

Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia

Programa de Doctorat:

Ciències de l'Antiguitat (bienni 2003 – 2005)

**Caracterització Arqueomètrica de la
Ceràmica Vidrada Decorada de la Baixa
Edat Mitjana al Renaixement als Centres
Productors de la Península Ibèrica**

Javier Garcia Iñáñez

Tesi Doctoral dirigida per:

Dr. Jaume Buxeda i Garrigós

Professor agregat d'Arqueologia

8 Resultats dels centres productors peninsulars. Una visió general

8.1 Introducció

En el present treball s'han analitzat completament 406 Ic mitjançant la FRX, així com 151 Ic per AAN i 274 anàlisis de les diferents decoracions per LA-ICP-MS sobre 125 Ic, procedents dels 12 centres productors més importants de la Península Ibèrica, comprenent una cronologia des del segle XIII-XIV fins al XVIII. Aquests són els centres productors de Barcelona, Reus, Vilafranca del Penedès i Lleida, pel que fa a l'àrea catalana. Mentre que per l'àrea valenciana s'han caracteritzat els centres històrics més importants de la producció de majòlica valenciana, com són els centres de Paterna i el de Manises. Pel que respecta a la producció aragonesa, aquesta ha estat caracteritzada mitjançant l'estudi de les produccions dels centres de Terol, Muel i Villafeliche. A l'àrea central de la Península s'han estudiat les produccions de potser una de les més importants ciutats relacionades amb la producció de majòlica a Europa, la ciutat de Talavera de la Reina, així com la seva veïna geogràfica i estilística de Puente del Arzobispo. En el sud peninsular s'ha estudiat amplament el que va ésser el centre productor més important pel que respecta al comerç atlàntic peninsular amb Amèrica. Aquest és la ciutat de Sevilla i, especialment, les produccions de majòlica procedents del barri de ceramistes de Triana d'aquesta ciutat creuada pel riu Guadalquivir. D'altra banda, també s'han tingut en consideració 40 individus procedents de dos centres receptors catalans, Mataró i Girona, datats en els segles XVI i XVII i XIV respectivament. Els individus del segle XIV inclosos en aquest estudi procedents de la ciutat de Girona havien estat considerats inicialment com a possibles productes locals. També s'han caracteritzat 55 individus procedents de dos centres receptors de l'illa de Gran Canària, la Cueva Pintada (Gàldar) i l'antic convent de San Francisco (Les Palmes de Gran Canària), els quals representen un exemple pràctic de la utilització i validesa dels grups de referència exposats en aquest treball i, per tant, es comentaran més endavant (Taula 3).

Disposar d'un banc de dades suficientment ample obtingut mitjançant l'Anàlisi d'Activació Neutrònica (AAN) és d'importància cabdal per a la recerca sobre ceràmica majòlica, ja que gran part dels estudis sobre ceràmica majòlica s'han realitzat emprant aquesta tècnica analítica, especialment pel que respecta a la investigació americana. En aquest sentit cal afegir que al continent americà hi ha una gran tradició d'estudi de la ceràmica majòlica, ja que fou la ceràmica implantada pels conqueridors europeus que suposà tota una innovació tecnològica, arribant a imitar-se posteriorment en gran quantitat. D'aquesta manera, i donat que l'AAN determina principalment elements

traça, molt dels quals no es determinen per FRX, comparant les dades obtingudes mitjançant l'AAN amb les obtingudes prèviament a través de FRX es pot arribar a assolir un millor i profund coneixement arqueomètric de les produccions i exportacions de les ceràmiques majòliques de la Península Ibèrica. D'aquesta manera s'ha analitzat per AAN una mostra composta per 173 individus ceràmics (Taula 157) procedents dels 12 centres productors esmentats anteriorment més 2 centres receptors de l'illa de Gran Canaria (Cueva Pintada de Gàldar i convent de S. Francisco de Las Palmas de Gran Canaria) per tal d'assolir una primera impressió de les exportacions de ceràmica majòlica com a testimoni del comerç peninsular amb Amèrica durant els segles XV al XVII.

8.2 Consideracions analítiques sobre FRX i AAN

A l'estudi de la composició química dels individus ceràmics analitzats, tant per AAN com per FRX, no s'han considerat els components Co i W ja que, en formar part del material de la cel·la del molí de boles utilitzat per a la molturació i homogeneïtzació d'aquestes, són susceptibles d'ésser contaminades sense que aquesta contaminació pugui ser controlada ni corregida estadísticament.

Igualment, el Mo ha estat exclòs de les dades químiques de FRX, degut a que les concentracions presents en els individus analitzats són molt baixes, sempre per sota del límit de regressió, el qual és el límit inferior pel qual les dades obtingudes són fiables.

A més a més, com ja s'ha observat en altres estudis sobre ceràmiques majòliques (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2003, Buxeda *et al.* 2003, Garcia Iñáñez *et al.* 2005a, Garcia Iñáñez *et al.* 2005b, Garcia Iñáñez *et al.* 2006a), tots els individus presenten concentracions molt altes de Pb i Sn. Aquestes altíssimes concentracions es deuen a la contaminació produïda per la difusió dels vidrats a les matrius ceràmiques durant la cocció original de la ceràmica estudiada. El cas de la gran quantitat de plom que presenten les majòliques és analíticament problemàtic per FRX, ja que degut a aquestes contaminacions la majoria dels individus analitzats presenten concentracions superiors al límit superior de regressió, establert en 928 ppm segons les presents condicions analítiques (veure taula 2 i Figura 20). Només 47 individus no superen aquest límit de regressió en els valors obtinguts de Pb, entre els que cal destacar tots els individus procedents de Lleida amb uns continguts de plom entre 18 i 20 ppm en valor normalitzat. La resta de valors fluctuen entre les 1028 ppm (MJ0166), com a nivell mínim, i 2.78% com a lliandar superior (MJ0222), amb una mitjana aritmètica de 6172

ppm per al conjunt de valors que superen el límit de regressió per al Pb, sense tenir en compte els Ic MJ0218, MJ0219 i MJ0220 que mostren continguts aberrants de plom situats entre 4.87 i 6.37% en valors normalitzats (Taula 156 i Figura 20).

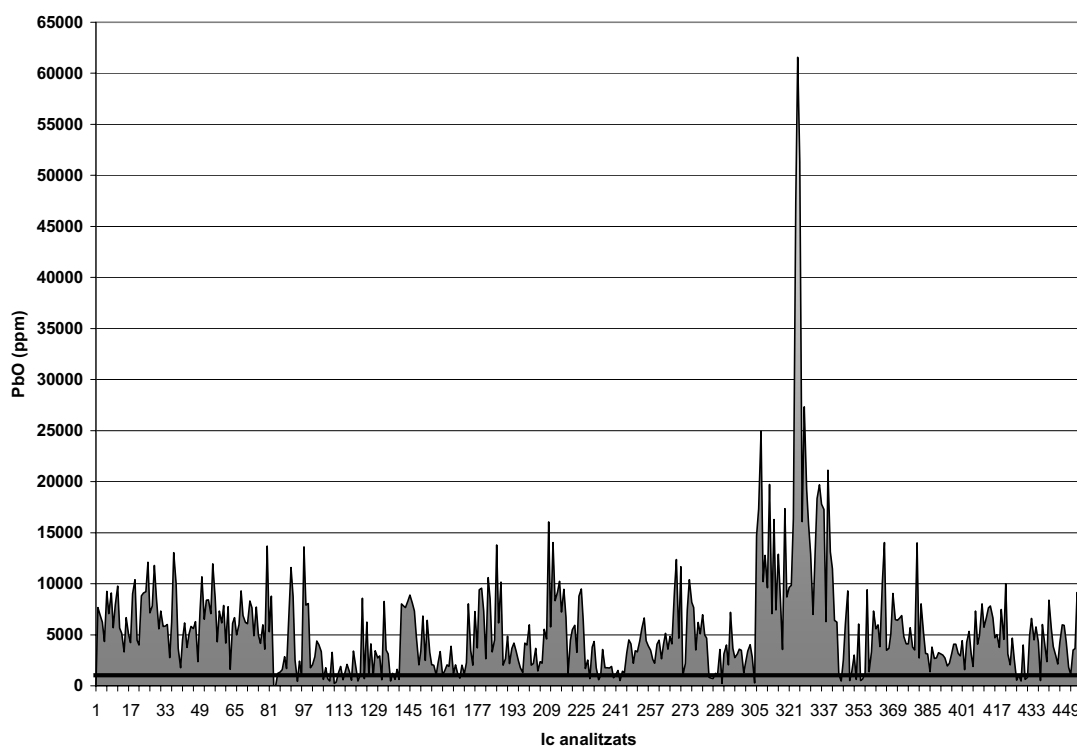


Figura 20. Histograma amb els valors de PbO en ppm dels 455 Ic analitzats per FRX. La línia inferior negra equival al valor límit de regressió del PbO (928 ppm) de la unitat de FRX dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

D'aquesta manera, les interferències produïdes pel Pb respecte d'altres elements no poden ésser corregides òptimament. Per aquest motiu, els valors d'elements com Rb (Figura 21), Y (Figura 22) i, especialment, el Ga (Figura 23), es troben fortament interferits i, per tant, correlacionats. Tal és així, que tots aquests elements no poden ésser considerats en els procediments estadístics. El Th, tot i que a un nivell menor, també podria veure's afectat per les interferències d'absorció del plom, considerant-se oportuna la no utilització d'aquest element en l'estudi estadístic. Cal esmentar els baixos valors de Pb que presenten tots els Ic de Lleida analitzats per FRX, els quals es situen entre les 18 i 20 ppm en valor normalitzat. Degut a aquests continguts tant baixos de Pb, en comparació amb la resta de majòliques estudiades, els valors dels elements discutits no es veuen afectats essent fàcilment corregibles, provocant una agrupació aïllada en els gràfics bivariants quan aquests es comparen amb la resta d'individus.

Afortunadament, per AAN l'anomenat efecte matriu pràcticament no es dona. Així, al contrari que amb la FRX, els elements determinats per AAN no es veuen interferits per les línies espectrals dels elements més pesants, tals com el Pb, el qual no pot ésser mesurat per AAN degut a la seva habilitat per absorbir neutrons.

