (Maggetti *et al.* 1984: 160).

Schneider identifica también calcita secundaria en poros en las cerámicas de Terra Sigillata de Rheinzabern y en lucernas: "Unter dem Mikroskop waren bei Dünnschliffen dieser Keramik in Porenräumen deutlich sekundär gebildete Calcitkristalle zu erkennen." (Schneider 1978: 85). También en las cerámicas de Terra Sigillata de La Péniche, y en otras cerámicas de los talleres de Lousonna, se detecta calcita secundaria (Maggetti 1981; Heimann y Maggetti 1981): "...in thin sections as coarse grains in veinlets, cracks and coarse pores as well as fine grains in fine pores in the matrix." (Maggetti 1981: 41).

Igualmente, Echallier (1984) identificará la calcita secundaria con una cristalización en microgeodas en el interior de la cerámica, aunque puedan darse cristalizaciones de calcita secundaria bajo otras formas (Echallier 1983).

Se han identificado además como calcita secundaria otros tipos de cristalizaciones. Walter (1988) identifica dos tipos de calcita que considera secundarios: calcita en facies geódica en las paredes de poros y fisuras, sea cual sea su naturaleza, y nódulos de calcita criptocristalina, también en poros, pero presente además en la matriz. Este segundo tipo se presenta en dimensiones diversas, siempre bastante grandes (al menos de unos 50 μm), de formas frecuentemente globulares, pero también romboidales.

Otros autores han descrito también calcita secundaria no ligada a cavidades, sino en agregados

microgranulares y granulares formando manchas y vetas que enmascaran la matriz (Prag *et al.* 1974).

Cabe destacar que la identificación de la calcita como fase secundaria se hace a partir de la observación del hábito cristalino y el lugar y manera de implantación de estos cristales. Estas características son únicamente observables mediante la observación petrográfica por lámina delgada y por microscopía electrónica de barrido asociada al microanálisis, con las limitaciones impuestas especialmente por el microanálisis. De todos modos, la atribución de cualquier calcita a una fase secundaria depende de la interpretación del observador, aunque los cristales automorfos en fase geódica implantados en las cavidades sean altamente susceptibles de ser atribuidos a una cristalización secundaria.

Si la identificación de la calcita secundaria es compleja, más compleja resulta aún la interpretación de la misma. Aunque pueda existir una tendencia a simplificar el problema, tal vez para facilitar una exposición general de la cerámica (Echallier 1984), algunos autores asocian la presencia de calcita secundaria con un aporte completamente alóctono (García 1993). Sin embargo, existe la posibilidad de que suponga sólo un aporte parcialmente alóctono, a partir de la alteración de fases de cocción (Matson 1971; Schneider 1978; Heimann y Maggetti 1981; Jornet 1982; Capel 1986; Walter 1988), o la concurrencia de un aporte totalmente alóctono con otro parcialmente alóctono (Maggetti 1981). Además, puede existir una alteración y redistribución, con cambio de hábito cristalino, de una calcita secundaria precoz (Walter 1988).

En algunos casos, la complejidad de la interpretación de la calcita secundaria ha sido puesta de manifiesto por las interpretaciones opuestas de diferentes autores en estudios sobre los mismos materiales. En el estudio petrográfico de las ánforas masaliotas, la presencia de calcita secundaria fue interpretada como derivada del uso de las piezas que la contenían, al ser reutilizadas para contener un líquido cargado de carbonatos, que habrían quedado fijados gracias a la percolación del líquido a través de la pared porosa de la cerámica (Echallier 1983). El argumento que sostenía esta afirmación era que las carbonataciones secundarias no se producían en todos los fragmentos, aparecidos en el mismo medio de deposición, y, por consiguiente, su origen no debería ser atribuible a las condiciones de deposición. Esta interpretación fue contestada por Picon, quien expresó su total oposición a que pudiera deberse a un uso de reutilización (Picon 1985b). Además, este autor expresó sus dudas sobre el origen totalmente alóctono de la calcita, destacando la importancia de los procesos de

alteración del CaO libre existente tras la cocción. La importancia de tales mecanismos también la ha expresado este autor en numerosos trabajos: "Ce qui ne justifie pas d'attribuer systématiquement à des pollutions externes, comme le font certains minéralogistes, toutes les recristallisations de calcite apparaissant dans les pores d'une céramique. Dans bien des cas, il s'agit simplement de la redistribution du calcium, faisant suite à sa transformation en chaux au cours de la cuisson." (Picon 1985a: 27).

Otro caso significativo lo constituye el estudio de algunas mayólicas. En unas primeras publicaciones (Olin *et al.* 1978; Olin y Sayre 1979), se interpretó la calcita secundaria de la mayólica hallada en ciudad de México como de aporte externo, produciendo una diferenciación mineralógica respecto de las mayólicas de Teotihuacan que no correspondería a la realidad: "The mineralogical evidence, therefore, strongly suggests that both sets of sherds were made from closely related clays and the compositional differences that exist between them are primarily the result of the accumulation of a secondary calcareous deposit within the majolica sherds during burial in the wet soil of Mexico City" (Olin *et al.* 1978: 222). Un trabajo posterior, en parte sobre las mismas muestras, mostró la coincidencia de la presencia de calcita secundaria en aquellas cerámicas que presentaban unos picos intensos de gehlenita, así como la pobreza o ausencia de esta calcita secundaria en aquellas muestras que no presentaban gehlenita y sí fases de cocción de silicatos cálcicos, hecho que llevó a pensar a los autores en una recarbonatación del CaO libre que no había reaccionado durante la cocción, de modo que la presencia de calcita secundaria estaría en una relación inversa a la evolución de las fases de cocción (Maggetti *et al.* 1984).

Si bien la alteración de una fase de cocción como es el CaO se encuentra frecuentemente descrita en la literatura arqueométrica, otras fases de cocción son igualmente objeto de alteración. El trabajo experimental de Heimann y Maggetti, diseñado a partir de un problema presentado por las cerámicas de La Péniche, demostró cómo la descomposición de la gehlenita, la anortita y el diópsido pueden dar lugar a calcita secundaria (Heimann y Maggetti 1981). Estos resultados se vieron confirmados, para la gehlenita, por el experimento realizado por Walter (Walter 1988). En todos los experimentos se demostró la fuerte dependencia de los procesos de alteración respecto de las soluciones que participan en el ataque. Estos procesos, supuestos por varios autores, pueden haberse dado paralelamente a la cristalización por aportes completamente alóctonos: "...by the decomposition of gehlenite to calcite in contact with migra-

ting soil solutions which are present in a humid climate. Beside that calcite located mainly in pore spaces fine-grained calcite was found along fissures and cracks which point to a crystallization from invading calcium bi-carbonate-bearing solutions directly." (Heimann y Maggetti 1981: 163).

La alteración y redistribución de una calcita secundaria precoz ha sido propuesta por Walter (1988). Esta autora identificó unos nódulos de calcita criptocristalina en la pasta y en los poros como calcita secundaria que debería corresponder, en su mayor parte, a la alteración del CaO libre, denominándola precoz. En algunos casos, esta cristalización secundaria podría estar indicando la presencia en su interior de una parte de calcita primaria no disociada durante la cocción. Además, identificó otro tipo de calcita secundaria. Ésta, en facies geódica, se encontraba implantada siempre en cavidades de la cerámica, ya directamente sobre las paredes, ya sobre la calcita secundaria criptocristalina precoz que pudiera recubrir dichas paredes. Así, la calcita cristalizada en geodas es interpretada como calcita tardía, cuya limpieza y carácter automorfo resultan de un desarrollo lento en medios acuosos estables y sin tensiones mecánicas. Walter señala dos posibilidades para el origen de esta calcita: aporte externo o redistribución de la calcita ya presente en la cerámica. En su caso, considera como más probable la formación a partir de la redistribución de la precoz, parcialmente disuelta durante el enterramiento y depositada en forma de cristales en facies geódica en las cavidades de la proximidad inmediata o en el mismo poro.

Finalmente, se ha señalado, a partir de los datos químicos de la Terra Sigillata de Rheinabern, la posibilidad de una calcita secundaria, básicamente por aportes completamente alóctonos: "Wenn man nun noch berücksichtigt, daß die Wiederholungsgenauigkeit des Standards einen Variationskoeffizienten von 19 % hat, während er bei den einzelnen Gruppen regelmäßig darüber liegt, oft um 30 %, so kann man unter Würdigung aller Umstände und Beobachtungen nur zu dem Schluß kommen, daß alle römische Ware während der Sedimentationszeit Calcium gesammelt hat, und zwar in Abhängigkeit vom Sedimentationsmilieu in ganz unterschiedlichem Maße." (Rottländer 1989: 49).

Una última cuestión, que quisiéramos simplemente apuntar, es la existencia de depósitos superficiales de carbonato cálcico de origen también secundario. Estos depósitos, frecuentemente citados por los arqueólogos y conocidos en la literatura arqueométrica desde hace tiempo (por ejemplo Hodges 1971), se limitan por lo general a la superficie. Las pequeñas contaminaciones que producirían en el in-

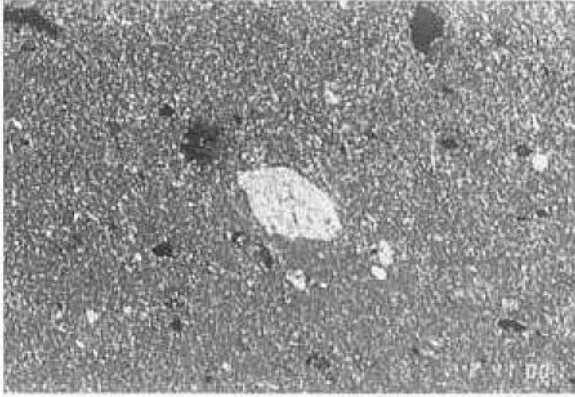


Figura 1.- Observación en LD de la muestra 24 (F_1), de Abella, a 100X, NX. En el centro, calcita primaria de tendencia romboidal.

terior "...se distinguent difficilement des fluctuations habituelles de ce constituant dans les gisements d'argile." (Picon 1985a: 27). Además de no guardar necesariamente una relación con la presencia de la calcita secundaria en el interior de las cerámicas, objeto del presente trabajo, estas incrustaciones superficiales pueden asimismo, como cualquier otro tipo de precipitaciones, dificultar la difusión de las soluciones en el interior de una cerámica (Freestone *et al.* 1985).

