

**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**

## **9 Resultats dels centres productors peninsulars. Una visió específica**



## **9.1 El centre productor de Barcelona**

Noranta-nou individus han estat caracteritzats químicament i mineralògicament mitjançant FRX i DRX. Vuit d'aquests procedeixen de les voltes de l'antic Hospital de la Santa Creu (segle XVII), 15 de l'església de Santa Maria del Pi (segle XIV) i 27 de l'abocador dels forns de les Drassanes (segle XVII) (Taula 10). A més a més, tots els individus procedents de Mataró pertanyen al grup químic de les Drassanes, menys un que pertany al de Reus. Igualment, tots els individus procedents suposadament de Girona concorden amb els grups químics identificats a Barcelona (BCN-PI i BCN-DR). Segons els resultats i les diferents decoracions, es va seleccionar un grup d'individus que va ésser estudiat mitjançant MER.

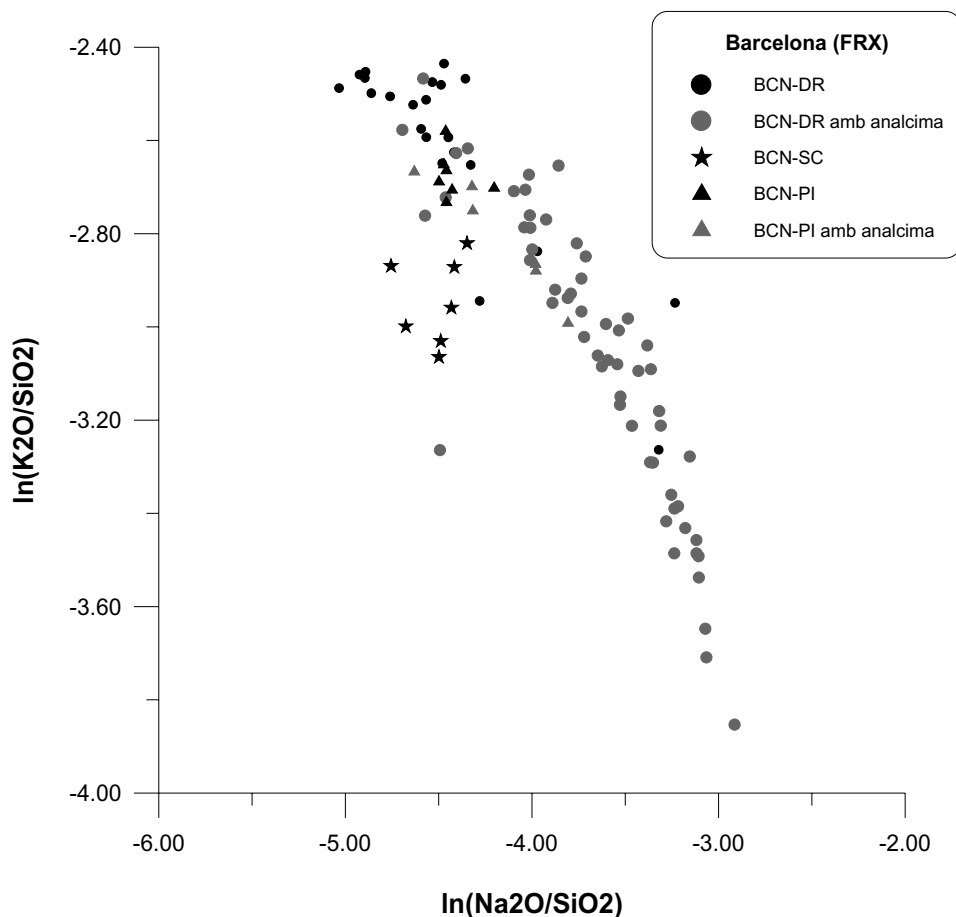
### **9.1.1 Caracterització química**

En el tractament estadístic, les dades obtingudes de la caracterització per FRX dels 99 Ic classificats com de Barcelona van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  and  $\text{Cr}$ , emprant el  $\text{SiO}_2$  com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 1.76, la qual es pot considerar com a relativament alta per a una agrupació monogènica (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Cu}$  ( $vt/\tau_i < 0.5$ ) (Taula 11). No obstant, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que major variació introdueixen a les dades, contràriament obtenim una variació total de només 0.29 (Taula 12), essent aquesta molt més inferior i clarament relacionada amb un origen geològicament i, possiblement, també tecnològicament semblant. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és el  $\text{SiO}_2$  ( $vt/\tau_i = 0.96$ ), aportant així només un 4% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el  $\text{SiO}_2$  s'ha escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons.

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 centroides realitzat amb el programa S-plus2000 (MathSoft 1999). No s'han tingut en compte el  $\text{Na}_2\text{O}$  i el  $\text{K}_2\text{O}$ , 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 dels individus analitzats (Figura 35), 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).