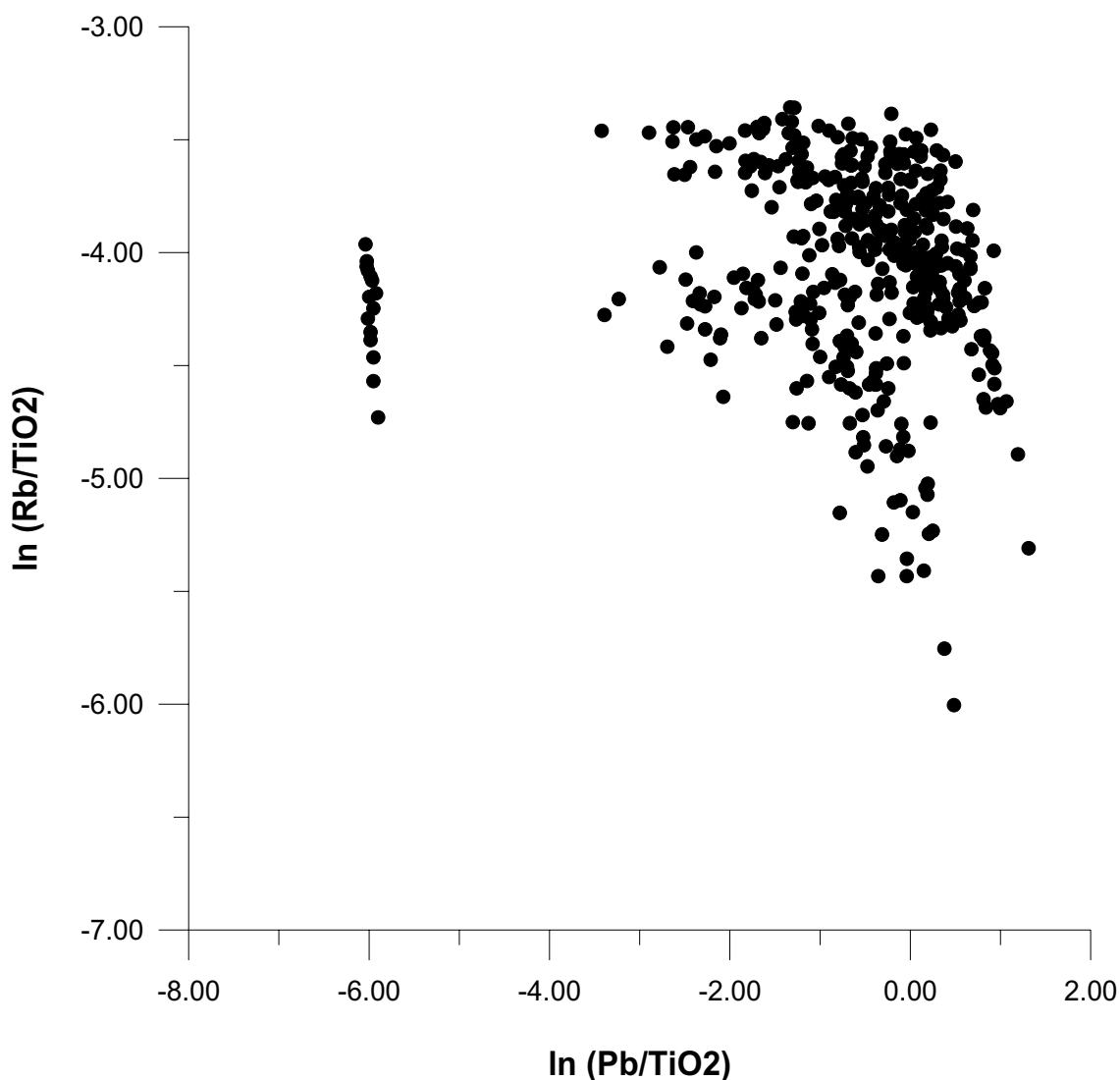


Figura 21. Diagrama bivariant dels valors transformats en logaritmes de raons emprant el TiO₂ com a divisor dels Ic analitzats dels centres productors de la Península Ibèrica (n = 406), sense tenir en compte els Ic MJ0218, MJ0219 i MJ0220 degut als seus valors negatius obtinguts per FRX.

D'altra banda, els valors de Ni de les majòliques analitzades per AAN en aquest treball es troba sovint per sota del límit de detecció de la tècnica, fet que provoca que gran part dels individus analitzats no presentin valors d'aquest element, al contrari que per FRX. Per aquest motiu, el Ni ha estat descartat durant el tractament estadístic i la interpretació dels resultats químics per AAN.

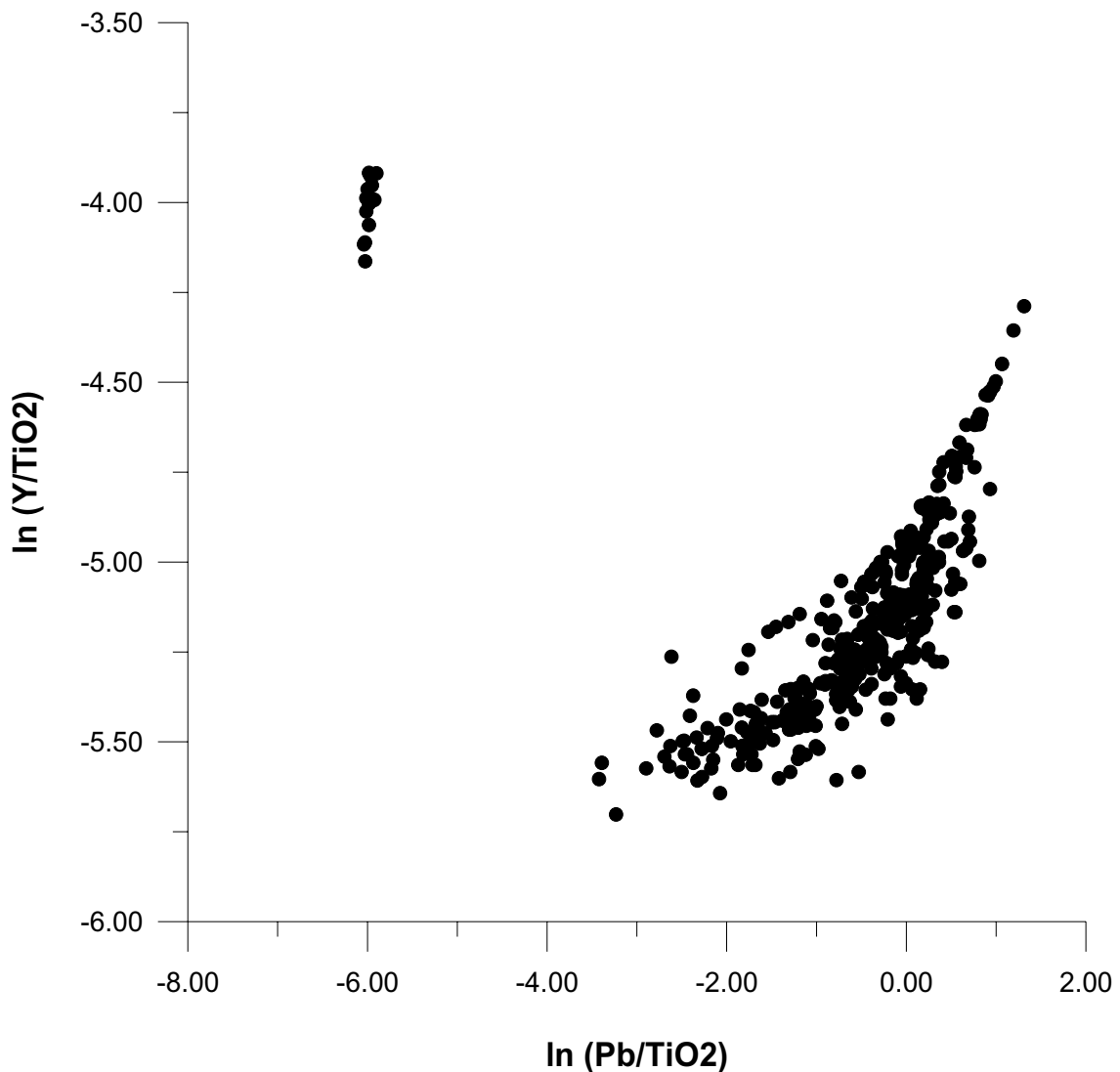


Figura 22. Diagrama bivariant dels valors transformats en logaritmes de raons de Pb i Y emprant el TiO_2 com a divisor dels Ic analitzats dels centres productors de la Península Ibèrica ($n = 406$), sense tenir en compte els Ic MJ0218, MJ0219 i MJ0220 degut als seus valors negatius obtinguts per FRX.

La pèrdua al foc (PAF) tampoc s'ha pres en consideració en els tractaments estadístics. Aquest valor engloba el total de l'aigua (H_2O), grups hidroxils ($(\text{OH})^-$), matèria orgànica, CO_2 i compostos volàtils continguts en la mostra analitzada (Kilikoglou *et al.* 1988, Cogswell *et al.* 1996). Tots aquests elements susceptibles d'ésser presents a les ceràmiques en major o menor quantitat, es perden a mesura que augmenta la temperatura durant la cocció de les mateixes. Degut a que diferents individus pertanyents a una mateixa producció i fets amb la mateixa pasta, poden ésser cuits a diferents temperatures, els seus valors de pèrdua al foc poden ser diferents. D'aquesta manera, els individus que han sofert una temperatura de cocció més elevada

poden presentar una PAF inferior que aquells que hagin estat sotmesos a una cocció menys severa (Buxeda *et al.* 1995, Buxeda 1999).

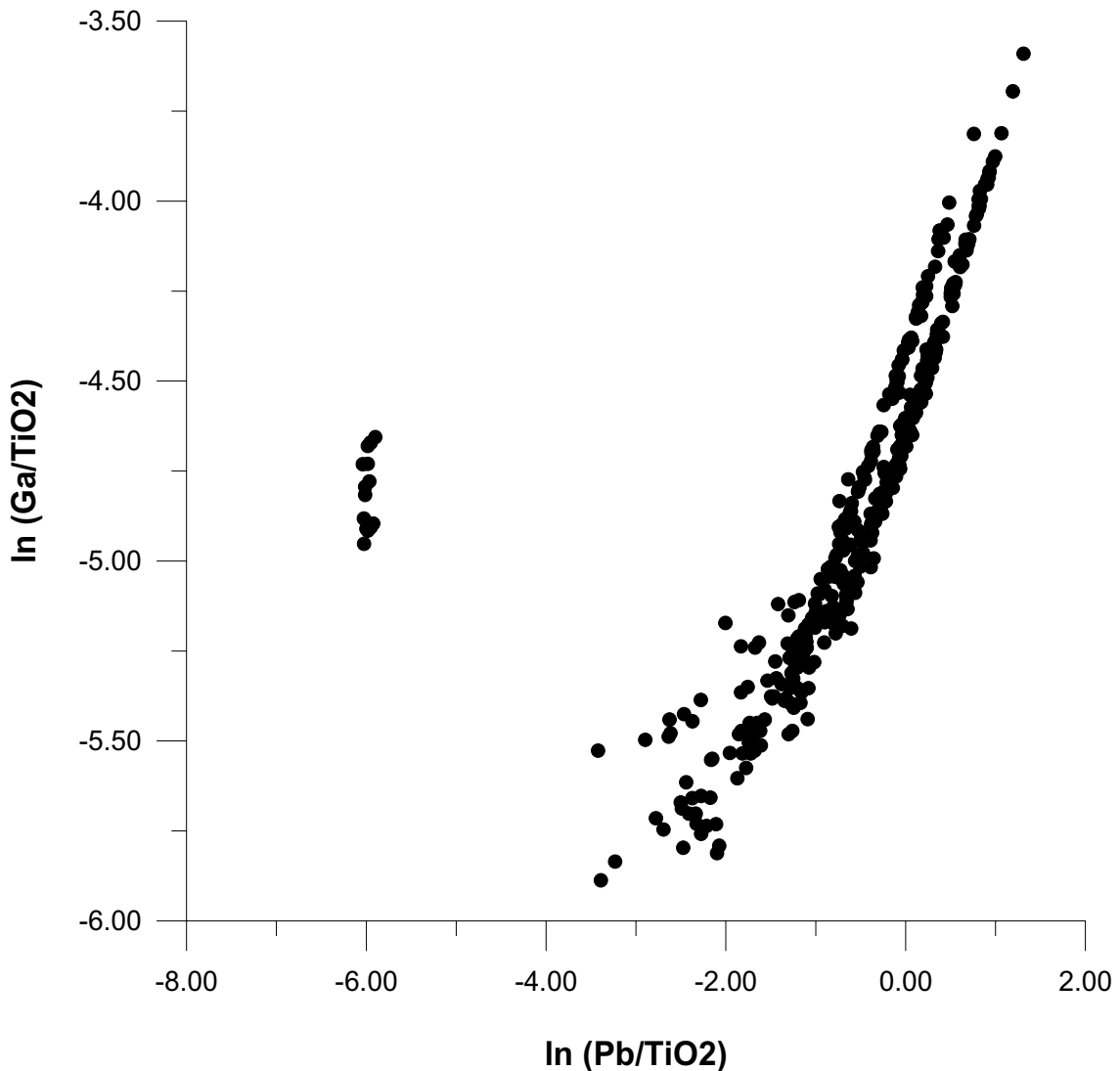


Figura 23. Diagrama bivariant dels valors transformats en logaritmes de raons de Pb i Ga emprant el TiO_2 com a divisor dels Ic analitzats dels centres productors de la Península Ibèrica ($n = 406$), sense tenir en compte els Ic MJ0218, MJ0219 i MJ0220 degut als seus valors negatius obtinguts per FRX.