3. ALGUNOS EJEMPLOS Y SU INTERPRETACIÓN

El estudio de caracterización del grupo de referencia de la Terra Sigillata Hispánica del taller de Abella (Navès, Solsonès) (Buxeda y Gurt 1995; Buxeda 1994b; Buxeda 1994a) puso de manifiesto, a través de la microscopía óptica de lámina delgada (LD), la existencia de diversos tipos de calcita, que en algunos casos podía ser atribuida a una calcita secundaria. En este estudio se infirió la posible procedencia de todos los individuos de una única pasta de incertidumbre (P_1) (Buxeda *et al.* 1995), que tras el segundo proceso tecnológico, básicamente de modelado y cocción, habría dado lugar a cuatro fábricas de incertidumbre (F_1).

Las temperaturas de cocción equivalente (Roberts 1963) fueron estimadas a partir de la escala mineralógica de temperaturas, mediante la observación de las fases minerales por difracción de rayos X (DRX)¹ y LD de los individuos en el estado como se reciben (I_{ECSR}), complementado con los experimentos de recocción en DRX en cámara de alta temperatura² y el estudio de la mineralogía de las arcillas locales³. Estos resultados fueron contrastados con el estudio, a través de la microscopía electrónica de barrido

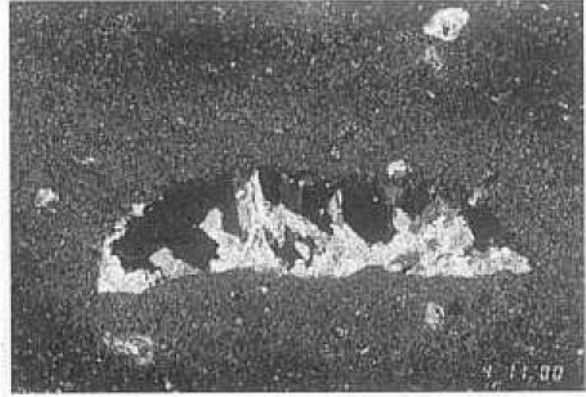


Figura 2.- Observación en LD de la muestra 41 (F_2), de Abella, a 100X, NX. En el centro, se observa un poro con cristales de calcita secundaria que crecen de la pared del poro hacia el centro. Alrededor del poro se observan además algunos agregados microgranulares de calcita, tal vez reemplazando poros más pequeños.

(MEB)⁴, del estadio de sinterización en los I_{ECSR} , complementado con la observación del estadio de sinterización en los experimentos de recocción⁵. De este modo, se estimó una temperatura de cocción equivalente inferior a los 850° C para la F_1 , en torno a los 950° C para la F_2 , entre 1000 y 1050° C para la F_3 y sobre los 1100-1150° C para la F_4 .

A pesar de las diferencias en la temperatura de cocción equivalente estimadas, todas las muestras, sin excepción, presentan calcita en los difractogramas, si bien con intensidades variables. Para identificar el origen primario o secundario de esta calcita precisamos de la observación en LD. En la F_1 , al lado de gran cantidad de laminillas de filosilicatos, cuarzo alotriomorfo y feldespato alcalino, se observa calcita de tendencia romboidal que se interpreta como calcita primaria (Figura 1). En el resto de fábricas se observa una evolución que lleva a la disminución y desaparición de los filosilicatos y a unos cambios acentuados en la matriz, con disminución de las inclusiones visibles, evolución del color e incremento del aspecto vítreo. Todas estas fábricas, para las cuales se ha estimado una temperatura de cocción equivalente incompatible con la presencia de calcita primaria, presentan varios tipos de calcita, que no se corresponden a la calcita primaria observada en la F_1 . Estos tipos de cristalizaciones son: en facies geódica, implantadas en poros, a veces reemplazando totalmente el poro (Figura 2), como agregados microgranulares en la matriz, que tal vez puedan estar reemplazando poros más pequeños (Figura 2), y, finalmente, manchas de material birrefringente, que se interpreta como calcita criptocristalina, y que en algunos casos se asocian claramente al entorno de los poros (Figura 3). Estos tres casos se identifican como calcita secundaria.



Figura 3.- Observación en LD de la muestra 41 (F₃), de Abella, a 40X, NX. Obsérvense las manchas de material birrefringente en la matriz, interpretado como calcita criptocristalina. En algunos casos se observa su relación con los poros de la matriz, que a su vez presentan calcita en facies geódica, que en algún caso reemplaza totalmente el poro. La mayor parte de los pequeños puntos blancos, en la fotografía, corresponden a los agregados microgranulares de calcita.

Las observaciones por MEB, complementadas por el microanálisis por energías dispersivas de rayos X (EDX)⁶, nos han permitido únicamente reconocer la calcita secundaria que crece en cristales automorfos a partir de las paredes de las cavidades (Figura 4). Para su identificación, es necesario observar el hábito cristalino y el lugar de implantación, ya que el resultado del EDX ofrece sólo la señal del Ca. La concurrencia de estas tres observaciones permite inferir que se trata de calcita secundaria.

La interpretación de esta calcita secundaria no puede ser realizada directamente, con los datos hasta el momento expuestos, a partir de ninguna asunción (origen parcialmente alóctono, origen completamente alóctono, etc.).

En cerámicas calcáreas (CaO > 5-6%), el alto contenido en CaO deriva de la presencia de carbonatos, que en ciertos casos se corresponde básicamente con la presencia de calcita. La TS Hispánica de Abella pertenece al grupo de cerámicas calcáreas ($m_{CaO} = 16.88$ en F₁), en las cuales el CaO proviene mayoritariamente de la presencia de calcita primaria. Durante la cocción, la calcita se disocia según



La finalización de este proceso depende de numerosos factores como son la estructura de la cocción, la temperatura máxima alcanzada, el mantenimiento de la temperatura máxima, la presencia de CO₂, la granulometría de la calcita primaria, etc. El resultado directo de esta disociación es la aparición de una fase de cocción, el CaO, y el desarrollo de una microestructura celular debida al CO₂. A su vez, el CaO, como fase metaestable, tenderá a reaccionar con el res-

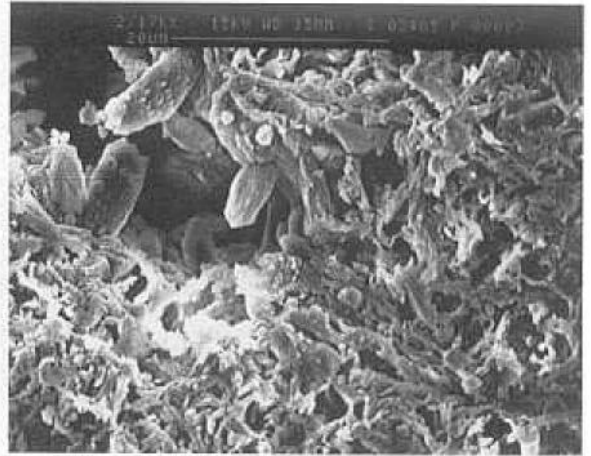
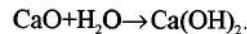
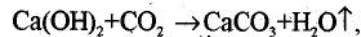


Figura 4.- Observación en MEB de la muestra 1 (F₂), de Abella, a 2170X. La línea representa 20 μm. Se observan cristales automorfos creciendo a partir de las paredes de un poro, que se identifican como calcita secundaria. Obsérvese igualmente la matriz, con microestructura celular y un estado de sinterización de vitrificación continuada.

to de componentes, originando básicamente calcosilicatos y calcoaluminosilicatos. De este modo, aquellas cocciones en las cuales se haya producido la disociación de parte o de toda la calcita primaria presentarán diversas fases de cocción, entre las cuales podrán encontrarse fases metaestables (como lo son, normalmente y también en el presente caso de Abella, el CaO y la gehlenita —Ca₂Al₂SiO₇—) y fases que pertenezcan al estado de equilibrio termodinámico (Heimann 1989). El CaO libre que, una vez finalizada la cocción, no haya reaccionado, se alterará a portlandita, a partir del agua de la atmósfera, según



A su vez, la portlandita, que también representa una fase metaestable, se alterará, en un proceso normalmente más lento que el de la rehidratación del CaO, a calcita, según



tomando el CO₂ de la atmósfera. Esta calcita, de origen secundario con aportes parcialmente alóctonos, será ya una fase estable. La rehidratación del CaO en portlandita se hará con un aumento importante de volumen, lo cual supone en algunos casos un conocido peligro en el trabajo de las cerámicas calcáreas, con una dependencia drástica de la granulometría de la calcita primaria (Maggetti *et al.* 1984; Echallier y Mery 1992).