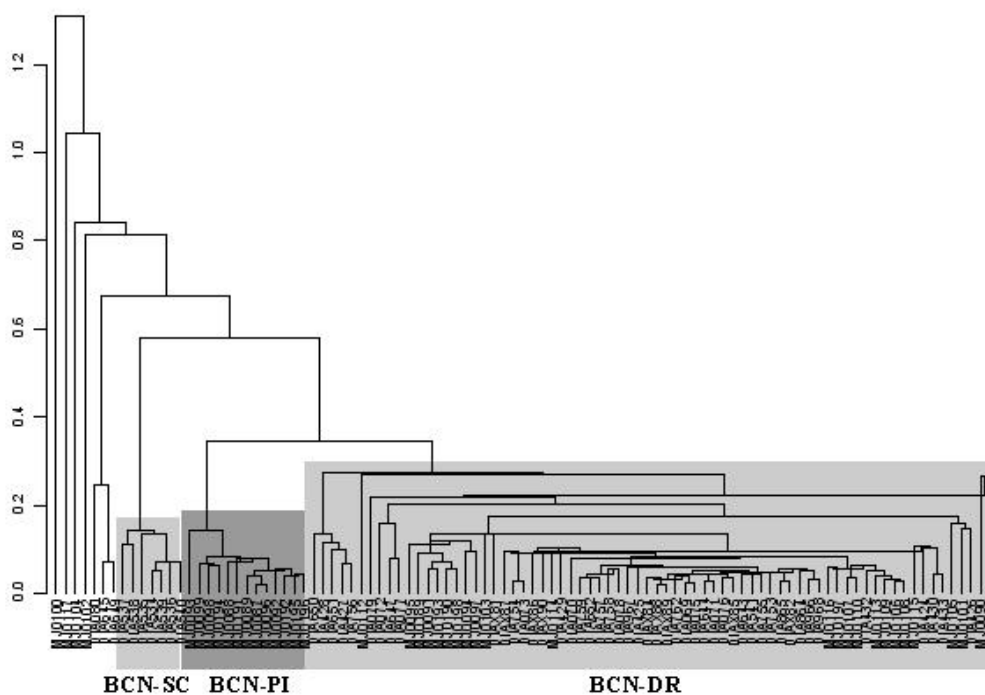


**Figura 35.** Diagrama bivariant amb els valors per FRX del  $\ln(Na_2O/SiO_2)$  a les abscisses i del  $\ln(K_2O/SiO_2)$  a les ordenades dels 99 Ic analitzats de centre productor de Barcelona. BCN-DR (Barcelona Drassanes); BCN-SC (Barcelona Hospital de la Santa Creu); BCN-PI (Barcelona Santa Maria del Pi).

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada en tres grups: BCN-SC, BCN-PI i BCN-DR, a més d'un grup de 7 individus que no s'ajunten a cap grup (Figura 36). Les diferències químiques entre els tres grups principals són degudes sobretot als seus continguts diferenciats en CaO. Tot i aquesta estructura, la composició química de tots els individus presenta una gran homogeneïtat. Això pot estar relacionat amb el paper que jugaven els gremis. Segons els documents legals i comercials, els ceramistes barcelonins des d'època Medieval fins a l'època Contemporània es trobaven organitzats en gremis d'oficis, els quals proporcionaven als seus agremiats els materials

necessaris per tal de preparar la pasta que s'empraria en la fabricació de les majòliques, tot i que això no exclou que cada taller o grup de tallers empressin la seva pròpia recepta sobre la base d'argila proporcionada segons la seva pròpia tradició. En aquest cas, els ceramistes dels tallers o grups de tallers representats pels grups de referència de BCN-SC, BCN-PI i BCN-DR podrien haver afegit diferents quantitats de calcita o d'altres productes que derivessin en un augment de CaO durant el procés de manipulació de la pasta, convertint-se així el CaO en un dels elements més discriminants per a aquestes produccions (Taula 13).

Centrant la nostra atenció en les agrupacions identificades, la més gran és la del grup BCN-DR, formada per 72 individus. D'aquests, 24 individus procedeixen de l'abocador de les Drassanes mateix i 1 de l'antic Hospital de la Santa Creu, essent tots ells decorats en reflex metàl·lic i datats del segle XVII. A més a més, 6 individus són de l'excavació de l'església de Santa Maria del Pi, amb una cronologia del segle XIV. D'aquests, 1 individu té una decoració basada en motius blaus, mentre que els 5 restants són verd i negres. Pel que respecta al centre receptor de Mataró, 36 individus datats en el segle XVII pertanyen al grup de BCN-DR, mentre que 3 romanen de moment com a no assignades a cap grup. Respecte a les decoracions, 13 individus sobre 36 són blaus, mentre que 23 ho són de reflex metàl·lic. Finalment, les decoracions de 5 individus del segle XIV classificats arqueològicament com de Girona són verdes i negres. Aquests darrers individus pertanyen químicament a la URCP de BCN-DR. En el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament es poden distingir 7 individus a l'esquerra del mateix, els quals sembla que podrien pertànyer al grup de BCN-DR, tot i que presenten petites diferències químiques. En aquest sentit, es destaca l'individu MJ0104, el qual presenta uns alts continguts en Ba (1008 ppm) que doblen els valors mitjans de la resta d'individus (Taula 13). Aquest fet pot tractar-se, amb certa seguretat, d'una contaminació, possiblement durant el procés d'enterrament de la ceràmica.



**Figura 36.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX de 99 Ic procedents del centre productor de Barcelona i utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO, MgO, CaO,  $\text{TiO}_2$ , Ba, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $\text{SiO}_2$  com a divisor. BCN-DR (Barcelona Drassanes); BCN-PI (Barcelona Sta. Maria del Pi); BCN-SC (Barcelona Hospital de la Sta. Creu).

El grup de BNC-PI agrupa 8 individus procedents de Santa Maria del Pi, i els 5 restants d'aquest grup procedeixen de Girona. Cal afegir que el conjunt total d'individus datats en el segle XIV presenta decoracions en verd i negre. Les diferències principals entre el grup BCN-DR i el BCN-PI radiquen en una fase sorrenca més alta, per tant uns valors més elevats en  $\text{SiO}_2$  i Zr, així com un CaO més baix per aquesta darrera agrupació.

Finalment, el grup de BCN-SC es troba compost per 7 individus procedents del mateix Hospital de la Santa Creu. Aquests individus són tots de reflex metàl·lic i datats en el segle XVII.

Pel que respecta als resultats químics obtinguts de la caracterització mitjançant AAN sobre 27 individus seleccionats de Barcelona, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, s'evidencia una alta concordança amb els resultats de FRX, tot i les diferències d'elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons seguint el procediment exposat anteriorment a partir de la següent subcomposició: As, La, Lu, Nd, Sm, U, Yb,

Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el Th com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