La influència d'un doble procés d'alteració de la fase vítria de la ceràmica, amb lixiviació de potassi i rubidi, i la subseqüent cristal·lització d'analcima, amb fixació de sodi de les aigües circulars, detectat en 156 individus analitzats per FRX, es pot observar en el diagrama bivariant dels valors per FRX de $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb})$ en abscisses i $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Nb})$ a les ordenades (Figura 24). D'igual manera, es pot observar el mateix efecte en el diagrama bivariant dels valors de $\ln(\text{Na}/\text{La})$ a les abscisses i $\ln(\text{K}/\text{La})$ a les ordenades en un nombre menor d'individus analitzats per AAN (Figura 25). En aquests gràfics es pot notar com els individus no afectats per aquest procés (indicats amb un

cercle) presenten, en general, valors relatius més baixos de sodi i més alts de potassi, mentre que aquests valors són més alts en sodi i més baixos en potassi per aquells individus alterats (indicats amb una estrella). El gràfic mostra una clara tendència a una correlació inversa, la qual s'ha d'interpretar com amb major incidència en aquells individus més afectats.

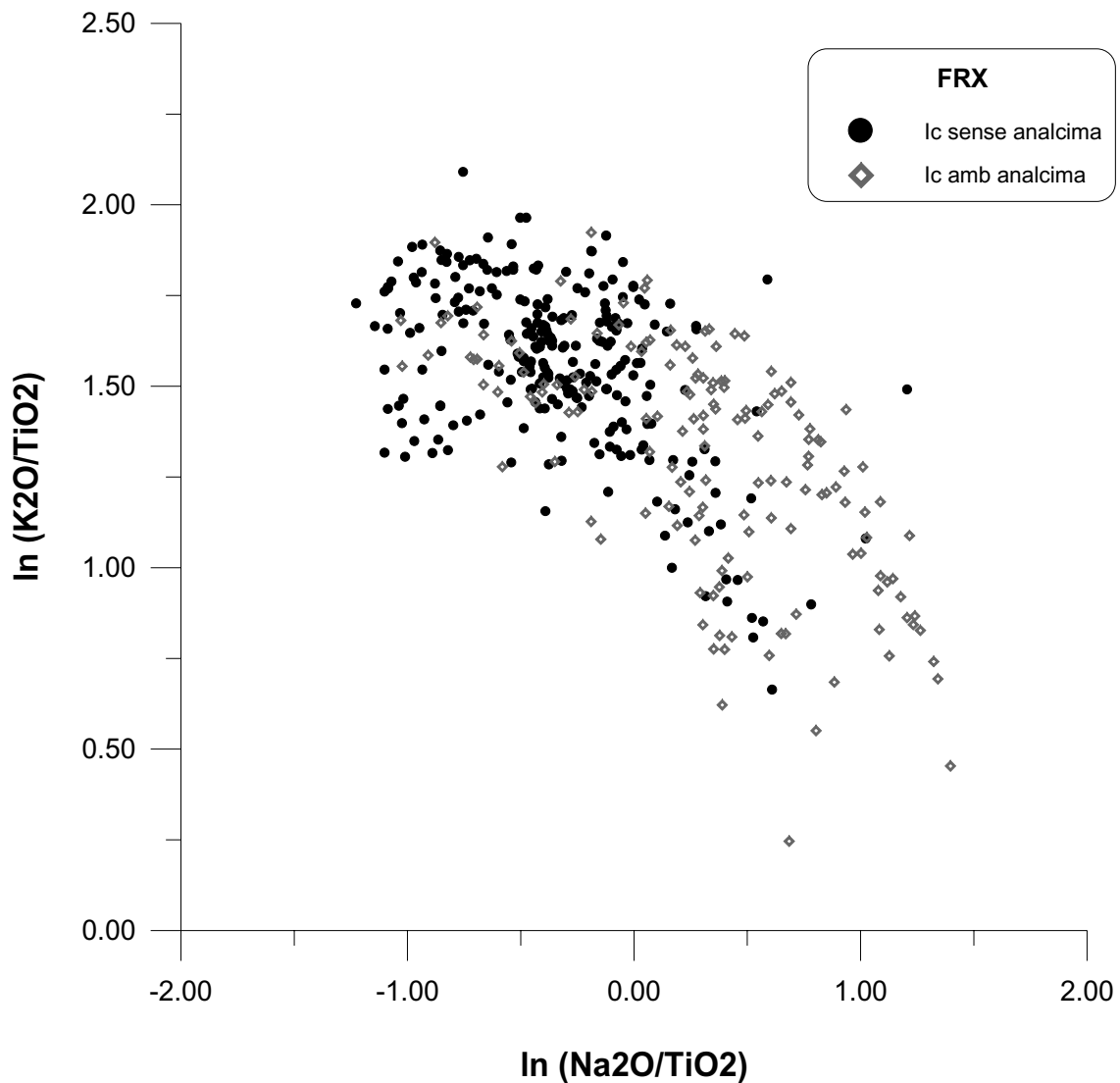


Figura 24. Diagrama bivariant amb els valors per FRX del $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2)$ a les abscisses i del $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2)$ a les ordenades dels 406 Ic analitzats dels principals centres productors de majòlica de la Península Ibèrica separats segons la presència o absència d'analcima en els seus difractogrames.

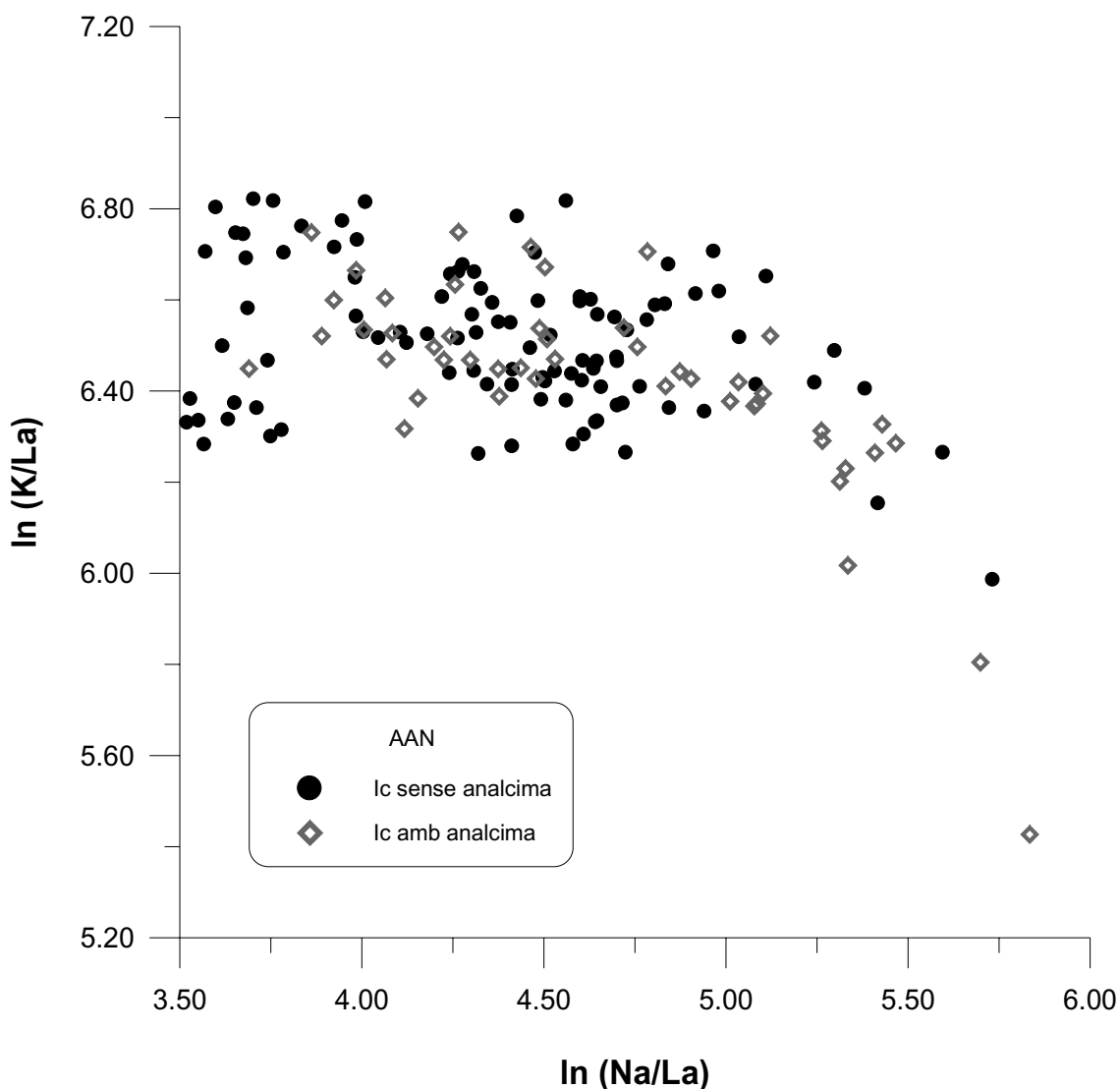


Figura 25. Diagrama bivariant amb els valors per AAN del $\ln(\text{Na/La})$ a les abscisses i del $\ln(\text{K/La})$ a les ordenades dels individus analitzats dels principals centres productors de majòlica de la Península Ibèrica.