Los experimentos de recocción a 950°C para observación en MEB muestran una gran abundancia de agregados cripto y microgranulares que, por EDX,

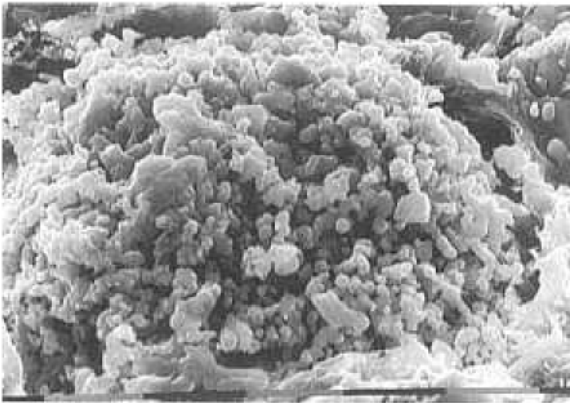


Figura 5.- Observación en MEB de la muestra 11 (F₁), de Abella, a 2020X, tras su recocción a 950° C. Cada una de las divisiones de la escala corresponde a 10 µm. Se observa la presencia de un agregado microgranular, compuesto de Ca, procedente de la alteración de la calcita primaria.

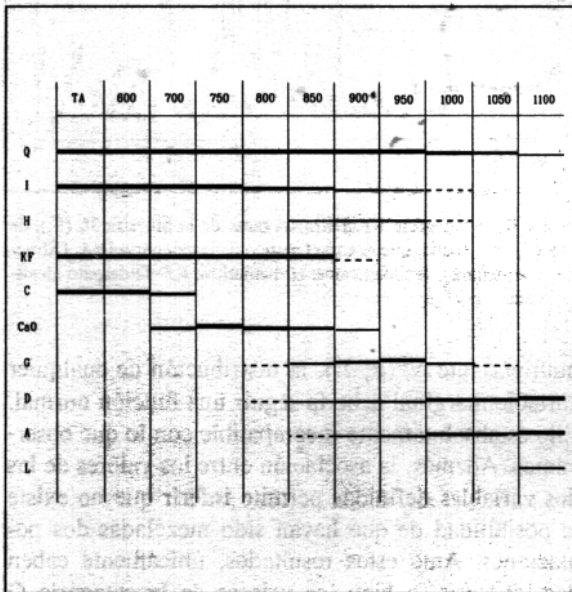


Figura 6.- Evolución de fases cristalinas en los experimentos de recocción en DRX, en cámara de alta temperatura, realizados utilizando la muestra 25 (F₁), de Abella. TA=temperatura ambiente; Q=cuarzo; I=filosilicatos; H=hematites; KF=feldespato alcalino; C=calcita; G=gehlenita; D=piroxeno; A=plagioclasas; L=leucita.

presentan únicamente una señal de Ca (Figura 5). La interpretación de estos agregados es difícil, aunque resulta claro que se trata del resultado de la alteración de la calcita primaria. Estos agregados se observan, con una presencia mucho más reducida, en los experimentos de recocción a 1080° C.

Los experimentos de recocción en DRX, en cámara de alta temperatura, muestran (Figura 6) la disociación total de la calcita primaria a 750° C y la aparición del CaO, procedente de la anterior, a 700° C. Este CaO estará presente, en cantidades variables, hasta los 950° C, en que ya habrá reaccionado com-

pletamente⁷. Como se aprecia en el gráfico, existe un intervalo de temperatura en el cual coexisten la calcita primaria y el CaO. Igualmente, existe otro intervalo en el cual coexisten el CaO y calcosilicatos y calcoaluminosilicatos de cocción. La finalización de la cocción en estos intervalos produciría, tras la alteración del CaO y la alteración de la neoformada portlandita, la coexistencia, en el primer intervalo, de calcita primaria y calcita secundaria, así como de calcita secundaria y otras fases de cocción, en el segundo intervalo. En ninguno de estos casos la calcita secundaria presente corresponde a un aporte totalmente alóctono, ya que el CaO que interviene procede inicialmente de la propia cerámica.

La constatación de estos procesos, así como el conocimiento de que una fase metaestable como la gehlenita, e incluso fases estables como la anortita y el diópsido, pueden, en determinadas condiciones, alterarse durante el enterramiento, obligan a preguntarse qué interpretación puede darse a la calcita secundaria identificada.

La totalidad de los difractogramas de las muestras de Abella en estudio pueden ser agrupados en las cuatro categorías en que se subdividiría una variable de asociación de fases cristalinas por DRX (Figura 7). Cada una de las categorías así definidas se corresponde con cada una de las fábricas: F₁ con la categoría KF, F₂ con la categoría G, F₃ con la categoría D/A y F₄ con la categoría L. Una última categoría, KF-G, corresponde a muestras con características que corresponden a la categoría KF y a la categoría G. Así, estas categorías responden igualmente a una secuencia en el sentido del incremento de la temperatura de cocción equivalente.

El gráfico de doble entrada categorías de fases cristalinas por DRX-ln(CaO/SiO₂) (Figura 8) muestra que los contenidos relativos de calcio son estables, si se acepta un cierto intervalo de variación que puede corresponder a la variabilidad inicial en la pasta. A pesar de ello, se constata un comportamiento especial en la categoría G, en donde estos contenidos son más elevados. En el marco de un trabajo sobre un grupo monogenético, trabajando a nivel de incertidumbre (Buxeda *et al.* 1995) y habiéndose estimado una única P_i que dará origen a varias F_j, el contenido relativo de CaO no debería variar significativamente durante la cocción, y menos aún ajustándose al modelo que dibuja el gráfico. Trabajando mediante un modelo de transformaciones en logaritmos de razones (Aitchinson 1986; Buxeda 1994b) según

$$x \in S^d \rightarrow y = \log(x_D/x_D) \in R^d,$$

que se ajusta a una función de distribución normal

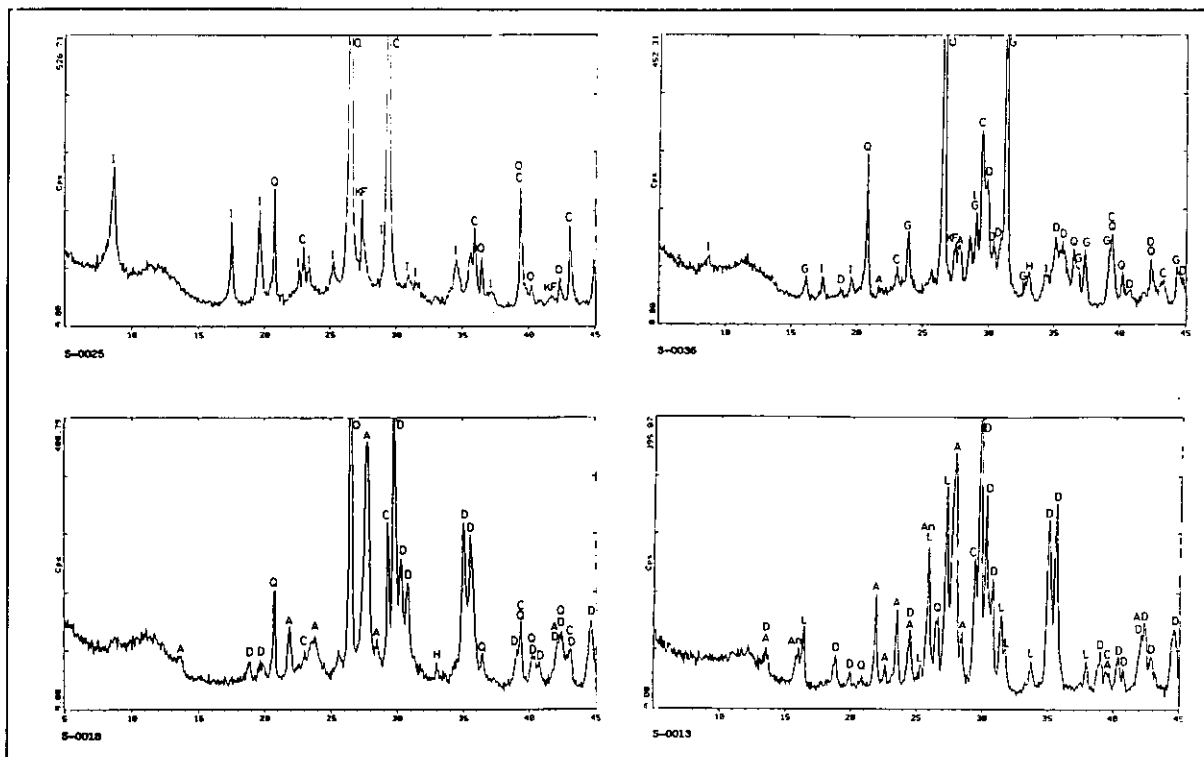


Figura 7.- Difractograma de la muestra 25 (F₁), de Abella, que es característico de la categoría KF. Difractograma de la muestra 36 (F₂), de Abella, que es característico de la categoría G. Difractograma de la muestra 18 (F₃), de Abella, que es característico de la categoría D/A. Difractograma de la muestra 13 (F₄), de Abella, que es característico de la categoría L. Q=cuarzo; I=filosilicatos; H=hematites; KF=feldespato alcalino; C=calcita; G=gehlenita; D=piroxeno; A=plagioclasas; L=leucita; An=analcima.