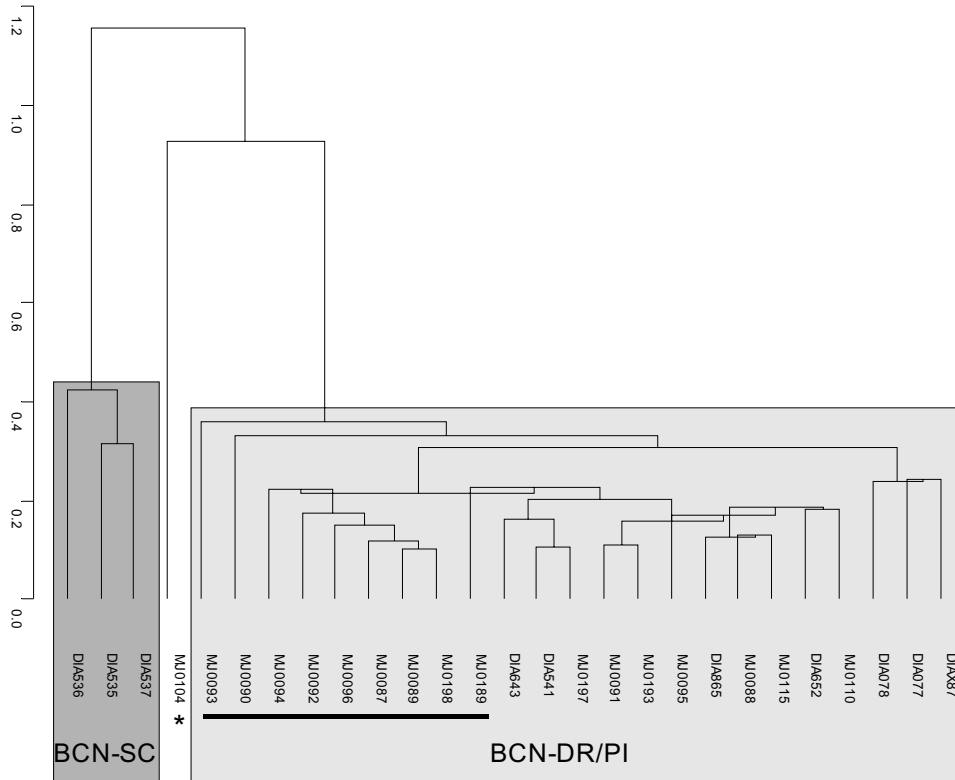
La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional sobre els 27 Ic de Barcelona caracteritzats per AAN és de 1.186147, valor que es pot considerar massa alt com per a tractar-se d'una agrupació monogènica. No obstant, els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot As, Rb, Sb, K, Na, Sr, Cs, Ba i Ca ( $vt/\tau_i < 0.5$ ) (Taula 14). En realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que major variació introdueixen a les dades, As, Rb, Sb, K, Na, Sr, obtenim una variació total de només 0.35 (Taula 15), essent aquesta gairebé una quarta part de l'anterior i clarament relacionada amb un origen geològicament i, possiblement, també tecnològicament semblant. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és el Th ( $vt/\tau_i = 0.97$ ), aportant així menys del 4% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el Th és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

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). No s'han tingut en compte el 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 dels individus analitzats, comporta la pèrdua de K i Rb, i la subsegüent cristal·lització d'analcima, amb un enriquiment de Na. Aquest fet provoca que els valors originaris d'aquests elements en les ceràmiques estudiades no puguin ésser degudament quantificats ni corregits (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada en 2 grups: BCN-SC i la fusió dels grups BCN-PI i BCN-DR identificats per FRX, a més d'un individu (MJ0104) ubicat entre aquestes dues agrupacions (Figura 37). Les principals diferències químiques entre els dos grups principals existents són degudes sobretot als valors més elevats de Ca i més baixos de Cs dels 3 Ic que formen el grup BCN-SC. D'altra banda, la composició química de tots els individus que formen el grup BCN-DR/PI presenta una gran homogeneïtat, demostrada especialment per les seves fusions



realitzades una distància ultramètrica relativament baixa ( $<0.4$ ). Tal i com ja s'ha apuntat, l'individu MJ0104 es distancia de la resta d'individus del grup BCN-DR/PI degut al seu contingut aberrant de Ba (1059 ppm), igualment com succeïa amb la caracterització per FRX. Aquest valor, el qual duplica la mitjana del Ba per a la resta del grup (506 ppm) (Taula 16), deu estar directament relacionat amb una possible contaminació de Ba, segurament durant l'etapa d'enterrament de la ceràmica. En un altre sentit, els 3 Ic (DIA077, DIA078 i DIA087) ubicats a la dreta del dendrograma, els quals es fusionen a una alçada superior amb la resta d'individus que formen l'agrupació BCN-DR/PI, presenten uns continguts en Zn lleugerament per sobre de la resta d'individus que formen el grup (Taula 16), tot i que s'han de considerar com a pertanyents a aquest. La gran homogeneïtat química existent entre els individus de l'agrupació BCN-DR/Pi pot estar relacionada amb el paper que jugaven els gremis en els processos productius medievals i post-medievals, tal i com ja s'ha comentat anteriorment. En aquest sentit, es podria confirmar com a plausible el fet que les tres grans agrupacions identificades en la caracterització de materials barcelonins van emprar unes matèries primeres molt similars o iguals, així com una manipulació a l'hora de preparar la pasta per a la ceràmica molt semblant. Les mateixes diferències observades per FRX entre les agrupacions BCN-DR i BCN-PI no es donen amb l'AAN, ja que el  $\text{SiO}_2$  no es determina, a més que el CaO presenta una dispersió molt alta com a conseqüència d'una baixa precisió del mètode per a l'anàlisi d'aquest element. No obstant, sí que hi ha una petita diferència observable a la Figura 37, en la qual s'aprecien dues subagrupacions en el sí del grup BCN-DR/PI. Aquestes, diferenciades sobretot pels valors més alts en Zr del subgrup d'Ic situats a l'esquerra del grup, podrien arribar a confirmar una possible discriminació entre els Ic que formen el grup de BCN-PI i els de BCN-DR caracteritzats prèviament per FRX. No obstant, tot i la diferència en Zr, fet que podria posar de relleu una fase sorrenca més alta per a aquests individus, no ens és possible confirmar aquest darrer extrem degut a l'escassetat de ceràmiques analitzades corresponent a ambdós grups. Aquest fet fa impossible aplicar un anàlisi de la probabilitat de pertinença a un grup calculada a partir de la distància de Mahalanobis dels centroides de cada grup. Un estudi més ampli de les produccions de Barcelona podria arribar a respondre a aquestes qüestions, així com possiblement determinar altres produccions en el sí de la ciutat.