8.3 Comparació FRX i AAN

La caracterització química de la pasta ceràmica dels individus mostrejats en el present treball es basa fonamentalment en les anàlisis per FRX i AAN. Aquestes tècniques presenten, tal i com ja s'ha explicat anteriorment, diferents mètodes basats en processos físics per tal de realitzar la determinació i quantificació dels elements presents en la mostra. D'igual manera, les dues tècniques presenten diferències en el nombre d'elements quantificables, així com en la seva precisió i exactitud. D'aquesta manera, és altament important d'encetar un estudi per tal de poder comprovar el grau de

comparabilitat entre les dades obtingudes per ambdues tècniques analítiques. Per aquest motiu, s'ha realitzat una comparació entre els valors dels mateixos elements obtinguts per FRX i AAN entre els 146 individus analitzats amb ambdues tècniques. En aquest sentit, els 18 components coincidents en ambdues tècniques són Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , CaO , Na_2O , K_2O , Rb, Sr, Zn, CoO , TiO_2 , Th, Zr, Ce, V, Ni i Cr. Cal comentar que tots els elements presentats en aquesta comparació analítica han estat convertits en òxids per a una millor coherència de les dades químiques presentades en aquest treball. A més, en aquests Ic han estat afegits els valors d'aquests mateixos components de quatre estàndards per tal de precisar l'exactitud de les anàlisis i la seva comparabilitat. Aquests estàndards són el Montana Soil i el Brick Clay del National Institute of Standards and Technology (NIST), i el SL-1 i el Soil-7 de l'Agència Internacional de l'Energia Atòmica (IAEA).

En aquesta comparació no s'han considerat els valors obtinguts del Co ja que, en formar part del material de la cel·la del molí de boles utilitzat per a la molturació i homogeneïtzació dels individus ceràmics analitzats, són susceptibles d'ésser contaminats sense que aquesta contaminació pugui ésser controlada ni corregida estadísticament.

Els resultats obtinguts permeten suggerir un bon ajustament de les dades entre ambdues tècniques, ja que les seves correlacions, calculades a partir d'una regressió lineal, mostren un valor, en més de la meitat dels casos, per sobre de 0.95 (Taula 4). D'altra banda, no tots els elements determinats per ambdues tècniques són aptes per a la seva comparació. D'aquesta manera, el Ni, tot i tenir una alta precisió per FRX, no mostra tant bons valors per AAN, degut principalment als baixos continguts d'aquest element presents en els individus analitzats, els quals sovint es troben per sota dels límits de detecció de l'AAN. D'igual manera, el Th i el Ce presenten dificultats d'ajustament entre les dades obtingudes per FRX i AAN, degut principalment a que l'AAN proporciona resultats en variables quantitatives contínues amb més decimals que no pas la FRX.

Els elements que presenten un millor ajustament entre ambdues tècniques, segons la correlació calculada a partir del coeficient de determinació calculat en els elements estudiats per ambdues tècniques, han estat seleccionats a partir d'un valor de 0.95 essent aquests Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , CaO , Na_2O , K_2O , Rb, Sr i Zn (Taula 4), tal i com queda exemplificat pel gràfic bivariant d l' Al_2O_3 (Figura 26). Tot i que el Ba presenta una correlació de 0.9843, fet que el faria incloure en aquest darrer grup,

presenta tres Ic amb valors molt elevats. Aquests Ic, MJ0104, MJ0141 i DIA317, provoquen una distorsió lineal del núvol de punts que formen la mostra, fet que provoca una correlació més alta de la que en veritat existeix. Contràriament, aquells elements detectats amb una baixa correlació, inferior a 0.9, són TiO₂, Th, Zr, Ce, V, Ni i Cr (Taula 4). Un bon exemple d'aquests grup d'elements és el Ce, el qual presenta una correlació de només 0.7152 (Figura 27). Entre aquests també s'ha de destacar el Cr, ja que el valor de la seva correlació es veu altament afectat pels individus MJ0270 i MJ0272, els quals exhibeixen uns alts continguts en Cr, molt per sobre de la resta d'Ic que componen la mostra. Així, la correlació calculada del Cr sense tenir en compte aquests darrers individus és molt baixa, de només 0.2568, tal i com es pot apreciar a la Taula 4.

Segons els resultats obtinguts de la comparació entre ambdues tècniques analítiques, la FRX i l'AAN, podem establir quins dels elements determinats per aquestes presenten uns resultats analítics més exactes. Així, comparant els valors de cadascun d'aquests elements dels quatre estàndards (Brick Clay, Montana Soil, SL-1 i SOIL7) obtinguts per cada tècnica analítica respectivament amb les seves diferències respecte del valor certificat o recomanat proporcionat respectivament pel NIST i l'IAEA, podem realitzar una primera aproximació a la seva exactitud. D'aquesta manera, els components que presenten una semblança més propera al valor considerat com a real dels quatre estàndards per FRX són Fe₂O₃, MnO, CaO, K₂O, Sr, TiO₂, Zr i Ni. Mentrestant, els components que semblen exhibir una millor exactitud per AAN són Al₂O₃, Na₂O, Ba, Rb, Th, Ce, V, Zn i Cr.

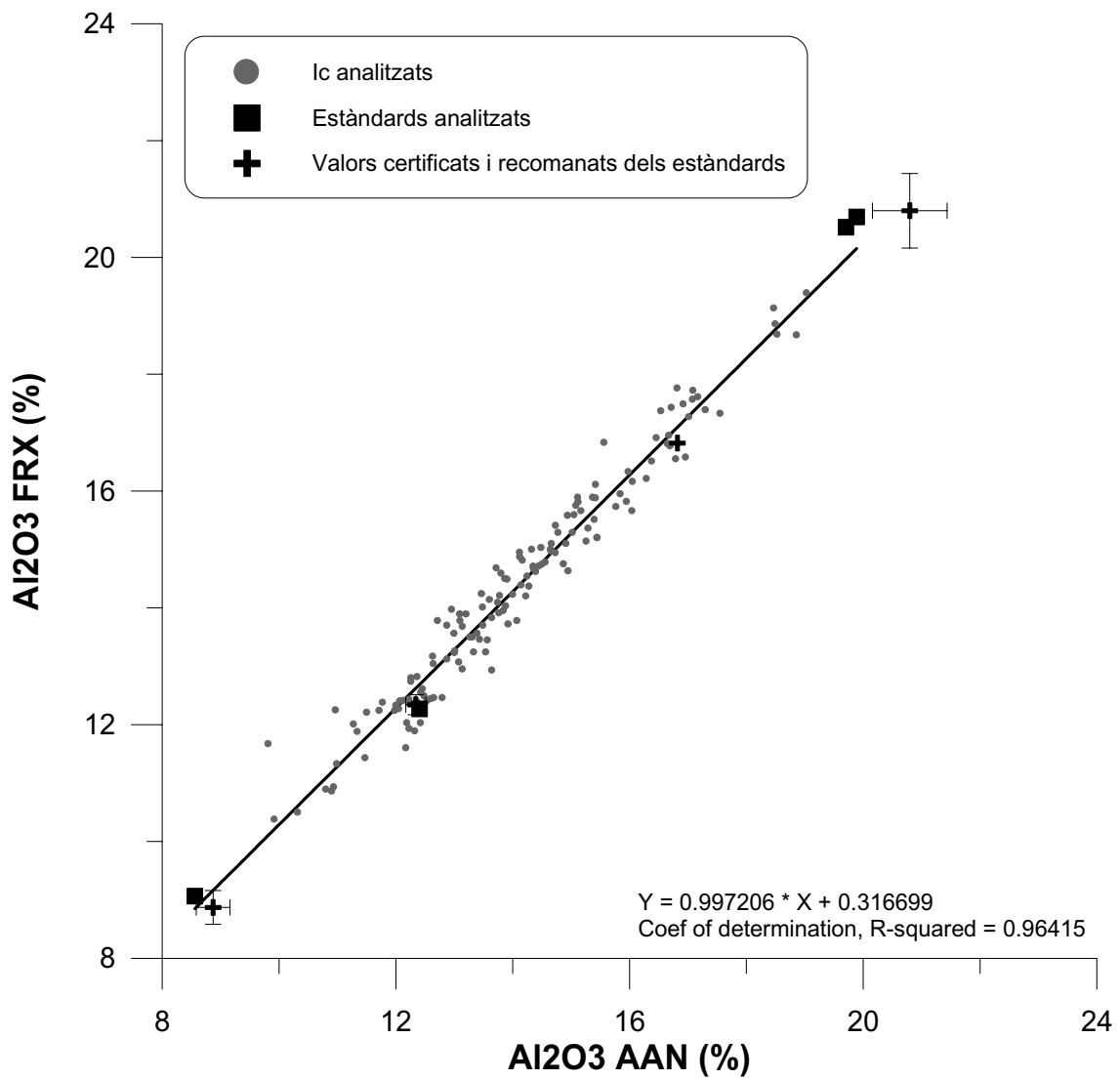


Figura 26. Gràfic bivariant amb la representació dels 146 Ic analitzats per ambdues tècniques (AAN i FRX) i la corresponent recta de regressió, així com els estàndards analitzats per ambdues tècniques i els seus valors certificats o recomanats, com és el cas del SL-1, amb les respectives dispersions.