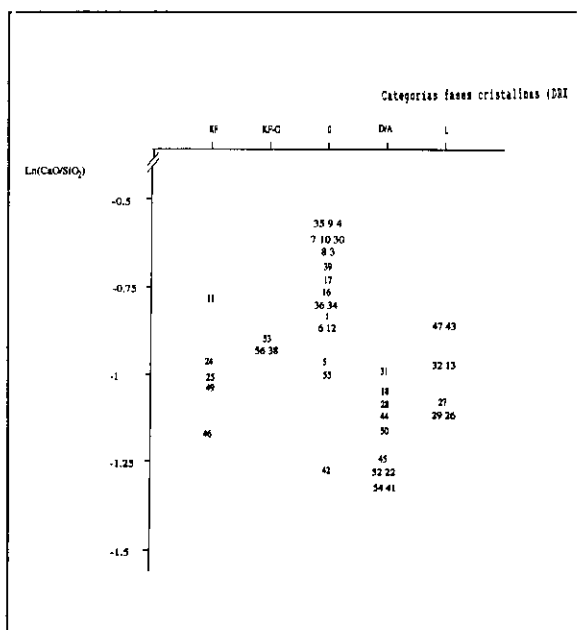


Figura 8.- Gráfico de doble entrada de categorías según asociaciones de fases cristalinas por DRX-Ln(CaO/SiO₂). Cada una de las categorías se corresponde con cada una de las fábricas definidas: F₁ con la categoría KF, F₂ con la categoría G, F₃ con la categoría D/A y F₄ con la categoría L. KF-G, corresponde a muestras con características que corresponden a la categoría KF y a la categoría G.

multivariante N^d (μ , Σ), la distribución de cualquier variable marginal debería seguir una función normal. Ello es absolutamente incompatible con lo que observamos. Además, la asociación entre los valores de las dos variables definidas permite inferir que no existe la posibilidad de que hayan sido mezclas dos poblaciones. Ante estos resultados, únicamente caben dos hipótesis: o bien los valores de la categoría G presentan un incremento, o son los únicos que conservan su valor inicial. En el presente caso, se interpreta que sólo la primera hipótesis responde a una lógica aceptable.

La interpretación de los resultados químicos permite inferir que la F₂, representada por la categoría G, refleja la incorporación de Ca²⁺ alóctono ($m_{CaO} = 22.38$ en F₂). Esta incorporación de Ca²⁺, ante la ausencia de otras hipótesis con una base argumental suficiente, permiten inferir que una parte significativa de la calcita secundaria presente en la F₂ supone un aporte completamente alóctono⁸. A su vez, ello implica que la calcita secundaria observada en las otras fábricas, para las cuales los valores relativos del CaO no soportan la inferencia de incorporación de Ca²⁺ del medio, no debe proceder de manera significativa de un aporte completamente alóctono, sino de un

Fe ₂ O ₃	0	0.001119	0.026741	0.146127	0.001854	0.010934	0.070636	0.253894	0.043136	0.001844	0.086733	0.023822
Al ₂ O ₃	0.001119	0	0.032097	0.160032	0.003812	0.009733	0.068334	0.252875	0.044406	0.003942	0.09179	0.020804
MnO	0.026741	0.032097	0	0.129538	0.023988	0.043254	0.060929	0.318162	0.061526	0.02162	0.060504	0.07602
P ₂ O ₅	0.146127	0.160032	0.129538	0	0.138985	0.177846	0.181679	0.339802	0.189615	0.1362	0.156911	0.215854
TiO ₂	0.001854	0.003812	0.023988	0.138985	0	0.013507	0.062141	0.252312	0.046464	0.001255	0.078383	0.030705
MgO	0.010934	0.009733	0.043254	0.177846	0.013507	0	0.076474	0.233387	0.070118	0.013072	0.109288	0.033503
CaO	0.070636	0.068334	0.060929	0.181679	0.062141	0.076474	0	0.304284	0.113668	0.056869	0.068927	0.13385
Na ₂ O	0.253894	0.252875	0.318162	0.339802	0.252312	0.233387	0.304284	0	0.427224	0.250704	0.471286	0.245899
K ₂ O	0.043136	0.044406	0.061526	0.189615	0.046464	0.070118	0.113668	0.427224	0	0.044088	0.090003	0.049789
SiO ₂	0.001844	0.003942	0.02162	0.1362	0.001255	0.013072	0.056869	0.250704	0.044088	0	0.07498	0.031856
Ba	0.086733	0.09179	0.060504	0.156911	0.078383	0.109288	0.068927	0.471286	0.090003	0.07498	0	0.162625
Rb	0.023822	0.020804	0.07602	0.215854	0.030705	0.033503	0.13385	0.245899	0.049789	0.031856	0.162625	0
Th	0.014662	0.013431	0.053815	0.164987	0.016299	0.028801	0.082601	0.239995	0.063305	0.017008	0.113934	0.032618
Nb	0.018249	0.01604	0.048214	0.167591	0.017437	0.017315	0.067245	0.226547	0.070269	0.018774	0.103284	0.038838
Pb	0.080699	0.085512	0.087968	0.191722	0.076446	0.084534	0.148144	0.377592	0.152537	0.078166	0.121494	0.141148
Zr	0.009607	0.012618	0.027484	0.124132	0.00592	0.01822	0.050783	0.230627	0.058239	0.004874	0.077648	0.046283
Y	0.004192	0.006248	0.024292	0.13219	0.002802	0.016603	0.050336	0.263399	0.042672	0.00186	0.06841	0.038936
Sr	0.265976	0.262562	0.233693	0.352787	0.251706	0.276167	0.113871	0.580633	0.264378	0.240637	0.132132	0.35397
Ce	0.007076	0.008775	0.031884	0.139167	0.007786	0.020663	0.07524	0.260648	0.041175	0.007669	0.087472	0.029276
Ga	0.008075	0.005849	0.047509	0.202311	0.013697	0.012748	0.100074	0.247989	0.056099	0.014517	0.130411	0.013505
V	0.031342	0.029839	0.068857	0.226857	0.041402	0.038737	0.158105	0.297786	0.069817	0.041188	0.158778	0.025796
Zn	0.033831	0.034734	0.064441	0.192155	0.040787	0.04562	0.126963	0.26275	0.055337	0.039037	0.159459	0.033535
Cu	0.151072	0.155349	0.164766	0.139403	0.149563	0.150365	0.22768	0.293828	0.21008	0.149159	0.22865	0.178883
Ni	0.004154	0.001643	0.036175	0.169552	0.007666	0.011254	0.064966	0.256078	0.044915	0.007377	0.093155	0.021666
Total	1.295735	1.321546	1.743477	4.175442	1.284917	1.512144	2.463796	6.887699	2.308856	1.256696	2.926259	1.979181
Fe ₂ O ₃	0.014622	0.018249	0.080699	0.009607	0.004192	0.265976	0.007076	0.008075	0.031342	0.033831	0.151072	0.004154
Al ₂ O ₃	0.013431	0.01604	0.085512	0.012618	0.006248	0.262562	0.008775	0.005849	0.029839	0.034734	0.155349	0.001643
MnO	0.053815	0.048214	0.087968	0.027484	0.024292	0.233693	0.031884	0.047509	0.068857	0.064441	0.164766	0.036175
P ₂ O ₅	0.164987	0.167591	0.191722	0.124132	0.13219	0.352787	0.139167	0.202311	0.226857	0.192155	0.139403	0.169552
TiO ₂	0.016299	0.017437	0.076446	0.00592	0.002802	0.251706	0.007786	0.013697	0.041402	0.040787	0.149563	0.007666
MgO	0.028801	0.017315	0.084534	0.01822	0.016603	0.276167	0.020663	0.012748	0.038737	0.04562	0.150365	0.011254
CaO	0.082601	0.067245	0.148144	0.050783	0.050336	0.113871	0.07524	0.100074	0.158105	0.126963	0.22768	0.064966
Na ₂ O	0.239995	0.226547	0.377592	0.230627	0.263399	0.580633	0.260648	0.247989	0.297786	0.26275	0.293828	0.256078
K ₂ O	0.063305	0.070269	0.152537	0.058239	0.042672	0.264378	0.041175	0.056099	0.069817	0.055337	0.21008	0.044915
SiO ₂	0.017008	0.018774	0.078166	0.004874	0.00186	0.240637	0.007669	0.014517	0.041188	0.039037	0.149159	0.007377
Ba	0.113934	0.103284	0.121494	0.077648	0.06841	0.132132	0.087472	0.130411	0.158778	0.159459	0.22865	0.093155
Rb	0.032618	0.038838	0.141148	0.046283	0.038936	0.35397	0.029276	0.013505	0.025796	0.033535	0.178883	0.021666
Th	0	0.025922	0.106876	0.022406	0.017348	0.282364	0.017603	0.021419	0.055791	0.051085	0.155919	0.017072
Nb	0.025922	0	0.091007	0.016623	0.020009	0.258566	0.022532	0.0246	0.05915	0.055743	0.130434	0.016356
Pb	0.106876	0.091007	0	0.081265	0.080229	0.277648	0.081213	0.101562	0.122965	0.192038	0.245253	0.090695
Zr	0.022406	0.016623	0.081265	0	0.004358	0.237862	0.013005	0.027603	0.063907	0.049654	0.129421	0.016338
Y	0.017348	0.020009	0.080229	0.004358	0	0.228979	0.009562	0.020147	0.051074	0.043292	0.145156	0.009358
Sr	0.282364	0.258566	0.277648	0.237862	0.228979	0	0.260226	0.322728	0.386869	0.381107	0.467676	0.253668
Ce	0.017603	0.022532	0.081213	0.013005	0.009562	0.260226	0	0.019144	0.045144	0.043577	0.158698	0.010919
Ga	0.021419	0.0246	0.101562	0.027603	0.020147	0.322728	0.019144	0	0.017458	0.030079	0.169384	0.007477
V	0.055791	0.05915	0.122965	0.063907	0.051074	0.386869	0.045144	0.017458	0	0.042688	0.198622	0.031322
Zn	0.051085	0.055743	0.192038	0.049654	0.043292	0.381107	0.043577	0.030079	0.042688	0	0.149185	0.036718
Cu	0.155919	0.130434	0.245253	0.129421	0.145156	0.467676	0.158698	0.169384	0.198622	0.149185	0	0.162295
Ni	0.017072	0.016356	0.090695	0.016338	0.009358	0.253668	0.010919	0.007477	0.031322	0.036718	0.162295	0
Total	1.615219	1.530747	3.096714	1.328876	1.281451	6.686206	1.398454	1.614385	2.263494	2.163814	4.310842	1.370821
S. T. V. 57.816772												
Var. T. 1.2045161												

Tabla 1.- Matriz de variación composicional de Abella.

aporte parcialmente alóctono. Es decir, de la recarbonatación del CaO libre y de la posible alteración de otras fases de cocción. Estos procesos, especialmente

la recarbonatación del CaO, deben estar igualmente presentes en la F₂.