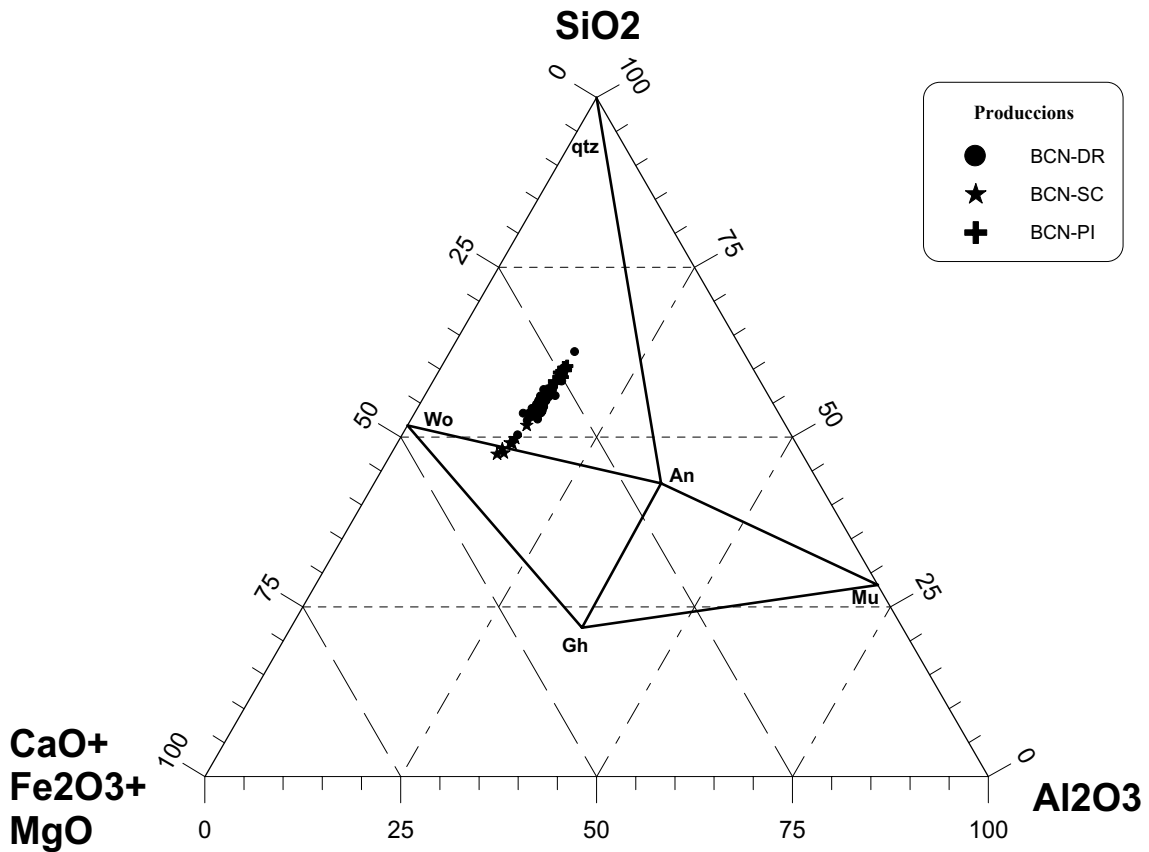
**Figura 37.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament utilitzant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició As, La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el Th com a divisor. Els Ic subratllats representen els individus del grup BCN-PI. \* Ic MJ0104 amb contingut aberrant de Ba.

A la vista d'aquests resultats, sembla raonable pensar que les tres produccions identificades van emprar els mateixos materials per a la preparació de les seves pastes. La composició força homogènia per aquesta període, així com l'alt nombre de ceramistes involucrats en la producció de majòlica, tal com indiquen les fonts documentals, està en total acord amb el rol que juguen els gremis en la distribució dels materials, com ja està explicat en la documentació històrica. (Cerdà 2001).

### 9.1.2 Caracterització mineralògica

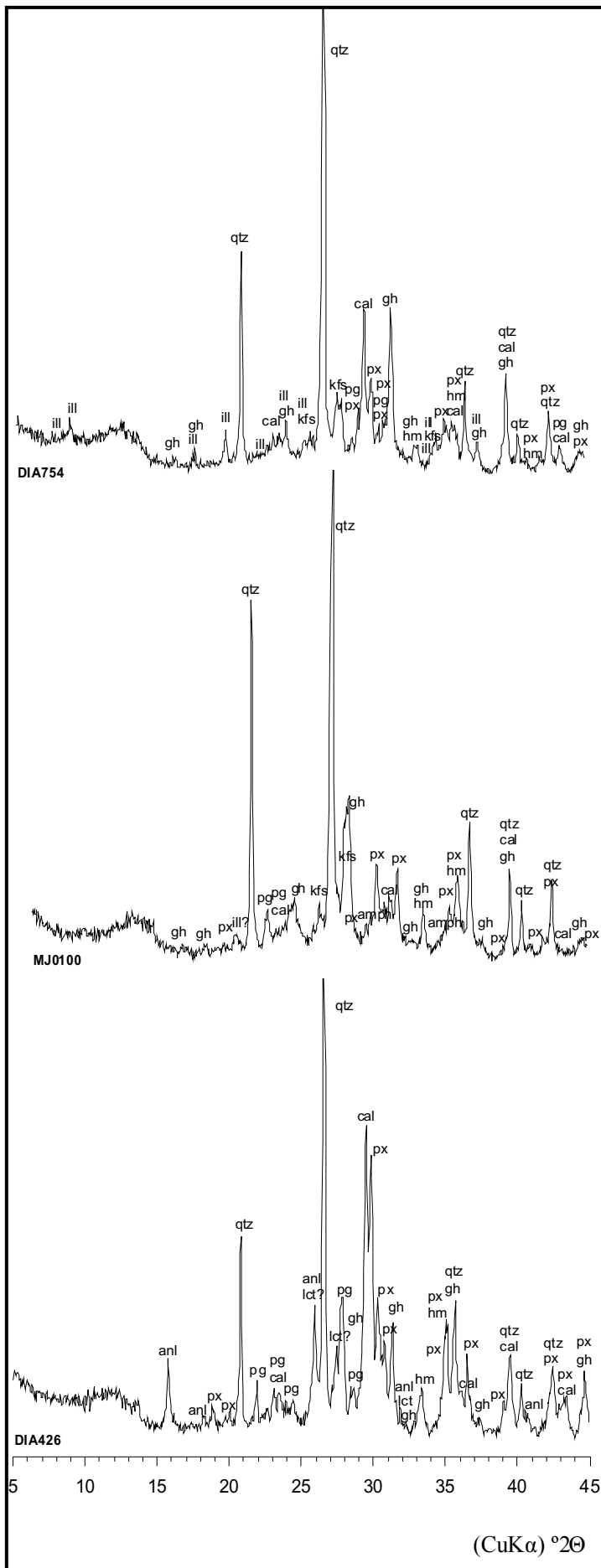
Tecnològicament, tots els individus de Barcelona considerats en aquest treball són calcaris i exhibeixen una gran homogeneïtat química, tot i que es poden diferenciar els grups de BCN-DR, BCN-PI i BCN-SC. Aquests alts continguts en CaO, com a resultat probablement de l'abundància de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), són molt importants per tal d'aconseguir el desitjat color rosat o cremós de la matriu ceràmica (Molera *et al.* 1998b). La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Barcelona 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 38). En aquest diagrama triangular es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita, excepte un que es troba ubicat en el triangle quars-anortita-mullita.