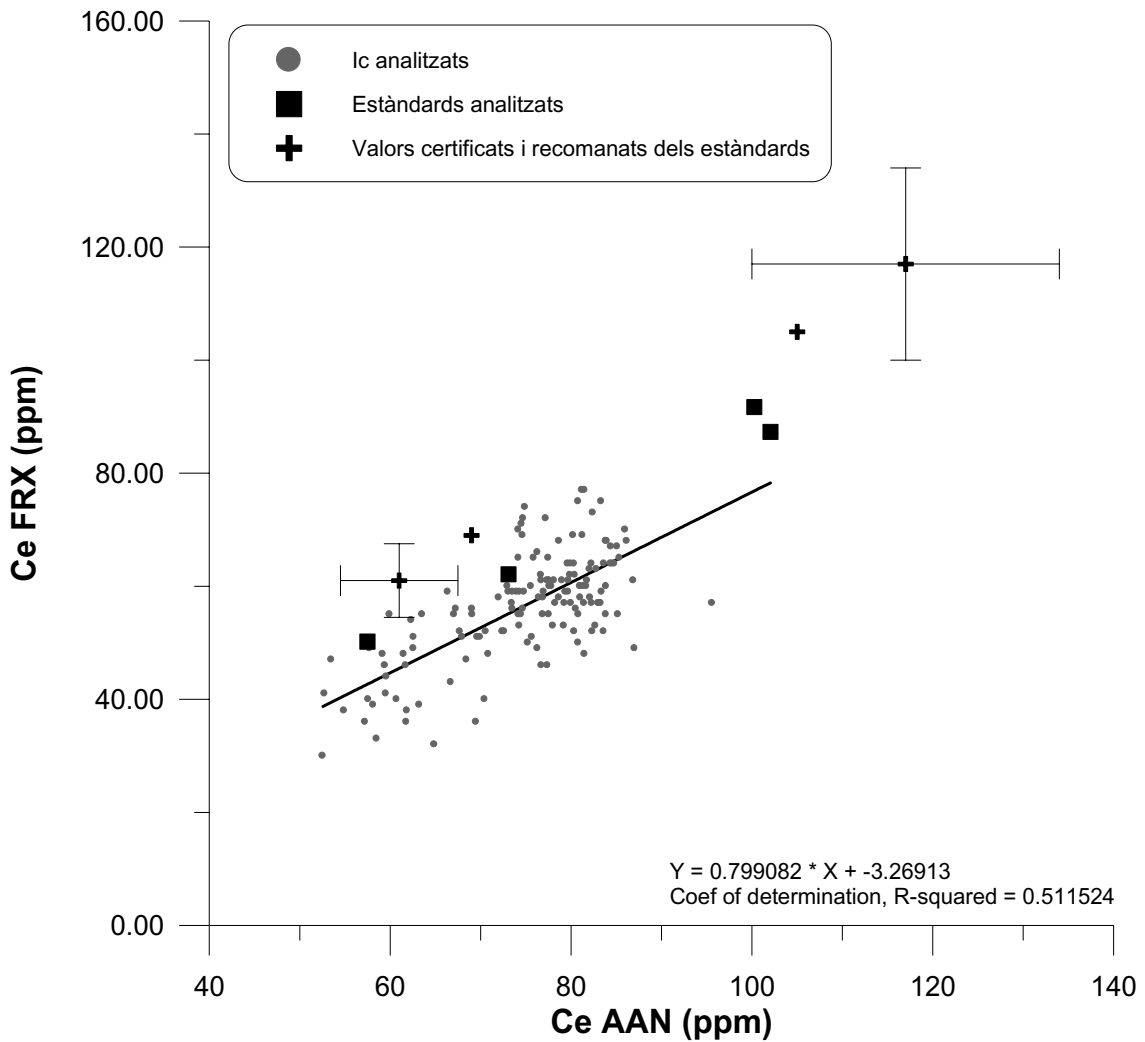


Figura 27. Gràfic bivariant del Ce amb la representació dels valors d'aquest element dels 146 Ic analitzats per ambdues tècniques (AAN i FRX) i la corresponent recta de regressió, així com dels estàndards analitzats per ambdues tècniques i els seus valors certificats o recomanats (SL-1 i SOIL7) amb les respectives dispersions.

8.4 Caracterització química

En el tractament estadístic, les dades obtingudes per FRX van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO, MgO, CaO, SiO_2 , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el TiO_2 com a divisor ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades ($vt/\tau_i=0.91$) (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total (vt) de 1.964607, la qual és característica d'un conjunt de dades poligenètic, com és el cas tractat (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot el P_2O_5 , Na_2O i el Cu ($vt/\tau_i < 0.7$) (Taula 5). Pel que

respecta al Na_2O i el K_2O , s'ha d'apuntar que aquests elements es veuen afectats per un doble procés d'alteració i contaminació durant l'etapa d'enterrament de les ceràmiques. Aquest doble procés, documentat en una gran part dels individus analitzats, comporta la pèrdua de K_2O i Rb, i la subsegüent cristal·lització d'analcima, amb un enriquiment de Na_2O (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006). El P_2O_5 ha estat descartat sobretot per la seva aportació en la variabilitat, així com per la susceptibilitat de la seva contaminació durant l'enterrament de la ceràmica, la qual hagi pogut suposar una alteració dels seus continguts originals.

En realitzar una nova matriu de variació composicional sense tenir en compte els elements anteriorment citats (Taula 6), obtenim una variació total de només 0.770859, la qual, tot i considerar-se pròpia de dades heterogènies, és un fidel reflex de l'alta homogeneïtat existent entre les diferents produccions. Aquest fet permet reflexionar sobre la gran estandardització visible en la producció de les pastes que es prepararen per a la producció de majòliques durant l'antiguitat.

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide realitzat amb el S-plus2000 (MathSoft 1999).

L'estudi del dendrograma permet determinar una estructura en tretze grans agrupacions (Figura 28). Aquestes agrupacions, tot i que bàsicament estan formades pels diferents centres productors estudiats, presenten algunes diferències força significatives. D'aquesta manera, les produccions de Muel, Terol i Lleida presenten una mateixa estructura en dos grups. Així mateix, els individus analitzats de Barcelona presenten una estructura en tres grans agrupacions, etiquetades amb els noms de BCN-DR, BCN-PI i BCN-SC segons el seu lloc de procedència genèrica. En el mateix sentit s'ha de comentar l'existència d'agrupacions úniques per a les produccions homogènies dels centres de Reus, Vilafranca del Penedès (VdP) i Paterna. Pel que respecta als individus procedents del centre receptor de Mataró s'ha d'interpretar com a possibilitat *a priori* que tots provenen d'una producció barcelonina a excepció d'un, que concorda amb el grup de referència de Reus. D'igual manera, els individus considerats inicialment com a gironins presenten una semblança molt alta amb les produccions considerades barcelonines, i per tant es podria suggerir inicialment un origen d'aquesta ciutat per aquestes ceràmiques.

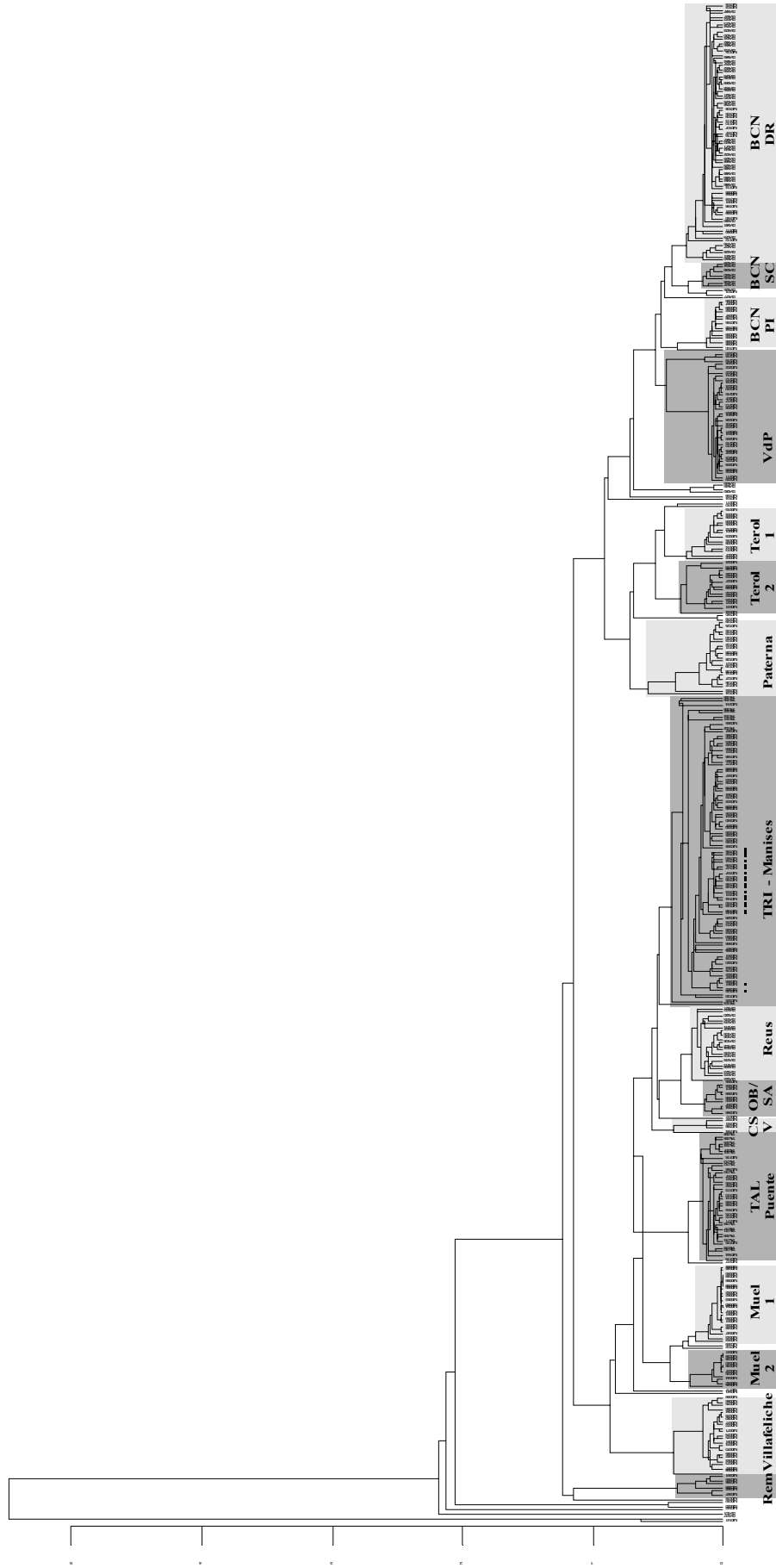


Figura 28. Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX de 406 Ic procedents dels centres productors estudiats i utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algorisme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO , SiO_2 , Ba , Zr , Sr , Ce , V , Zn , Ni i Cr , transformada en logaritmes de raons utilitzant el TiO_2 com a divisor. TRI (Sevilla); VdP (Vilafranca del Penedès); BCN-SC (Barcelona Santa Creu); TAL-Puente (Talavera de la Reina i Puente del Arzobispo); CS-V ("cuerda-seca" i vidrades mudèjars); Rem (Remolins, Lleida); OB/SA (Obradors i Sant Anastasi, Lleida); BCN-DR-PI (Barcelona-Drassanes i Barcelona-Sta Maria del Pi). Els Ic amb un cercle pertanyen al centre productor de Manises (veure text).

D'altra banda, s'identifiquen certs problemes de solapament entre grups en la caracterització química d'individus procedents dels centres productors de Sevilla, Manises, Talavera i Puente. En aquest sentit, els individus procedents de Sevilla s'estructuren en dues agrupacions, TRI per a les majòliques i CS-V per a les "cuerda-seca" i vidrades mudèjars. No obstant, en el dendrograma que agrupa a totes les produccions s'evidencia la semblança química entre les produccions de Sevilla i de Manises. Aquest fet queda palès per l'estructura en un sol grup dels respectius individus (Figura30).

Igualment a com succeïa amb els individus de Manises i Sevilla, els Ic caracteritzats dels centres de Talavera de la Reina i de Puente del Arzobispo presenten una alta semblança química. Aquesta homogeneïtat geoquímica els fa situar-se properament a l'espai n-dimensional, tal i com evidencia l'estudi del dendrograma (Figura 28). No obstant, les diferències químiques entre els individus d'ambdues produccions encara no són gaire clares.

Les dades obtingudes mitjançant AAN han estat treballades de manera similar que les dades de FRX. La matriu de variació generada per a les dades d'AAN mostra una variació total (vt) de 1.880347 (Taula 7), la qual pot considerar-se com a pròpia d'un conjunt de dades heterogènies (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els elements que es poden considerar com a responsables de la major part d'aquesta variació són Na, Sr, Sb, As, Cs i Ca, ($vt/\tau_i < 0.3$). Contràriament, la variable que introdueix la menor variabilitat ($vt/\tau_i = 0.93$) al conjunt de les dades és el La, fet pel qual ha estat escollit com a divisor en la consegüent transformació en logaritmes de raons. L'anàlisi d'agrupament fet a partir de la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide en la següent subcomposició: Lu, Sm, Yb, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ce, Cr, Eu, Fe, Hf, Sc, Sr, Ta i Th, emprant La com a divisor. En aquesta nova anàlisi, a més d'aquells elements que aportaven una alta variació com a conseqüències de possibles alteracions i/o contaminacions o deguda a una alta variació natural, tampoc s'ha tingut en compte, a més del Na, el K i el Rb ja que aquests elements es veien afectats per un procés d'alteració i contaminació durant l'etapa d'enterrament de les ceràmiques. Aquest doble procés, documentat en un gran nombre d'individus comporta la pèrdua de K i Rb, i la subsegüent cristal·lització d'analcima, amb un enriquiment de Na (Figura 27). Aquest fet provoca que els valors originaris d'aquests elements en l'Ic estudiat no puguin ésser degudament quantificats ni corregits, a més de presentar una variabilitat alta (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).