La matriz de variación composicional (Bu-

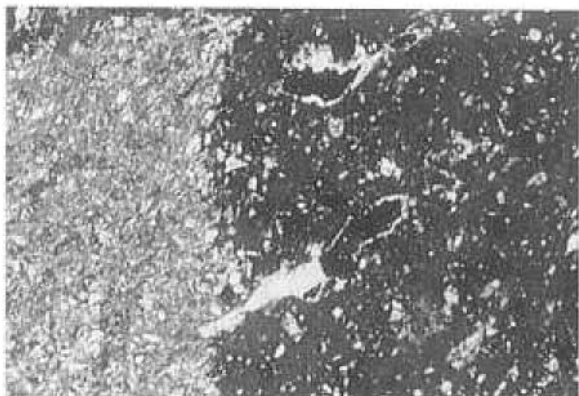


Figura 9.- Observación en LD de la muestra 7, del GB de Eivissa, a 100X, NX. Se observan microcristales de calcita secundaria implantada en cavidades.

tivo que confina el vector composicional resultante al simplex d -dimensional, debido a la restricción de suma la unidad. Así, en una secuencia de composiciones perturbadas independientes u_n ($n=1,2,\dots$), la composición final será el vector generado por la secuencia de operaciones

$$x_n = u_n \circ x_{n-1} \quad (n=1,2,\dots).$$

Como el vector perturbador u se distribuye independientemente de x , el vector composicional perturbado se distribuirá según las asunciones sobre la distribución de u , siendo en el presente caso el responsable del comportamiento de los valores relativos del CaO.

Esta contrastación de resultados procedentes de diferentes técnicas supone la identificación de una parte de la variación composicional con la existencia de una calcita secundaria de aporte totalmente alóctono. Si bien ello parece coincidir con las apreciaciones de Rottländer (1989), cabe destacar que este tipo de inferencias sólo puede ser realizado en el caso de que la totalidad de los datos permitan soportar tal interpretación.

En el estudio de la producción de ánforas púnico-ebusitanas de la ciudad de Eivissa (Eivissa, Balears), se define un grupo de referencia que presenta un contenido medio de CaO de 14.13% (Buxeda y Cau 1995). La matriz de variación composicional muestra (Tabla 2) una vt de 0.833275, con un valor del τ_{CaO} de 2.385552. Estos valores reflejan una variación procedente del CaO, es decir no invariante a las permutaciones, mayor que en el caso de Abella, ya que la vt únicamente explica el 34.93% de su valor. A pesar de esto, tal interpretación de aporte alóctono de Ca^{2+} no sería correcta.

Al igual que en el caso anterior de Abella, todas las muestras presentan calcita en DRX. La calcita primaria se reconoce como nódulos calcáreos, al-

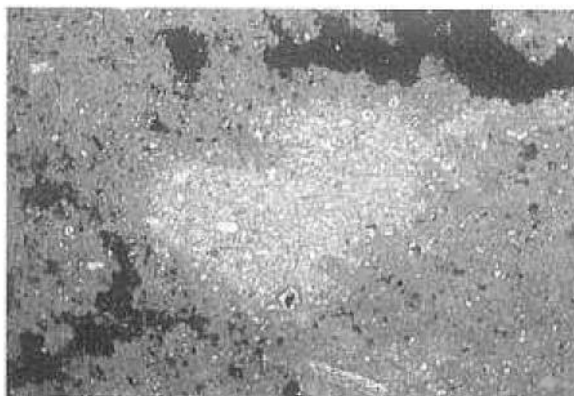


Figura 10.- Observación en LD de la muestra 7, del GB de Eivissa, a 40X, NX. Se observan zonas en la matriz de material birrefringente interpretado como calcita secundaria.



Figura 11.- Observación en LD de la muestra 7, del GB de Eivissa, a 40X, NX. Se observa en el centro el resto de un nódulo calcáreo no disociado, que ha originado una zona de calcita secundaria.

gunos de ellos oolitos, derivados de rocas calcáreas. En las muestras donde se identifican estos nódulos, se observa, además, una matriz calcárea. La calcita secundaria se observa claramente implantada en poros y fisuras, bien como microcristales creciendo a partir de las paredes de las cavidades, bien como reemplazamiento total de estas cavidades (Figura 9). En las muestras donde se presenta claramente la calcita secundaria, no se observa una matriz calcárea, si bien sí que se observan manchas de material birrefringente, interpretado como calcita (Figura 10). Finalmente, en estas muestras se observan nódulos calcáreos no totalmente disociados, que originan a su alrededor zonas de calcita secundaria (Figura 11).

Debido a que aún están en curso los experimentos de recocción para DRX y MEB, la interpretación de esta calcita secundaria se realiza con una base argumental más reducida que en el caso anterior. Consecuentemente, el nivel de error en esta interpretación es mayor. A pesar de ello, pueden establecerse cinco categorías en una variable de asocia-

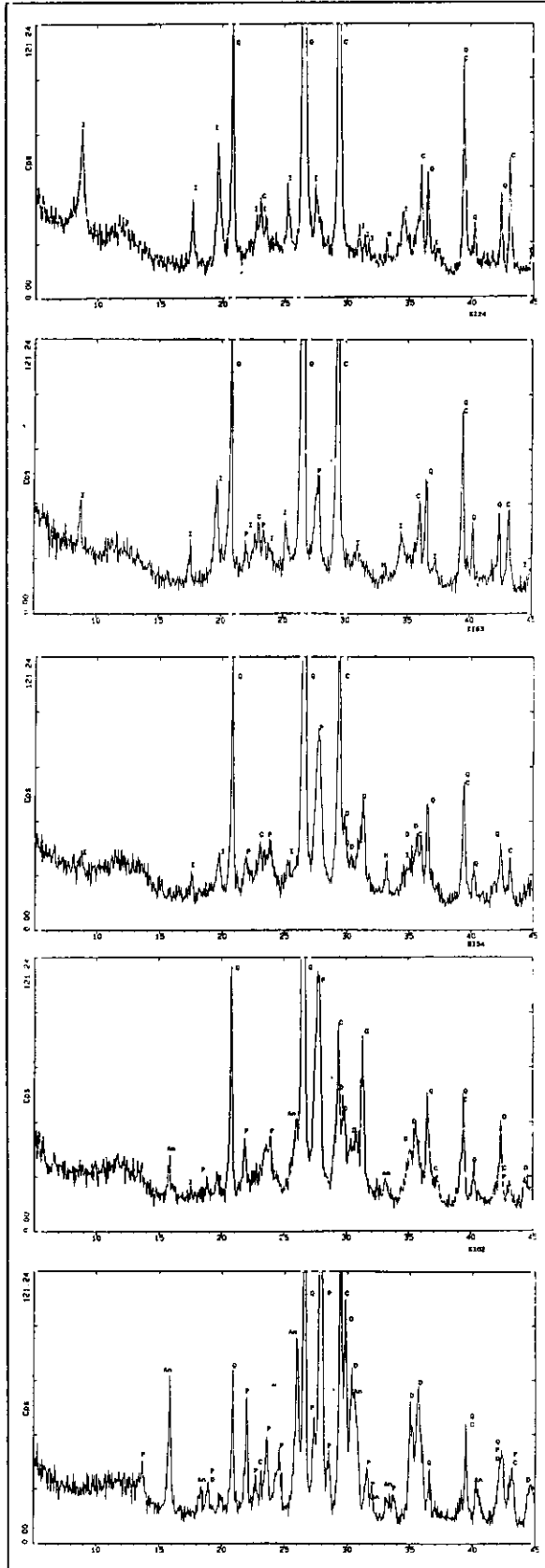


Figura 12.- Difractograma de la muestra 24 (F₁), del GB de Eivissa, que es característico de la categoría a. Difractograma de la muestra 63 (F₂), del GB de Eivissa, que es característico de la categoría b. Difractograma de la muestra 54 (F₃), del GB de Eivissa, que es característico de la categoría c. Difractograma de la muestra 2 (F₄), del GB de Eivissa, que es característico de la categoría d. Difractograma de la muestra 22 (F₅), del GB de Eivissa, que es característico de la categoría e. Q=cuarzo; I=filosilicatos; H=hematites; KF=feldespato alcalino; C=calcita; G=gehlenita; D=piroxeno; P=plagioclasas; An=analcima.

ciones de fases cristalinas por DRX que agruparían los difractogramas de todas las muestras pertenecientes a este grupo. Paralelamente a Abella, aunque de forma provisional, estimamos, a partir de los datos químicos, la existencia de una única P₁ que da origen a cinco F_i que se identifican con diferentes asociaciones de fases minerales por DRX, diferentes estadios de sinterización y diferentes parámetros físicos. Las diversas categorías definidas se corresponden con las fábricas propuestas: F₁ con la categoría a, F₂ con la categoría b, F₃ con la categoría c, F₄ con la categoría d y F₅ con la categoría e. Estas categorías representarían un aumento de la temperatura de cocción equivalente, representando estadios de evolución de las fases cristalinas (Figura 12).