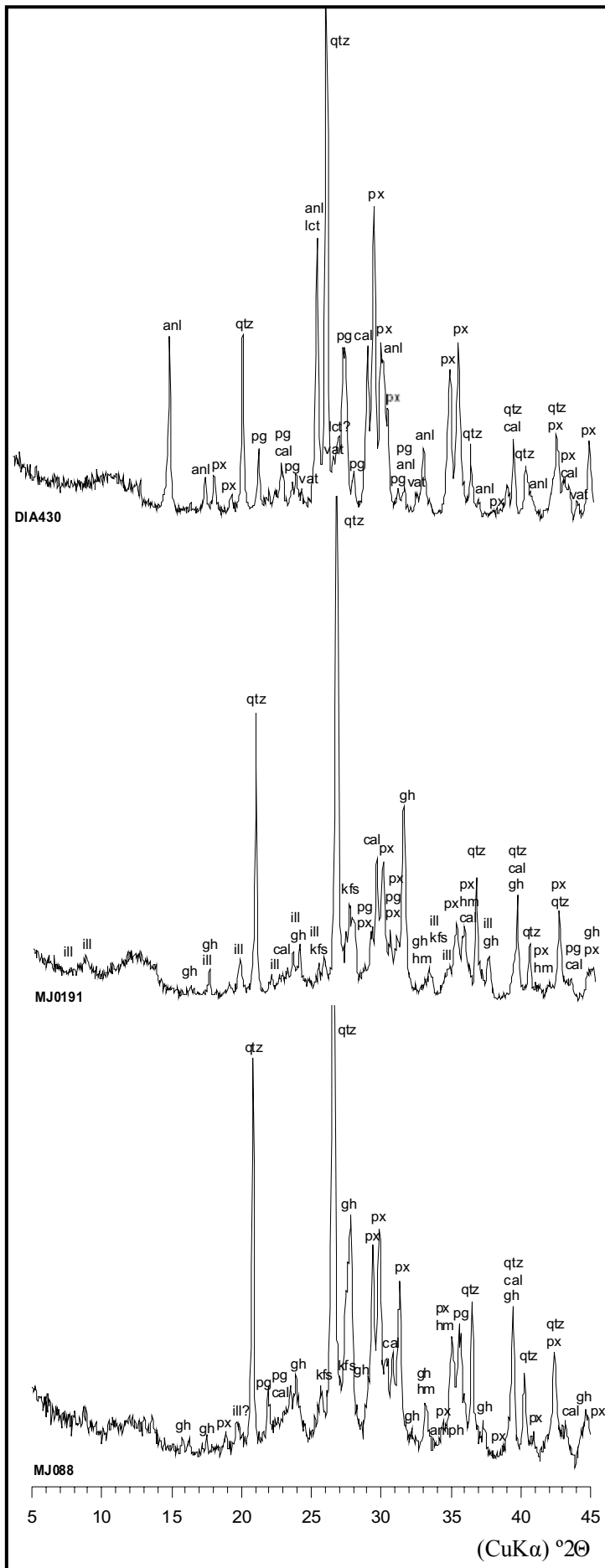


**Figura 38.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Barcelona agrupats segons el grup químic establert: BCN-DR (Barcelona Drassanes); BCN-SC (Barcelona Santa Creu) i BCN-PI (Barcelona Santa Maria del Pi). An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