Els resultats suggereixen un bon ajustament entre les dades de FRX i les d'AAN. En aquest sentit, els individus analitzats mitjançant les dues tècniques analítiques queden assignats, en general, en els mateixos grups (Figura 29). Una diferència important entre les dades de FRX i AAN es dona en els grups de referència del centre productor de Barcelona. A través de l'AAN els grups de BCN-DR i BCN-PI queden unificats, contràriament al que succeeix per FRX (Figura 28), segons l'extensió del procés d'alteració i contaminació que ha afectat els continguts en sodi i potassi. Donat que en aquest cas no s'han tingut en compte aquests elements, la divisió entre aquests grups és, per tant, no aparent. Inclús els grups de referència de Manises i Sevilla es diferencien clarament entre ells, contràriament al que succeïa amb les dades de FRX. És important de ressaltar que ni el Na ni el K han estat emprats en aquesta classificació, però existeix una clara separació entre els grups de Manises i de Sevilla, reforçant així les diferències químiques entre aquests dos grups. D'altra banda, els individus procedents de Talavera i de Puente presenten el mateix problema de solapament mostrat per FRX.

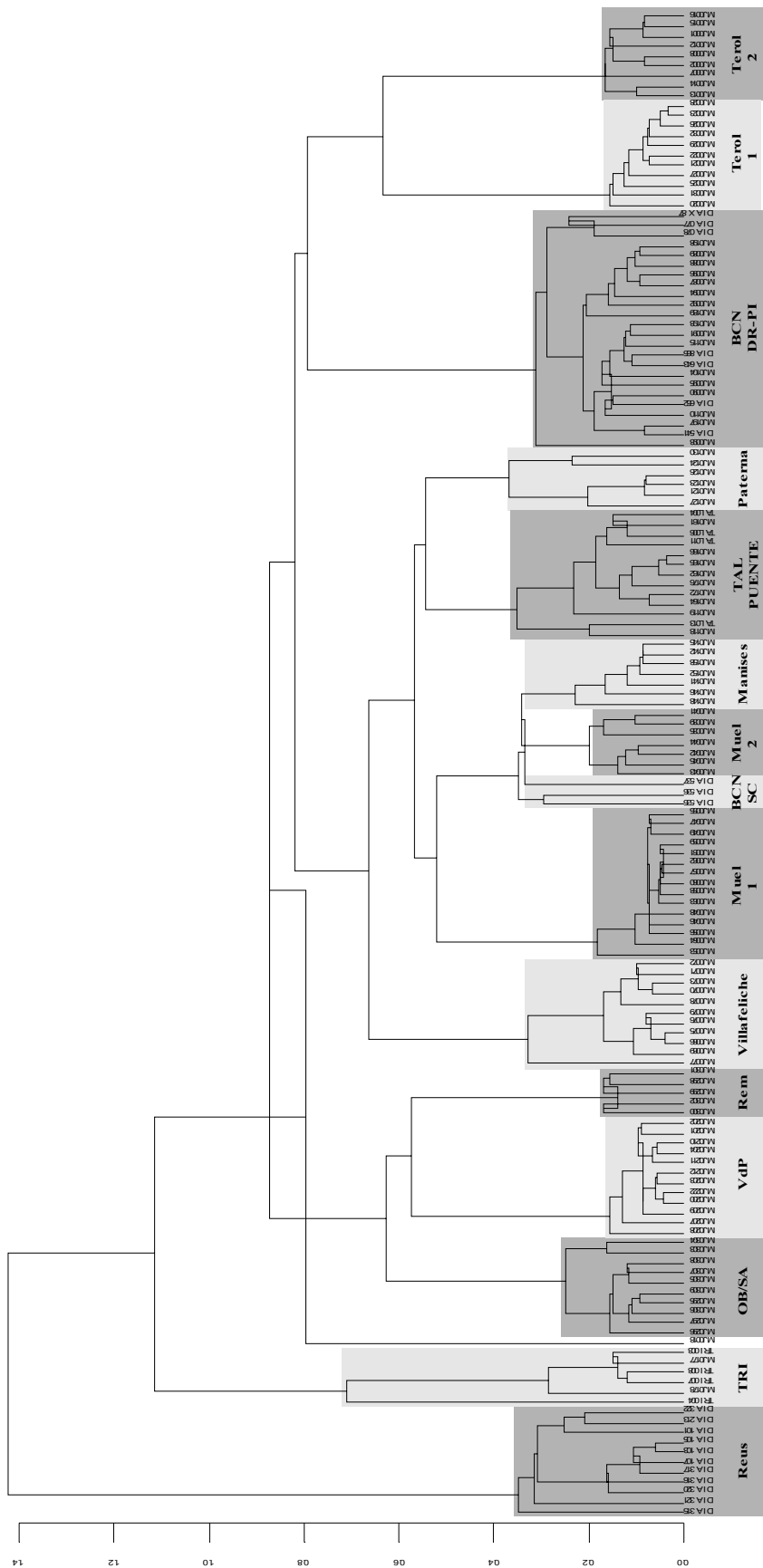


Figura 29. Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN dels centres productors estudiats utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algorisme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició Lu, Nd, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Sm, Ce, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el La com a divisor. TRI (Sevilla); VdP (Vilafranca del Penedès); Rem (Remolins, Lleida); OB/SA (Obradors i Sant Anastasi, Lleida); BCN-SC (Barcelona Santa Creu); TAL-Puente (Talavera de la Reina i Puente del Arzobispo); BCN-DR-PI (Barcelona-Drassanes i Barcelona-Sta Maria del Pi).

8.5 Caracterització química agrupant FRX i AAN

Un cop comprovat que les dades químiques obtingudes per FRX i AAN són completament comparables es pot realitzar un conjunt de dades agrupant els components millor quantificats per cada tècnica juntament amb aquells només identificats bé per FRX o bé per AAN dels 136 Ic dels principals centres productors analitzats per ambdues tècniques. D'aquesta manera obtenim un conjunt de dades amb 36 components, els quals són Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂, MnO, MgO, K₂O, CaO, SiO₂, Nb, Zr, Sr, Ni i Cu per FRX, i As, La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cs, Zn, Na, V, Al₂O₃, Ba, Dy, Ce, Cr, Eu, Hf, Sb, Sc, Ta, Tb i Th per AAN. Aquells elements que presentaven complicacions analítiques per FRX, prèviament discutides, no han estat considerats en aquest punt, tals com PbO, SnO, Ga, Y, Rb, Mo, W i Co.

En el tractament estadístic realitzat sobre el conjunt de dades químiques agrupades consistí en transformar les dades es en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂, MnO, MgO, K₂O, CaO, SiO₂, Nb, Zr, Sr, Ni, Cu, As, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cs, Zn, Na, V, Al₂O₃, Ba, Dy, Ce, Cr, Eu, Hf, Sb, Sc, Ta, Tb i Th, emprant el La com a divisor ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades ($vt/\tau_i=0.9465$) (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La matriu de variació generada amb les dades de FRX i AAN mostra una variació total (vt) de 2.465611, la qual és característica d'un conjunt de dades poligènic, com és el cas tractat (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot P₂O₅, Na₂O, Sr, As, Sb i Cu ($vt/\tau_i<0.27$) (Taula 8). Pel que respecta al Na₂O, el K₂O i també el Rb, s'ha d'apuntar que aquests elements es veuen afectats per un doble procés d'alteració i contaminació durant l'etapa d'enterrament de les ceràmiques amb cristal·lització d'analcima secundària, tal i com s'ha explicat anteriorment. El P₂O₅ ha estat descartat sobretot per la seva aportació en la variabilitat, així com per la susceptibilitat de la seva contaminació durant l'enterrament de la ceràmica, la qual hagi pogut suposar una alteració dels seus continguts originals, mentre que el Cu presenta una alta variabilitat en tot el conjunt de les dades, fins i tot entre individus del mateix centre productor.

En realitzar una nova matriu de variació composicional sense tenir en compte els elements anteriorment citats, excepte l'Sr pel valor discriminador entre produccions que pot comportar, obtenim una variació total de només 1.1901 (Taula 9), la qual, tot i

considerar-se pròpia de dades heterogènies, és un fidel reflex de l'alta homogeneïtat existent entre les diferents produccions. Aquest fet permet reflexionar sobre la gran estandardització visible en la producció de les pastes que es prepararen per a la producció de majòliques durant l'antiguitat.

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide realitzat amb el programa S-plus2000 (MathSoft 1999).

A partir de l'estudi del dendrograma es pot indicar una estructura en 13 grups força homogenis químicament (Figura 32), tal i com es aprecia a partir de l'alçada de les seves fusions ultramètriques, no superiors a 1. Les agrupacions identificades mitjançant l'exploració estadística de les dades unides de FRX i AAN es corresponen perfectament amb les dades estudiades per ambdues tècniques separatament. D'aquesta manera obtenim grups que indiquen produccions individualitzades en les majòliques procedents dels centres productors de Sevilla, Villafeliche, Manises, Paterna, Reus, i Vilafranca del Penedès. D'igual manera, també s'han identificat dues produccions clarament diferenciades en els centres productors de Terol i Muel. Un cas curiós és el que forma les majòliques procedents de Barcelona, ja que s'identifiquen dues agrupacions: la de BCN-SC i la de BCN-DR juntament amb BCN-PI. Aquesta darrera agrupació, clarament diferenciada per FRX, no pas per AAN, no es troba discriminada en dos grups separats degut, sobretot, al baix nombre d'individus analitzats per ambdues tècniques identificats com BCN-PI, tot i la utilització d'un número més alt de variables en el tractament estadístic.

Igualment a com succeïa en els tractaments estadístics generals realitzats amb les dades químiques de cada tècnica per separat, els individus caracteritzats dels centres de Talavera de la Reina i de Puente del Arzobispo presenten una alta semblança química, fet que els fa situar-se properament a l'espai n-dimensional, tal i com evidencia l'estudi del dendrograma (Figura30).