El gráfico de doble entrada de categorías de fases cristalinas por DRX-In(CaO/TiO₂) (Figura 13) muestra que los contenidos relativos de calcio son estables, sin que se aprecie ningún comportamiento especial asociado a ninguna categoría, a diferencia de lo que sucedía en el caso de Abella. En este caso, los

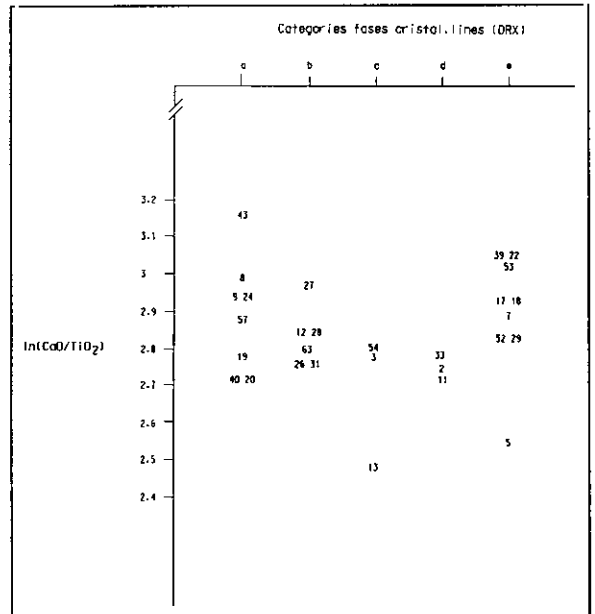


Figura 13.- Gráfico de doble entrada de categorías según asociaciones de fases cristalinas por DRX-In(CaO/TiO₂). Cada una de las categorías se corresponde con cada una de las fábricas definidas: F₁ con la categoría a, F₂ con la categoría b, F₃ con la categoría c, F₄ con la categoría d y F₅ con la categoría e.

argumentos existentes no permiten interpretar la existencia de un aporte de Ca^{2+} alóctono, sobre el que se pudiera interpretar parte de la calcita secundaria observada como de aporte totalmente alóctono. Por contra, estos argumentos parecen reafirmar el carácter parcialmente alóctono de la calcita secundaria identificada. La existencia en la categoría e, que corresponde a la F₃ y para la cual se estima de manera cualitativa una mayor temperatura de cocción equivalente, de restos de nódulos calcáreos, correspondientes a calcita primaria no totalmente disociada, permite inferir que estas muestras presentaban CaO libre una vez finalizado el proceso de cocción, reafirmando esta hipótesis de un origen de aporte parcialmente alóctono.

En el presente caso del grupo GB de Eivissa, el hecho de que el valor del τ_{CaO} sea explicado únicamente en un 34.93% por la vt, valor inferior al caso de Abella, donde apuntábamos un aporte alóctono de Ca^{2+} , debe interpretarse con la mayor variabilidad natural de la pasta empleada para la confección de las ánforas. Si observamos que, por un lado, el valor del $\tau_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ Al}_2\text{O}_3}$ en Abella (0.001119) representa únicamente el 0.045% del valor del τ_{CaO} , mientras que en el caso del GB de Eivissa el valor del $\tau_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ TiO}_2}$ (0.001907) representa el 0.0799% del valor del τ_{CaO} , y que por otro lado el valor del τ_{TiO_2} se explica sólo en un 93.24% por la vt, frente al 95.85% del τ_{SiO_2} en Abella, podemos concluir que la composición del grupo GB de Eivissa es más heterogénea que en el caso de Abella. Además, se puede inferir que una de las direcciones de mayor variabilidad natural en la pasta es precisamente la generada por los carbonatos, hecho que concordaría con una fabricación de ánforas a partir de una materia prima derivada de rocas calcáreas.

4. CONCLUSIONES

La aparición de la problemática de las alteraciones y contaminaciones a finales de los años 60 y especialmente durante los años 70 no puede ser motivo de sorpresa. La necesidad de formular los trazos principales de un cuerpo teórico y de una metodología arqueométrica, capaz de afrontar la realidad de la cerámica y aportar soluciones en el campo de la proveniencia y la tecnología, obligó a tomar en consideración estas siempre complejas problemáticas. El desarrollo entonces alcanzado permitió avanzar en este sentido, como se refleja claramente, por ejemplo, en las reservas que se expresan en algunas de las primeras consideraciones sobre la variabilidad de los datos y entre ellos el propio contenido de calcio (Bieber *et*

al. 1976).

La calcita secundaria, que supone una fase secundaria originada por un proceso de alteración y contaminación de una cerámica arqueológica, se presenta bajo diferentes hábitos de cristalización y en diferentes emplazamientos. Su identificación, posible únicamente gracias a ciertas técnicas, precisa, en algunos casos, de argumentos ajenos a dichas técnicas. De este modo, una identificación completa, con un menor nivel de error, requiere la concurrencia de técnicas y argumentos diversos. Así, no existen tipos de cristalizaciones que puedan asociarse directamente a la calcita secundaria, si bien las cristalizaciones en cavidades ofrecen una alta probabilidad de ser calcita secundaria.

La necesidad de concurrencia de técnicas y argumentos se hace aún más drástica en la interpretación de esta calcita secundaria. Interpretar el origen de estas cristalizaciones requerirá una atención especial a cada caso de estudio, sin que puedan aportarse soluciones extrapolables a otros casos, más allá de la propia llamada de atención sobre la complejidad de la problemática que esto supone. Toda calcita secundaria supone, por definición, un aporte externo, bien sea parcial, bien sea total. En el primer caso, la calcita cristaliza a partir de materia previamente existente en la cerámica, como es el caso de la alteración del CaO formado durante la cocción. En el segundo caso, la calcita cristaliza, básicamente, a partir de la precipitación de soluciones del suelo. De este modo, la cerámica además de fijar carbono y oxígeno, como en el caso anterior, fijaría igualmente calcio. En ambos casos, sin embargo, la función de distribución se vería afectada por las operaciones de perturbación, cuyos vectores perturbadores tomarían valores diferentes al elemento neutro de la perturbación en los componentes afectados (Buxeda 1994a). Igualmente, los valores absolutos de dichos elementos se verían afectados por estas operaciones de perturbación. En el caso de un aporte completamente alóctono, el valor del CaO presentaría un enriquecimiento respecto a su valor original. Además, y también en el caso de un aporte parcialmente alóctono, los valores afectados corresponderían al carbono y al oxígeno, y vendrían expresados igualmente por el CO_2 de esta calcita secundaria que afectaría al valor de la pérdida al fuego. De este modo, la validez de la pérdida al fuego como variable utilizable en ciertas aplicaciones se vería consecuentemente afectada. Finalmente, todas estas alteraciones y contaminaciones afectarían a su vez a las concentraciones de los otros componentes, debido a la correlación espúrea introducida por la restricción de suma la unidad en los datos composicionales.

Junto a la necesidad de la concurrencia de técnicas y argumentos, puesta de manifiesto por los ejemplos presentados, existe un problema que hasta ahora hemos obviado. La necesaria intercomparabilidad de los datos y la necesidad de recurrir a modelos, que puedan justificar evoluciones de una misma pasta, obligan a que las interpretaciones de la calcita secundaria se realicen en conjuntos que pertenezcan al nivel de incertidumbre (Buxeda *et al.* 1995). Cualquier interpretación hecha sobre un caso de estudio realizado en el nivel de conjunción, es decir sin que se pueda definir una P_i de la cual se deriven una o más F_i , no comporta una suficiente intercomparabilidad de los datos, siendo el nivel de error de las posibles interpretaciones mucho mayor y sin control.

La necesaria atención a los datos químicos, siempre en combinación con otras variables, muestra la importancia de estos datos. Sin embargo, tampoco los datos químicos permiten una interpretación directa por sí mismos. Una gran variabilidad en el CaO puede reflejar simplemente una heterogeneidad en la materia prima utilizada. Pero además, la observación de un comportamiento realmente anómalo del CaO y/o de la pérdida al fuego no tiene por qué ser indicio inequívoco de cristalizaciones de calcita secundaria de aporte completamente alóctono, o parcialmente alóctono. Alteraciones y contaminaciones que provocan anomalías en el CaO pueden ser debidas a otros procesos, como son: contaminaciones por uso en cerámicas que han contenido productos lácteos no fermentados (Béarat 1990), por difusión de cationes de Ca^{2+} asociados a la fase arcillosa (Waddell y Fountain 1984), o por su asociación a la precipitación de fosfatos (Freestone *et al.* 1985; Freestone y Rigby 1988). A su vez, los valores de la pérdida al fuego podrían verse afectados por diferentes procesos, como la rehidratación de las arcillas (por ejemplo Grim y Bradley 1948; Courtois 1973; Núñez *et al.* 1991).

Las consideraciones anteriores, se evidencian claramente en los dos ejemplos presentados. En ambos casos, se estudian materiales procedentes de centros productores, lo que sitúa el trabajo en un nivel de incertidumbre, permitiendo, para cada caso, la intercomparabilidad de los datos y su modelización,

por ejemplo en la aparición de diversas fábricas procedentes de una única pasta. Si la concurrencia de técnicas ha permitido en ambos ejemplos la identificación de calcita secundaria, en las diversas morfologías que se describen, esta misma concurrencia y las modelizaciones propuestas soportan dos interpretaciones diferentes. En el caso de Abella, la interpretación se basa en la existencia de una calcita secundaria de aporte parcialmente alóctono que, especialmente, en la F_2 se vería acompañado con otra calcita secundaria de aporte completamente alóctono. La concurrencia de ambos procesos de perturbación se encontraría en la base de la variabilidad relativa observada en los contenidos de CaO. Por contra, en el caso de Eivissa, únicamente se puede inferir con seguridad la existencia de una calcita secundaria de aporte parcialmente alóctono. En este caso, esta variabilidad observada respondería básicamente a la heterogeneidad de la materia prima.