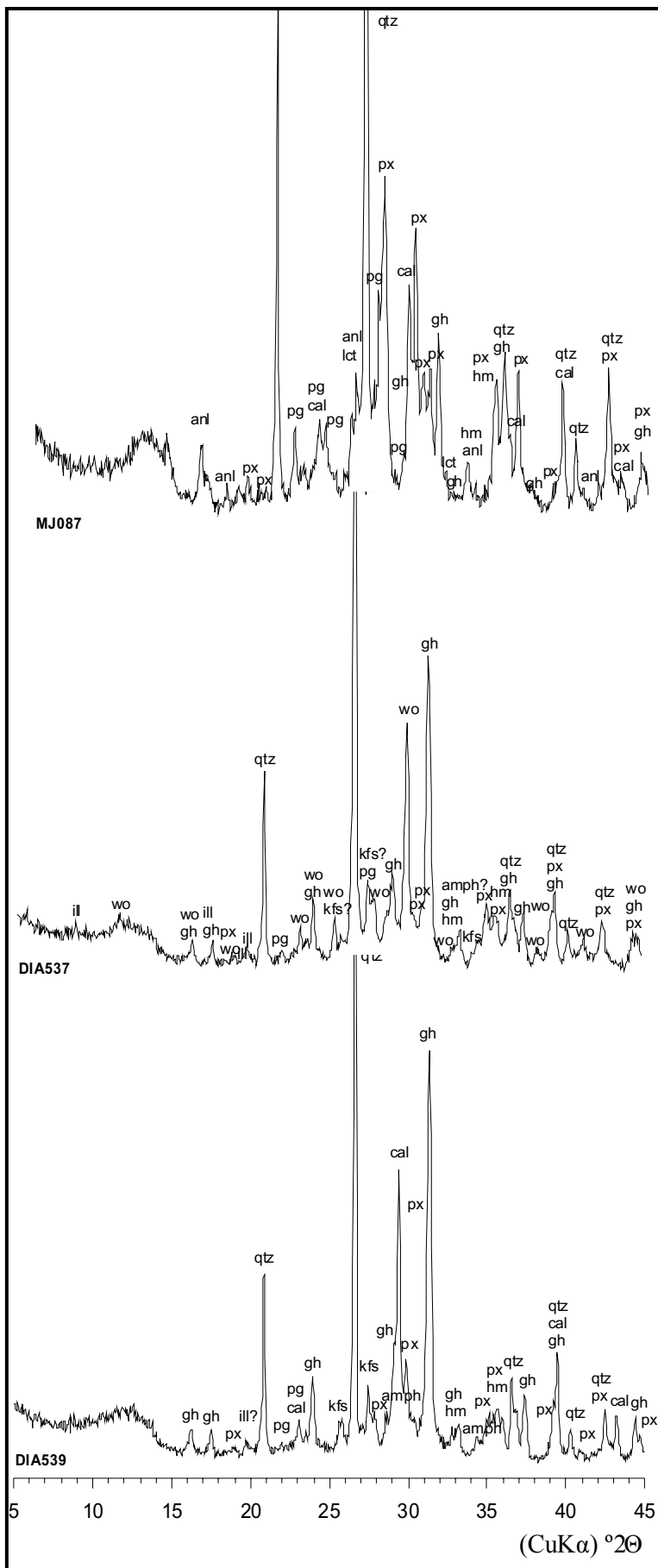
L'estudi dels difractogrames de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Barcelona permet realitzar una separació inicial en quatre fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades i d'acord amb els tres grups químics establerts per provenença, BCN-DR, BCN-SC i BCN-SC. Aquestes fàbriques es corresponen amb diferències tecnològiques relacionades amb diferents temperatures de cocció per a cada fàbrica (Taules 17, 18 i 19).



**Figura 39.** Superior: difractograma de l'Íc DIA754, representant la fàbrica F1a. Centre: difractograma de l'Íc MJ0100, representant la fàbrica F1b; Inferior: difractograma de l'Íc DIA426 representant la fàbrica F1b-anl. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; wo: wollastonita; vat: vaterita; px: piroxè; hm: hematites; anl: anacima.



**Figura 40.** Superior difractograma de l'Ic DIA430 representant la fàbrica F1b-anl. Centre: difractograma de l'Ic MJ0191, representant la fàbrica F2a. Inferior: Difractograma de l'Ic MJ088 representant la fàbrica F2b; ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; wo: wollastonita; vat: vaterita; px: piroxè; hm: hematites; anl: anacima.



L'avaluació de les fases minerals permet establir la temperatura de cocció equivalent (TCE), la qual correspondrà a la temperatura més alta aconseguida durant el procés de cocció, el qual podia constar d'una o més coccions. L'estudi dels difractograms dels individus dels grups químicament establerts (BCN-DR, BCN-SC I BCN-PI) mostra que la TCE per a les majòliques es troba normalment en el rang dels 1000-1050°C.

La fàbrica F1a, representada pel difractograma de l'Ic DIA754 (Figura 39, dalt), presenta una associació de fases cristal·lines de fil·losilicats, o minerals d'argila, del grup de les il·lites-moscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè i gehlenita. Aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè, probables fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C, mentre que la presència encara de les il·lites-moscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950-1000°C.

La fàbrica F1b, juntament amb la seva variant amb analcima (F1b-anl) presenta diferències amb la fàbrica F1a i F2a, les quals poden ésser observades en el difractograma de l'individu MJ0100 i DIA426 (Figura 39 centre i inferior respectivament). Entre aquestes, s'observa la total descomposició de les il·lites-muscovites, mentre s'evidencia el desenvolupament de fases de cocció, com els piroxens i gehlenita, així com la cristal·lització de plagiòclasi, probablement anortita. A més, un nombre important d'individus, agrupats en la variant Fb-anl, presenten també analcima com a fase secundària, la qual està relacionada amb els alts continguts de Na<sub>2</sub>O i els més baixos de K<sub>2</sub>O detectats a les seves composicions químiques, tal i com prèviament s'ha discutit. Igualment s'ha de destacar la presència de leucita, feldspatoide potàssic, la cristal·lització del qual no permet observar adequadament si tot el feldspat potàssic inicial s'ha descompost o no. La cristal·lització de la leucita, amb la presència encara de gehlenita, permet estimar una TCE entre 1000 - 1050°C.

La fàbrica F1c, representada pel Ic DIA430 (Figura 40 superior), tot i presentar grans paral·lelismes amb la F1b-anl, mostra com la gehlenita ha estat totalment descomposta. A més a més, tots els Ic que componen aquesta fàbrica presenten analcima secundària en el seus difractograms, la qual es mostra molt intensament, fet relacionat amb l'existència d'una fase vítria important i la concurrència de processos d'alteració en les ceràmiques calcàries, tal i com ja s'ha comentat anteriorment. Tot plegat, es pot estimar una TCE al voltant dels 1050°C. A més a més, l'Ic DIA430 presenta en el seu

diffractograma vaterita, un carbonat de calci no gaire comú. La precipitació d'aquest carbonat es troba sovint relacionada bioquímicament amb l'orina. Aquest fet, i només com a pura hipòtesi difícilment comprobable, tot i que el fragment de ceràmica estudiada sembla correspondre a una escudella podria relacionar-se amb una possible funció o reutilització de la peça en una mena d'orinal o bací, tot i que no es poden descartar altres hipòtesis relacionades amb el medi de deposició.

La fàbrica F2a, del grup BCN-PI, presenta les mateixes fases cristal·lines observades en la fàbrica F1a i es troba representada per l'individu MJ0191 (Figura 40 centre). D'igual manera, la fàbrica F2b s'assimila perfectament amb la fàbrica F1b, trobant-se representada per l'Ic MJ0088 (Figura 40 inferior), així com la fàbrica F2b-anl ho fa amb la fàbrica F1b-anl del grup BCN-DR i representada per l'Ic MJ0087 (Figura 41 superior).