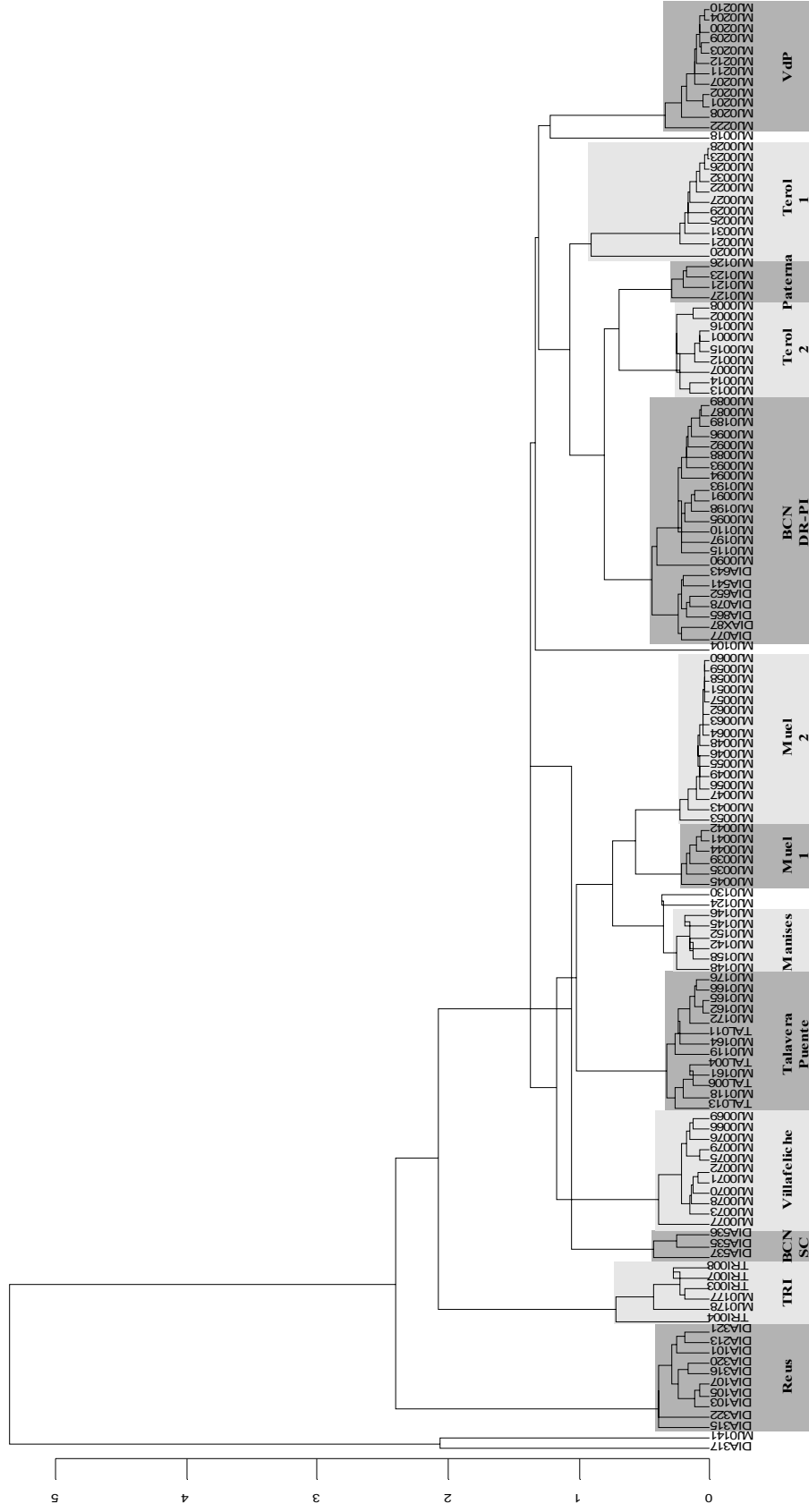


Figura 30. Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX i AAN de 136 Ic analitzats amb ambdues tècniques i procedents dels principals centres productors de la Península Ibèrica utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO, TiO₂, MgO, CaO, SiO₂, Ba, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni, Cr, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cs, Eu, Hf, Sc, Ta, Tb i Dy transformada en logaritmes de raons utilitzant el La com a divisor. TRI (Sevilla); VdP (Vilafranca del Penedès); BCN-SC (Barcelona Santa Creu); Talavera-Puente (Talavera de la Reina i Puente del Arzobispo); BCN-DR-PI (Barcelona-Drassanes i Barcelona-Sta Maria del Pi).

8.6 Exploració estadística del solapament de grups

En els tractaments estadístics anteriors s'han detectat una sèrie de semblances químiques entre diverses produccions, com les de Manises i Sevilla o Talavera de la Reina i Puente del Arzobispo, fet que provoca un cert solapament en els gràfics reductors dimensionals. Tot i això, la majoria d'aquestes similituds no corresponen a una semblança geoquímica clara, sinó que sobretot es deuen al fet de realitzar una comparació amb un nombre elevat de produccions heterogènies, fet que facilita la ubicació propera a l'espai n-dimensional d'individus amb una major semblança química respecte de la resta.

D'aquesta manera, s'ha de remarcar que les principals diferències observades per FRX entre Manises i Sevilla resideixen en les respectives diferències en les concentracions de Na_2O i K_2O . Malauradament aquests elements es veuen altament afectats per analcima, un doble procés d'alteració i contaminació ja exposat anteriorment. En aquest sentit, l'anàlisi per DRX realitzat en aquest treball indica que un gran nombre d'individus mostren analcima i, per tant, sembla justificat el fet de descartar tant el Na_2O com el K_2O en el tractament estadístic. No obstant, el seu rol discriminant entre Manises i Sevilla no recolza aquesta decisió. Així, el diagrama bivariant de $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ entre $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ mostra que els individus de Manises i Sevilla que no es troben afectats per l'alcima es troben clarament discriminats uns dels altres (Figura 31). Cal dir que cap de les ceràmiques de Manises ha patit del procés d'alteració i contaminació esmentat, tot el contrari que la majoria de les ceràmiques procedents de Sevilla.

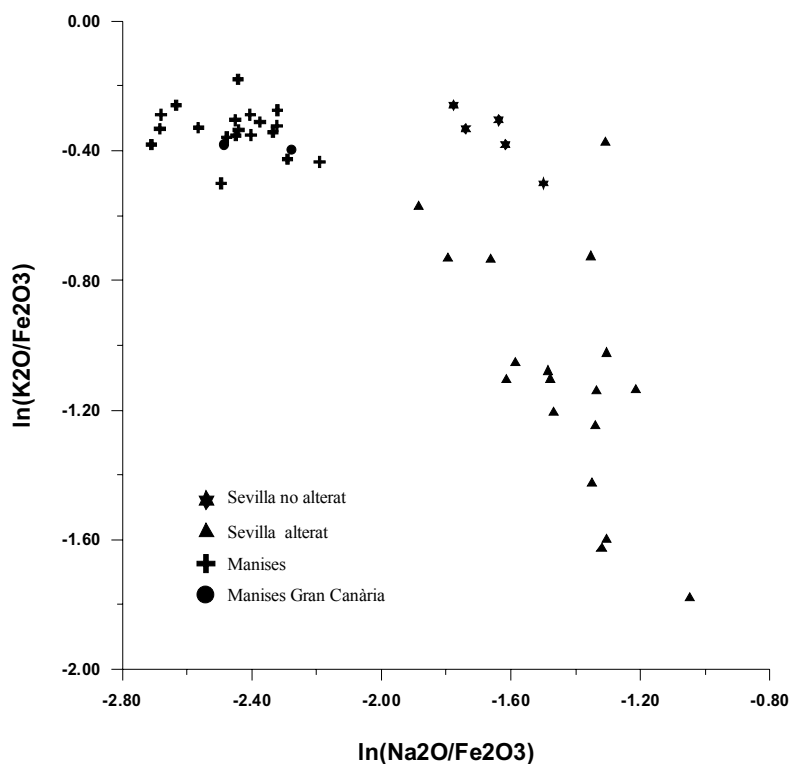
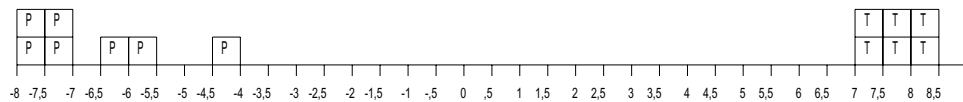


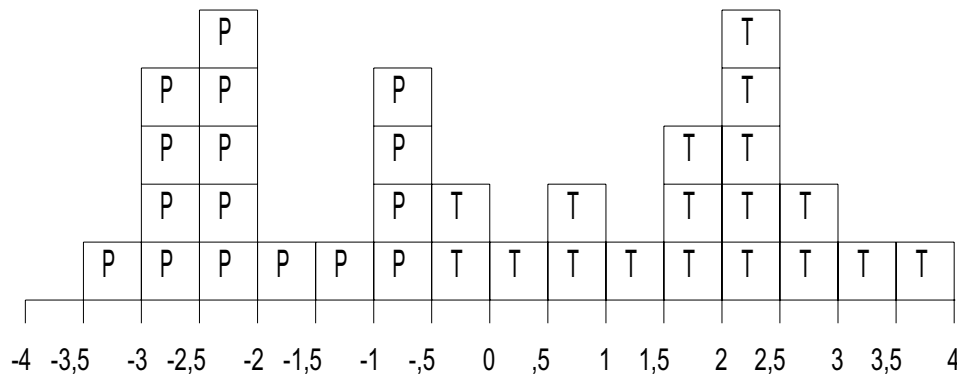
Figura 31. Diagrama bivariant amb els valors per FRX del $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ a les abscisses i del $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ a les ordenades dels individus analitzats dels centres productors de majòlica de Manises i Sevilla.

Igualment a com succeïa amb els individus de Manises i Sevilla, els Ic caracteritzats dels centres de Talavera de la Reina i de Puente del Arzobispo presenten una alta semblança química. Aquesta homogeneïtat geoquímica els fa situar-se prou properament a l'espai hiperdimensional, tal i com evidencia l'estudi del dendrograma (Figura 28). Així com succeïa amb les dades obtingudes per FRX dels centres productors de Talavera i Puente del Arzobispo, les dades d'AAN no proporcionen, a simple vista, una clara diferenciació entre ambdós grups de referència. No obstant, a partir d'una anàlisi discriminant stepwise, les dades d'AAN proporcionen una clara discriminació entre les diferents produccions de Talavera i de Puente (Figura 32, superior). Pel que respecta a les dades de FRX, aquest mateix anàlisi discriminant no otorga una clara separació entre les mateixes (Figura 32, inferior). Per tal de comprovar aquests resultats, s'ha calculat les distàncies de Mahalanobis (DM) als centroides de cada grup, emprant en cada conjunt de dades els components transformats en logaritmes de raons més discriminants. D'aquesta manera, les probabilitats de pertinença a un grup han estat assignades de les distàncies de Mahalanobis calculades. En el primer cas (Figura 33, dreta), les DM calculades sobre les dades d'AAN transformades en

logaritmes de raons semblen mostrar una clara separació entre els grups, tot i que les probabilitats de pertinença no permetin separar ambdós grups. Aquest resultat es troba reforçat pel baix nombre d'individus considerats en els càlculs, setze de Puente i divuit de Talavera. D'altra banda (Figura 33, esquerra), les DM calculades emprant les dades de FRX transformades en logaritmes de raons separen ambdós grups probabilísticament, especialment quan es comparen amb el grup de Puente, ja que aquest és molt més homogeni químicament que no pas Talavera. D'aquesta manera, sembla acceptable proposar que les produccions estudiades de Puente i Talavera poden ésser discriminades, especialment un cop incrementats el nombre d'individus analitzats mitjançant AAN.