La identificación de la calcita secundaria es pues difícil, pero aún más difícil resulta su interpretación. Las implicaciones que estos procesos de alteración y contaminación poseen a nivel composicional obligan a reflexionar profundamente los problemas que se presentan en los diversos casos de estudio. Un análisis superficial implica unas conclusiones con un excesivamente elevado margen de error, no controlado, que puede suponer, a la correcta interpretación del caso en estudio, una distorsión de los datos originales aún mayor que el propio proceso de alteración y contaminación.

AGRADECIMIENTOS

Quisiéramos agradecer a los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, especialmente a sus directoras, Dra. M. Baucells y Dra. M. Roure, por las facilidades en el momento de realizar los análisis. Parte del trabajo en MEB-EDX se ha realizado en el Laboratory of Archaeometry, Institute of Materials Science, NCSR Demokritos, Aghia Paraskevi (Attikis, Grecia), y quisiéramos agradecer profundamente la colaboración a su director, el Dr. Y. Maniatis, y a la Dra. E. Aloupi.

Este trabajo se incluye en el proyecto "La caracterización arqueométrica de cerámicas arqueológicas: la influencia de las materias primas y la tecnología en los procesos de alteración y contaminación, y sus implicaciones en la interpretación arqueológica" (PB92-0851), financiado por la Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT).

NOTAS

1.- Se ha utilizado un difractómetro para muestras en polvo Siemens D-500. Las medidas se han hecho sobre especímenes compactando mecánicamente el polvo que se encuentra en un tamaño de grano idóneo. Se ha trabajado con la radiación K del Cu ($=1.5406\text{Å}$), con un monocromador de grafito en el haz difractado y una potencia de trabajo de 1.2 kW (40 kV, 30 mA), midiendo a $1^\circ 2\theta/\text{min}$ (tamaño

de paso= $0.05^\circ 2\theta$ y tiempo=3 s) de 4 a $70^\circ 2\theta$.

2.- Utilizando los especímenes anteriormente preparados, con un difractómetro Siemens D-500 equipado con cámara de alta temperatura y PSD. Se empleó la misma radiación, ampliando los ángulos de medición de 0 a $78^\circ 2\theta$, con igual tamaño de paso y tiempo=20 s por 2°

⊙, trabajando en atmósfera oxidante. Las mediciones que se hicieron se tomaron a temperatura ambiente (TA), 600, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 y 1100° C, utilizando una razón de ascensión de 100° C/h y estabilizando 1 h cada temperatura antes de la medición.

3.- Mediante las rutinas ya descritas anteriormente, sobre roca total y fracción fina. De esta última, además, se procedió al análisis en agregados orientados de la muestra natural, mezclada con etileno-glicol y tras calcinación a 550° C. Estas tres últimas mediciones se realizaron sólo entre 2 y 20° ⊙.

4.- Se han observado las fracturas frescas utilizando un microscopio Phillips-SEM 515, con una tensión de trabajo de 25 kV, y un microscopio Stereoscan S120 (Cambridge Instruments), con una tensión de trabajo de 15 kV. Las muestras fueron adheridas al portamuestras con plata coloidal y recubiertas por una capa de carbón en una atmósfera de alto vacío.

5.- Los experimentos de recocción se han realizado mediante un Heures Furnace con programa de control, en atmósfera oxidante, con una razón de ascensión de 200° C/h desde la temperatura ambiente,

con un mantenimiento de la temperatura máxima de 1 h y un enfriamiento libre.

6.- Se ha utilizado un aparato EDAX PV 9900 equipado con el programa Super Q de EDAX, que computa las correcciones ZAF sin estándares.

7.- La aparente discordancia entre los resultados de estos experimentos y los de recocción para observación por MEB procedería de las diferentes rutinas experimentales empleadas. Ello hace más evidente aún la dificultad para estimar las temperaturas de cocción, que obliga a estimar temperaturas de cocción equivalentes. Además, pone en evidencia la dificultad existente para interpretar los datos procedentes de las cerámicas arqueológicas en el estado en que se reciben, ya que es absolutamente imposible conocer con exactitud la estructura real de la cocción.

8.- Ello no significa que la cristalización de calcita secundaria de aporte completamente alóctono dependa directamente de la temperatura de cocción, sino que debido a la mineralogía y a las características físicas derivadas de esta temperatura de cocción, y que constituyen las características de esta F₂, existen unas condiciones óptimas para que este aporte completamente alóctono se produzca.

BIBLIOGRAFÍA

- AITCHINSON, J. (1986): *The Statistical Analysis of Compositional Data*. Monographs on Statistics and Applied Probability, Chapman and Hall, London-New York.
- BÉARAT, H., (1990): *Étude de quelques altérations physico-chimiques des céramiques archéologiques*. Thèse pour obtenir le grade de Docteur, Université de Caen, Caen.
- BIEBER JR., A.M.; BROOKS, D.W.; HARBOTTLE, G.; SAYRE, E.V. (1976): Application of multivariate techniques to analytical data on Aegean ceramics. *Archaeometry*, 18.1: 59-74.
- BISHOP, R.L.; RANDS, R.L.; HOLLEY, G. (1982): Ceramic compositional analysis in archaeological perspective. *Advances in archaeological method and theory* (M.B. Schiffer, ed.), vol. 5. Academic Press, New York: 275-330.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J. (1994a): *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, Universitat de Barcelona, Barcelona (en prensa).
- BUXEDA I GARRIGÓS, J. (1994b): Contaminations des céramiques sigillées hispaniques d'Abella et leur contribution à la variabilité des compositions. *Archéomatériaux*, I:5, NATOCCMS-Cultural Technologies, 3ème. Séminaire (Bordeaux 17-18-19 Mars 1994), Bordeaux.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J.; CAU ONTIVEROS, M.A. (1995): Alteration in punice amphorae from Ebussus (Eivissa, Balears). *NATO CCMS-Cultural Technologies*, 4th Meeting (Lisbon, 30 and 31 March 1995), Lisbon.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J.; CAU ONTIVEROS, M.A.; GURT I ESPARRAGUERA, J.M.; TUSET I BERTRAN, F. (1995): Análisis tradicional y análisis arqueométrico en el estudio de las cerámicas comunes de época romana. *Monografies Emporitanes, (Conjunt Monumental d'Empuries)*, VIII: 39-60.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J.; GURT I ESPARRAGUERA, J.M. (1995): Problemas para el establecimiento del grupo de referencia del taller de Abella: perturbaciones en el patrón, *Trabalhos de Antropologia e Etnologia*, Vol. 35 (2): 471-481.
- CAPEL MARTÍNEZ, J. (1986): Estudio mineralógico y geoquímico de sedimentos y cerámicas arqueológicas de algunos yacimientos de la Mancha. *Oretum*, 2: 55-153.
- CAYLUS, C. DE (1752): *Recueil d'Antiquités égyptiennes, étrusques, grecques et romaines*, 1752-67, I.
- COURTOIS, L. (1973): Phénomènes de "régénération" après cuisson de certaines céramiques anciennes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série D*, 276. Paris: 2931-2933.
- COURTOIS, L. (1976): *Examen au microscope pétrographique des céramiques archéologiques*, Centre de Recherches Archéologiques, Notes et Mo-