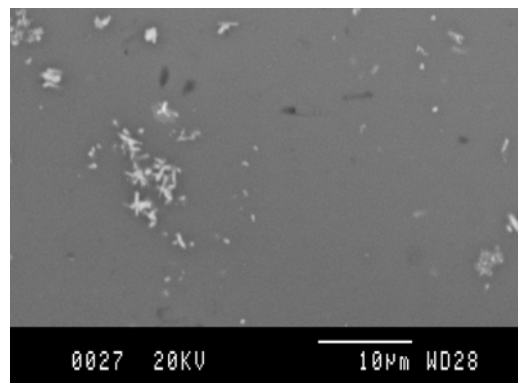
La fàbrica F3a, representada per l'Ic DIA537 (Figura 41 centre), presenta una total descomposició de la calcita juntament amb la presència de wollastonita. La TCE es pot estimar en el rang de 950-1000°C, mentre que possiblement la cristal·lització de la wollastonita es pugui posar en relació amb una durada més llarga de la cocció que permetria la total reacció del CaO produït per la descomposició de la calcita (Buxeda i Cau 1995). Cal afegir que aquesta fàbrica només es troba representada per dos individus del grup de BCN-SC. D'altra banda, a la fàbrica F3b, representada per l'Ic DIA539 (Figura 41 inferior), s'observa la total descomposició de les il·lites-muscovites, mentre s'evidencia el desenvolupament de fases de cocció, com els piroxens i gehlenita, així com la cristal·lització de plagiòclasi, probablement anortita. Aquesta associació de fases permet estimar una TCE al voltant dels 1000°C.

### ***9.1.3 Caracterització dels vidrats***

L'estudi dels vidrats i decoracions de les majòliques de Barcelona s'ha dut a terme sobre 6 individus, 4 dels quals presentaven decoració de reflex metàl·lic i 2 decoracions blava i groga. L'anàlisi dels vidrats mitjançant MER-ER-DEX permet determinar que els seus gruixos varien aproximadament entre 100 i 200/250 µm. És també evident que els vidrats estan bàsicament compostos per silici, plom i, en menor mesura, potassi, tal i com es pot desprendre's de l'estudi de les microanàlisis realitzades sobre el vidrat sense decoració (Taula 20). En alguns casos també s'aprecia la presència d'alumini i calci, probablement difosos de la matriu argilosa durant la cocció. Igualment s'han identificat partícules d'òxid d'estany (SnO<sub>2</sub>) disperses en el vidrat, com a



inclusions amb una mida màxima de fins a 2  $\mu\text{m}$  (Figura 42). Aquestes partícules, conjuntament amb bombolles ja siguin intencionals o accidentals i inclusions de quars i feldspats alcalins, són les responsables de l'opacitat dels vidrats. Aquest efecte es deu a la dispersió de la llum incident causada per aquestes partícules, proporcionant un color blanc opac al vidrat (Mason i Tite 1997b, Molera *et al.* 1997e). L'aplicació del vidrat sobre el cos ceràmic podria donar-se abans de la cocció, quan el cos ceràmic es trobaria en l'estat conegut com de duresa de cuir, o bé després d'una primera cocció de la peça ceràmica, en la qual aquesta ceràmica rebria el nom de bescuitada. La utilització d'aquesta última pràctica evitaria alguns problemes al vidrat, com són la formació excessiva de bombolles degut a la formació de gas durant la cocció, així com d'altres dificultats relacionades amb encongiments i porositats.

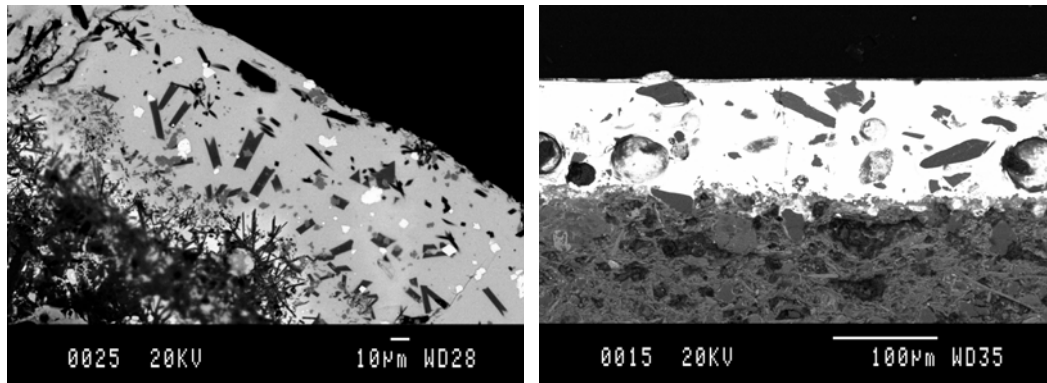


**Figura 42.** Microfotografia realitzada per MER-ES de l'IC DIA643, en la que es poden apreciar en gris clar els cristalls d'òxid d'estany ( $\text{SnO}_2$ ) dispersos en el vidrat.

En el cas de Barcelona, entre les ceràmiques amb decoració blava i blava i groga, s'han observat diferències en les coccions emprades per a obtenir la coberta vidrada fins i tot en el mateix grup de referència (BCN-DR). En el primer cas, l'individu DIA643 mostra una forta interacció entre el vidrat i el cos ceràmic, produint-se així un fort desenvolupament de cristalls en la interfase entre el vidrat i la matriu ceràmica. D'aquesta manera aquest procés resulta en una gruixuda àrea de contacte entre el vidrat i la matriu, al voltant dels 80  $\mu\text{m}$  (Figura 43 esquerra). Per contra, en el doble procés de cocció, com és el cas de l'individu DIAX87, es dona una interacció força baixa entre la matriu i el vidrat, amb un creixement reduït de cristalls a la interfase. Conseqüentment, aquesta interfase entre el vidrat i la matriu es força prima, de no més de 20-30  $\mu\text{m}$ . Aquest evidencia clarament que aquesta peça havia estat bescuitada prèviament a l'aplicació del vidrat (Molera *et al.* 1997e) (Figure 43 dreta). La identificació d'aquests

dos processos de cocció diferenciats per al mateix grup podria evidenciar que ens trobem davant de diferents tallers que treballaven amb diferents tradicions de fabricació dins del mateix centre productor, en aquest cas la ciutat de Barcelona. És interessant de ressaltar que totes les majòliques decorades amb reflex metàl·lic que han estat estudiades en aquest treball presenten un procés de bescuitat previ a l'aplicació del vidrat, d'acord amb d'altres autors (Molera *et al.* 2001b, Lazic *et al.* 2003).