Talavera-Puente(NAA)



Talavera-Puente(FRX)

Figura 32. Anàlisi discriminant stepwise dels grups de Talavera (T) i Puente (P). Superior: dades d'AAN transformades en logaritmes de raó utilitzan l'Eu com a divisor. Les variables més discriminants són els valors transformats de Sm, Zr, Al, Ca i Ti. La primera variable canònica (VC1) explica el 100% de la dispersió total. Inferior: dades de FRX transformades en logaritmes de raó emprant el Nb com a divisor. Les variables més discriminants són els valors transformats de Fe, Ba, V i Zn. La primera variable canònica (VC1) explica el 100% de la dispersió total.

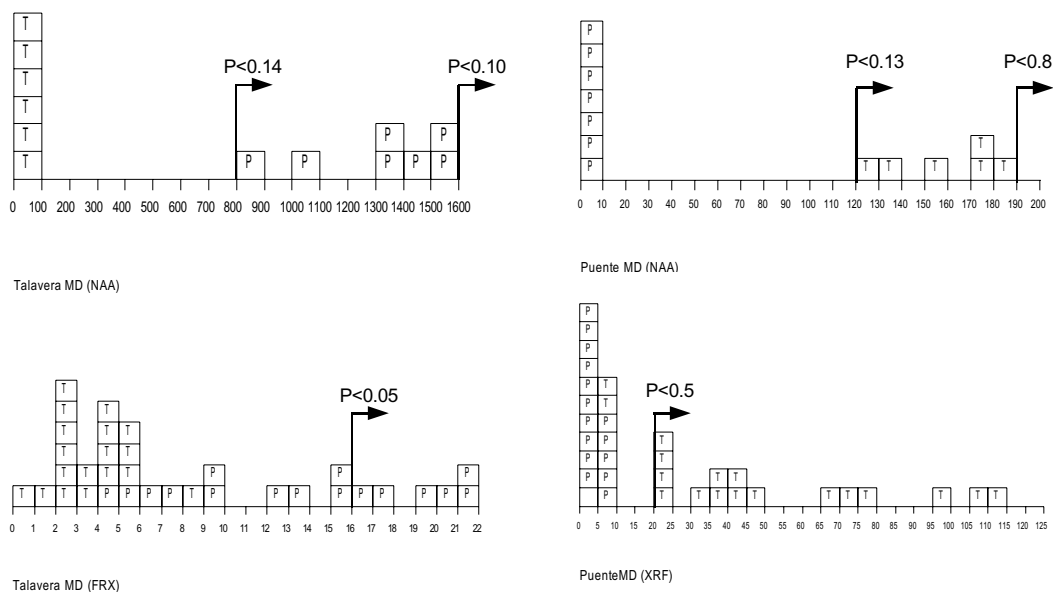


Figura 33. Distàncies de Mahalanobis (MD) calculades sobre les dades de FRX transformades en logaritmes de raons emprant el Nb com a divisor dels Ic de Talavera (superior esquerra) i de Puente (inferior esquerra), i sobre les dades d'AAN transformades en logaritmes de raons emprant l'Eu com a divisor dels Ic de Talavera (Superior dreta) i Puente (inferior dreta). P representa la màxima probabilitat de pertinença a l'altre grup comparat.

8.7 Tecnologia

La divisió entre ceràmiques calcàries i poc calcàries ($\text{CaO} < 5\text{-}6\%$) és una de les divisions fonamentals pel que respecta a la tecnologia ceràmica. Normalment, els alts continguts en CaO d'una ceràmica es deuen a una presència important de carbonat càlcic o calcita, la descomposició de la qual es produeix a altes temperatures segons:



Aquesta descomposició afavoreix, per una banda, la cristal·lització de calco-silicats i calco-alumini-silicats d'alta temperatura i, d'altra banda, l'aparició de CO_2 , el gas que provoca l'aparició d'una microestructura cel·lular (Tite *et al.* 1982). A més a més, les pastes calcàries, les quals corresponen amb la majoria de produccions estudiades, afavoreixen el desenvolupament de colors clars a altes temperatures, degut a la descomposició de la calcita, el desenvolupament de piroxens i a la baixa presència d'òxids de ferro (hematites sobretot) en coccions oxidants (Maniatis *et al.* 1981, Maniatis *et al.* 1983, Molera *et al.* 1998b). Previsiblement, aquests colors suaus són altament desitjats per al cos ceràmic de les majòliques, ja que així s'evita un major

contingut en partícules opacifitzants en el vidrat per tal que aquest sigui totalment opac. No obstant, mentre la majoria de les produccions de majòlica mostren uns continguts en CaO semblants, al voltant de 15%, Terol exhibeix uns continguts mitjans de gairebé el 9% (Taula 69). Aquest fet distingeix clarament les pastes de les produccions realitzades a Terol de la resta, ja que, mentre en aquests centres productors les pastes de les ceràmiques presenten uns colors rosats o cremosos, a Terol les pastes són clarament vermelloses en la seva ampla majoria. Això és explicat pel fet que les argiles emprades deurién ésser originàriament, molt probablement, riques en òxids de ferro i pobres en CaO, facilitant d'aquesta manera la fixació d'hematites i atorgant així tons vermellosos a la pasta com a resultat d'una cocció oxidant a alta temperatura (Maniatis *et al.* 1981, Maniatis *et al.* 1983). Les dades químiques obtingudes de l'anàlisi de la mostra dels centres productors aragonesos corrobora aquesta hipòtesi, ja que els continguts de Fe_2O_3 són superiors al 5% en valors normalitzats, mentre que els de CaO estan al voltant del 8% en el cas de les majòliques del segle XIV de Terol. Contràriament, la resta de produccions presenten continguts en Fe_2O_3 lleugerament més reduïts, amb valors al voltant del 4%, així com valors més alts en CaO, al voltant del 20% (Taula 69).

L'estudi dels difractogrames realitzades mitjançant difracció de raigs X (DRX) a les ceràmiques procedents dels centres productors peninsulars permet, a més de determinar possibles processos d'alteració durant l'enterrament de les peces, estimar les temperatures de cocció equivalents (TCE). Aquesta estimació es realitza a partir de l'avaluació de la transformació de les fases minerals primàries, existents per tant a la pasta ceràmica inicial, en la formació de fases minerals secundàries o de cocció. Aquestes transformacions depenen de les condicions de la cocció, és a dir, de la temperatura assolida, la durada, l'atmosfera emprada i, sobretot, de la composició química i mineralògica inicial de la pasta ceràmica. Exceptuant les alteracions degudes a contaminacions sofertes durant l'enterrament, una ceràmica cuïta no patirà cap altra transformació mineralògica en una cocció posterior, sempre i quan no es superi la temperatura de cocció original (Maggetti 1981a, Buxeda *et al.* 1995, Buxeda *et al.* 2001). D'aquesta manera, les majòliques que han estat pogut estar subjectes a més d'una cocció per a tal de fixar la coberta vidrada, la TCE estimada a través de l'estudi dels seus difractogrames correspondrà a aquella cocció en la qual s'hagi assolit la temperatura màxima per a aquella ceràmica.

La situació dels individus caracteritzats es pot observar en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO+Fe}_2\text{O}_3\text{+MgO}$ (Figura 36). En aquest diagrama triangular es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en els triangles d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita i quars-anortita-mullita. Això significa que, partint d'un magma amb la composició d'aquests individus, el seu refredament portaria a la cristallització d'aquests minerals. Evidentment, en l'estudi de les ceràmiques no es parteix d'un magma, sinó d'una pasta composta per minerals argilosos i d'altres, formant part tant de la fase argilosa com de les partícules no plàstiques o desgreixants. A mesura que la temperatura augmenti durant la cocció, les fases minerals primàries començaran un procés de descomposició que tindrà com a resultat la formació d'una fase vítria i la cristallització de fases cristal·lines d'alta temperatura. D'aquesta manera, quan més alta sigui la temperatura de cocció assolida durant la cocció, pot aproximar-se que les fases que cristal·litzin durant la cocció seran les que formin el seu triangle d'equilibri termodinàmic (Maggetti 1981a, Heimann 1989).

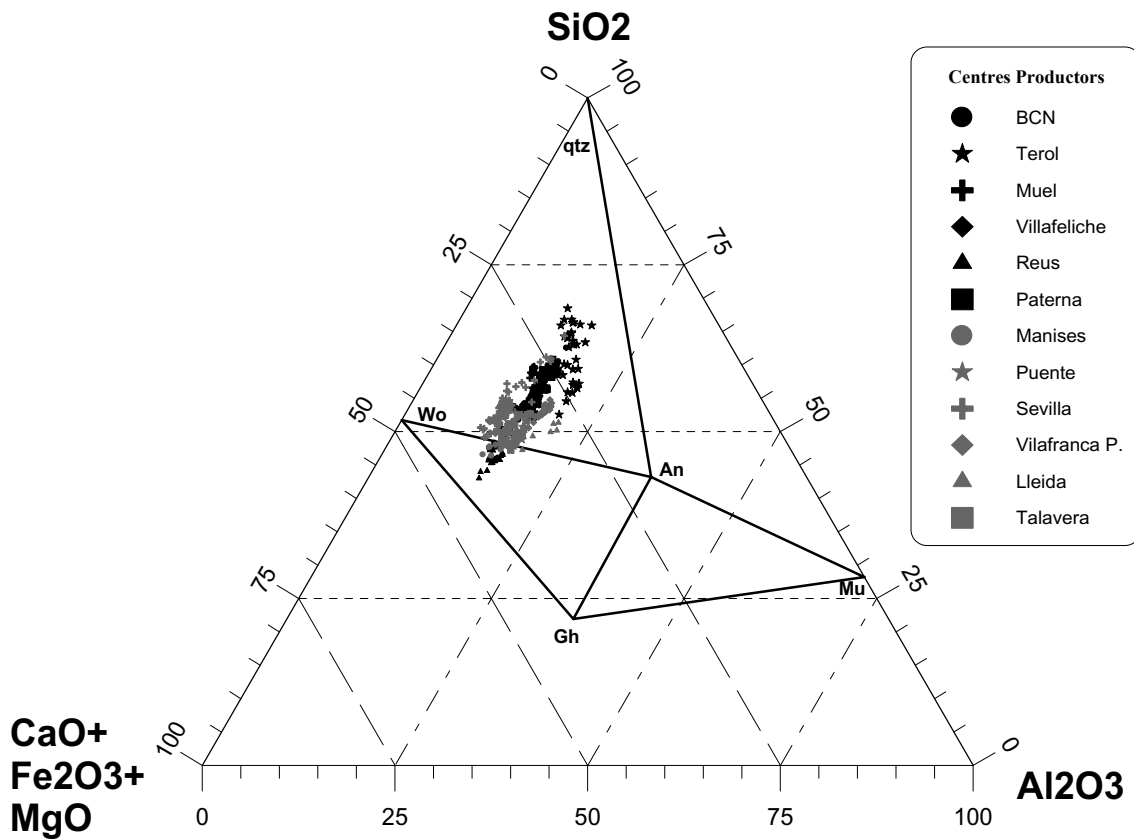


Figura 34. Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX dels principals centres productors de majòlica de la Península Ibèrica: Barcelona, Terol, Muel, Villafeliche, Reus, Paterna, Manises, Puente del Arzobispo, Sevilla, Vilafranca del Penedès, Lleida i Talavera de la Reina. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.