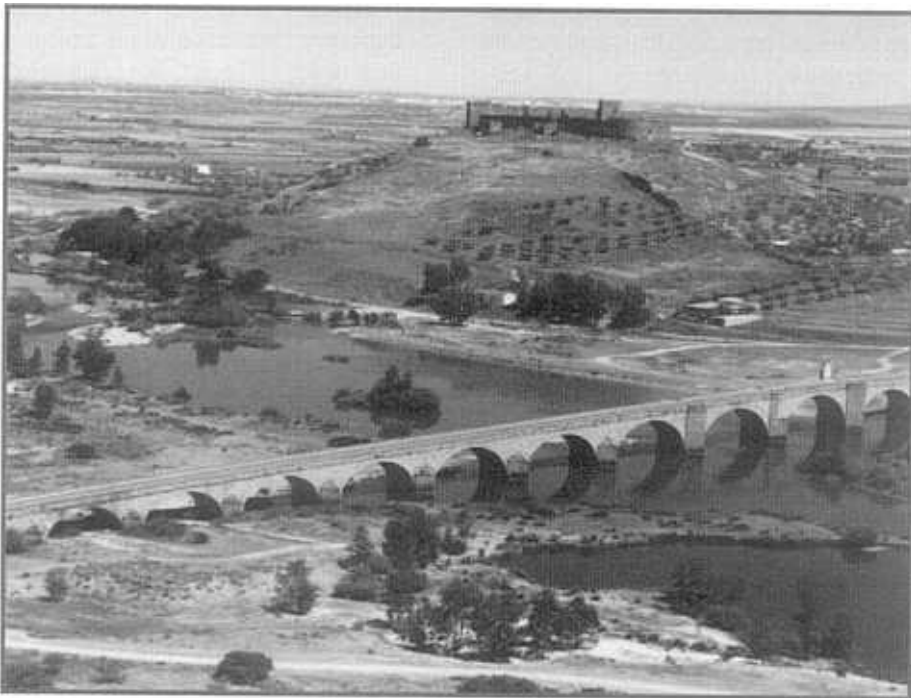
- nographies Techniques, 8, CNRS, Paris.
- DUFURNIER, D. (1976): *Recherches sur la signification et l'interprétation des résultats des analyses chimiques des poteries anciennes (éléments majeurs et mineurs)*. Centre de Recherches Archéologiques, Notes et Monographies Techniques, 9, CNRS, Paris.
- DUMA, G. (1972): Phosphate content of ancient pots as indication of use. *Current Anthropology*, 13: 127-130.
- ECHALLIER, J.C. (1983): Premières données pétrographiques sur les amphores massaliètes du Languedoc. *Lettre d'information du CRA*, 21, *Archéologie du Midi Méditerranéen*, 9. Valbonne: 68-73.
- ECHALLIER, J.C. (1984): Éléments de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archéologiques. *Documents d'Archéologie Méridionale, Série Méthodes et Techniques*, 3.
- ECHALLIER, J.C.; MERY, S. (1992): L'évolution minéralogique et physico-chimique des pâtes calcaires au cours de la cuisson: expérimentation en laboratoire et application archéologique. *Sciences de la Terre et céramiques archéologiques. Expérimentations, applications*, Documents et Travaux IGAL, 16. Cergy: 87-120.
- FREESTONE, I.C.; MEEKS, N.D.; MIDDLETON, A.P. (1985): Retention of phosphate in buried ceramics: an electron microbeam approach. *Archaeometry*, 27.2: 161-177, Oxford University Press, Oxford.
- FREESTONE, I.C.; RIGBY, V. (1988): The introduction of roman ceramic styles and techniques into Roman Britain: a case study from the King Harry Lane cemetery, St. Albans, Herdfords. *Materials Issues in Art and Archaeology*, Materials Research Society Proceedings (E.V. Sayre, P. Vandiver, J. Druzik, C. Stevenson, eds.), vol. 123. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania: 109-115.
- FREETH, S.J. (1967): A chemical study of some bronze age pottery sherds. *Archaeometry*, 10: 104-119.
- GARCÍA HERAS, M. (1993): Deposiciones invisibles. Micro-Procesos de calcitización postdeposicional en cerámicas celtibéricas. *Arqueología Espacial*, 16-17: 391-406.
- GRIM, R.E.; BRADLEY, W. (1948): Rehydration and dehydration of the clay minerals. *The American Mineralogist*, 33: 50-59.
- HARBOTTLE, G. (1982): Chemical characterization in archaeology. *Contexts for prehistoric exchange* (J.E. Ericson y T.K. Earle, eds.). Academic Press, New York: 13-51.
- HEIMANN, R. B. (1989): Assessing the Technology of Ancient Pottery: The Use of Ceramic Phase Diagrams. *Archaeomaterials*, 3.2. Pennsylvania: 123-148.
- HEIMANN, R.B.; MAGGETTI, M. (1981): Experiments on simulated burial of calcareous Terra Sigillata (mineralogical change). Preliminary results. *Scientific studies in ancient ceramics* (M.J. Hughes, ed.), British Museum Occasional Paper, 19. London: 163-177.
- HEIZER, R.F.; COOK, S.F. (1960): *The application of quantitative methods in Archaeology*. Viking Foundation, Publications in Anthropology, 28, Quadrangle Books, Chicago.
- HODSON, F.R.; KENDALL, D.G.; TAUTU, P. (Eds.) (1971): *Mathematics in the archaeological and historical sciences*. Edinburgh University Press, Edinburgh.
- LEVI, A. (1931): L'Analyse Chimique des Terres Cuites Anciennes et leur Provenance. *Museion*, 15: 64-66.
- MAGGETTI, M. (1981): Composition of roman pottery from Lousonna (Switzerland). *Scientific studies in ancient ceramics* (M.J. Hughes, ed.). British Museum Occasional Paper, 19. London: 33-49.
- MAGGETTI, M. (1990): Il contributo delle analisi chimiche alla cognoscenza delle ceramiche antiche. *Scienze in Archeologia. Il ciclo di lezioni sulla ricerca applicata in Archeologia* (T. Mannoni y A. Molinari, eds.). Certosa di Pontignano (Siena), 7-19 de Novembre 1988, C.N. della R., Università degli Studi di Siena. Ed. all'insegna del Giglio, Firenze: 65-88.
- MAGGETTI, M.; WESTLEY, H.; OLIN, J.S. (1984): Provenance and technical studies of Mexican majolica using elemental and phase analysis. *Archaeological Chemistry III* (J.B. Lambert, ed.), Advances in Chemistry Series, 205. American Chemical Society, Washington DC: 151-191.
- MATSON, F.R. (1971): A study of temperature used in firing ancient mesopotamian pottery. *Science and Archaeology* (R.H. Brill, ed.). The MIT Press, Cambridge, Massachusetts: 65-79.
- MILLET, A. (1967): en J.F. Bass, *Cape Gelidonya: a bronze age shipwreck*, Philadelphia.
- NÚÑEZ GÓMEZ, R.; CAPEL MARTÍNEZ, J.; REYES CAMACHO, E. (1991): Hidrólisis de materiales cerámicos. Estudio preliminar. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 14: 89-94.
- OLIN, J.S.; FRANKLIN, A.D. (Eds.) (1982): *Archaeological Ceramics*. Smithsonian Institution Press, Washington.
- OLIN, J.S.; HARBOTTLE, G.; SAYRE, E.V. (1978): Elemental compositions of spanish and spanish-colonial majolica ceramics in the identification of

- provenience. *Archaeological Chemistry II* (G.F. Carter, ed.). Advances in Chemistry Series, 171. American Chemical Society, Washington DC: 200-229.
- OLIN, J.S.; SAYRE, E.V. (1979): Environmental and technological causes of variations in the absolute concentrations of elements in ceramics. *Konferenzbericht des 18. archäometrischen Symposiums (14-17, März 1978, Bonn)*, *Archaeo-Physika*, Band 10. Rheinland-Verlag GmbH Köln, Bonn: 607.
- PICON, M. (1973): *Introduction à l'étude technique des céramiques sigillées de Lezoux*. Centre de Recherches sur les techniques greco-romaines, 2, Université de Dijon, Dijon.
- PICON, M. (1985a): Un exemple de pollution aux dimensions kilométriques: la fixation du baryum par les céramiques. *Revue d'Archéométrie*, 9: 27-29.
- PICON, M. (1985b): À propos de l'origine des amphores massaliètes: méthodes et résultats. *Documents d'Archéologie Méridionale*, 8: 119-131.
- PRAG, A.J.N.W.; SCHWEIZER, F.; WILLIAMS, J.L.L.W.; SCHUBIGER, P.A. (1974): Hellenistic glazed wares from Athens and southern Italy: analytical techniques and implications. *Archaeometry*, 16.2: 153-187.
- RICHARDS, T.W. (1895): The composition of Athenian pottery. *American Chemical Journal*, 17: 152-154.
- RIEDERER, J. (1981): Zum gegenwärtigen Stand der naturwissenschaftlichen Untersuchung antiker Keramik. *Studien zur altägyptischen Keramik* (D. Arnold, ed.). Deutsches Archäologisches Institut, Abteilung Kairo, Verlag Philipp von Zabern, Mainz.
- ROBERTS, J.P. (1963): Determination of the firing temperature of ancient ceramics by measurement of thermal expansion. *Archaeometry*, 6: 21-25.
- ROTTLANDER, R. C. A. (1989): *Verwitterungserscheinungen an Keramik*. Tübinger Beiträge zur Archäometrie, 2, Verwitterungserscheinungen an Keramik, Silices und Knochen, Teil 1, *Archaeologica Venatoria*, Band 8.1, Institut für Urgeschichte der Universität Tübingen, Verlag Archaeologica Venatoria e.V., Tübingen.
- SCHNEIDER, G. (1978): Anwendung quantitativer Materialanalysen auf Herkunftsbestimmungen antiker Keramik. *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, Band 3: 63-122.
- TRIGGER, B.G. (1988): Archaeology's relations with the physical and biological sciences: a historical review. *Proceedings of the 26th International Archaeometry Symposium (University of Toronto, Toronto, Canada, May 16th to May 20th, 1988)* (R.M. Farquhar, R.G.V. Hancock y L.A. Pavlish, eds.). Archaeometry Laboratory, University of Toronto, Toronto: 1-9.
- WADDELL, C.; FOUNTAIN, J.C. (1984): Calcium diffusion: a new dating method for archaeological materials. *Geology*, 12: 24-26.
- WALTER, V. (1988): *Étude pétrographique, minéralogique et géochimique d'amphores gauloises découvertes dans le nord-est de la France*. Thèse de Doctorat, Université des Sciences Humaines de Strasbourg, U.F.R. des Sciences Historiques, CNRS-Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface, Strasbourg.
- WEIGAND, P.C.; HARBOTTLE, G.; SAYRE, E.V. (1977): Turquoise sources and source analysis: Mesoamerica and the Southwestern U.S.A. *Exchange systems in prehistory* (T.K. Earle y J.E. Ericson, eds.). Academic Press Inc., New York & London: 15-34.
- WHITBREAD, I.K. (1989): A proposal for the systematic description of thin sections towards the study of ancient technology. *Archaeometry. Proceedings of the 25th International Symposium (held in Athens from 19 to 23 May 1986)* (Y. Maniatis, ed.). Elsevier, Amsterdam: 127-138.

CASTROS Y OPPIDA EN EXTREMADURA

Editado por

Martín ALMAGRO-GORBEA y Ana M.^a MARTÍN



EDITORIAL COMPLUTENSE
MADRID