Les dades obtingudes mitjançant MER ens permeten observar que els pigments responsables de les decoracions emprades a Barcelona eren sempre aplicats a sobre del vidrat en cru, indiferentment del color de què es tractava. La identificació del cobalt en les microanàlisis de la decoració blava (Taula 20) permet assegurar l'ús d'aquest element com a pigment, mentre que el groc correspondria a l'antimoniat de plom, conegut a l'antiguitat com a "Groc de Nàpols" (Taula 20). Pel que respecta a la decoració de reflex metàl·lic, les observacions mitjançant MER-ER-DEX revelen que els pigments emprats eren sempre aplicats després d'una segona cocció, tal i com es pot apreciar pel poc desenvolupament cristal·lí a la interfase entre el vidrat i la matriu ceràmica. La decoració a reflex metàl·lic, tal i com ha quedat exposat per diversos autors, s'aplicaria en una tercera cocció en condicions reductores (Malins i Tonge 1999, Padeletti i Fermo 2003a). En aquest sentit, la decoració de reflex metàl·lic formaria d'aquesta manera, i segons diversos autors (Pérez-Arantegui *et al.* 2001, Galli *et al.* 2004), una capa diferenciada molt prima, al voltant de 0.1 – 2 µm, ubicada a la part més externa del vidrat. Malauradament, aquest extrem no ha pogut ésser determinat amb seguretat en les majòliques analitzades mitjançant la MER. D'altra banda, generalment aquesta decoració pot ésser considerada com basada en òxids de coure amb l'addició, sovint, d'òxid de plata juntament amb ferro o argiles, tal i com ha estat documentada en les microanàlisis realitzades (Taula 20), fet que concorda amb els estudis realitzats per altres autors (Padeletti i Fermo 2003a, Pradell *et al.* 2005, Roqué *et al.* 2006).



**Figura 43.** Microfotografia realitzada per MER-ES. Esquerra: Ic DIA643 del grup BCN-DR mostrant una gran interacció a la interfase entre vidrat i matriu ceràmica, amb un gran desenvolupament de cristalls. Dreta: Ic DIA87 del grup BCN-DR mostrant una baixa interacció a la interfase amb un desenvolupament de cristalls baix.

#### 9.1.4 Conclusions

La caracterització arqueomètrica de la majòlica de Barcelona ha permès identificar tres grups químicament diferenciats corresponents a tres diferents produccions relacionades amb la ciutat de Barcelona. Així mateix, tots els individus procedents de Mataró, a excepció de l'individu DIA074 que, com es veurà posteriorment, s'assigna a Reus, mostrarien un origen barceloní. Similarment, totes les ceràmiques procedents de Girona han estat finalment atribuïdes a les produccions de BCN-DR i BCN-PI, amb cap evidència d'una producció local fins ara. A més a més, i segons els resultats químics, les produccions de BCN-DR i BCN-PI estarien produint majòlica des del segle XIV, centrats sobretot en les majòliques decorades en verd i negre. En el segle XVII, la producció de BCN-DR continuaria fabricant majòliques decorades en reflex metàl·lic i blaves, mentre que la producció de BCN-SC fabricaria principalment reflex metàl·lic, tot i que no exclusivament, com s'apreciarà pels resultats sobre els centres consumidors de Gran Canària (veure capítol X).

A partir de la MER, s'ha pogut determinar diferències tecnològiques en la fabricació dels vidrats, ja que es van fer servir dos processos de cocció diferents, monococció i bescuitat, per part dels ceramistes de fins i tot el mateix centre productor per tal de fabricar majòlica decorada en blau i blau i groga. Mentrestant, la majòlica amb decoració de reflex metàl·lic va ésser fabricada emprant ceràmiques prèviament bescuitades per part de tots els ceramistes. Aquests processos diferenciats de cocció donaven com a resultat diferents gruixos de les interfases dels vidrats.

Quan es treballa amb produccions pre-industrials de ceràmiques vidrades d'estany i plom medievals i renaixentistes s'hauria de considerar que la majoria de les matèries primeres necessàries eren proporcionades pels gremis ceramistes. En aquest sentit s'ha provat que les composicions dels tres grups identificats són molt homogènies. D'aquesta manera, un grup químic pot donar-se per a diversos tallers només amb petites diferències químiques. Per aquesta raó, la diversitat de producció entre els tallers donats en un centre de producció podria determinar-se només a partir de les seves diferències o similituds tecnològiques.

L'estudi tecnològic de les ceràmiques estudiades del centre productor de Barcelona ha permès d'una banda identificar les alteracions produïdes pels processos deposicionals. D'una altra banda, s'ha pogut establir una TCE al voltant de 1000°C per a tots els individus analitzats. Aquesta uniformitat en la TCE observada permet pensar en la utilització d'una tecnologia amb uns límits molt estrictes i un control molt precís del procés de cocció, així com amb un coneixement acurat de la complexa producció i maduració dels vidrats característics de les majòliques.

Cal comentar que les dades químiques per AAN publicades en un estudi anterior (Hughes i Vince 1986) no coincideixen clarament amb les presentades en aquest treball de cap dels tres grups principals identificats.

## **9.2 El centre productor de Reus**

Per a la caracterització del centre productor de la ciutat de Reus es va compondre una mostra amb 21 individus ceràmics procedents dels fons museístics i arqueològics d'aquesta ciutat i que es consideren de producció local proporcionats gràcies al Sr. Cerdà. D'aquesta manera es van preparar per a la seva caracterització 8 fragments de majòlica procedents del Raval Pallol, així com 4 del Raval Santa Anna, essent ambdós jaciments situats al barri dels escudellers de Reus i relacionats amb el forn dels Quatre Cantons. Els 9 individus restants procedeixen del dipòsit del Museu Comarcal Salvador Vilaseca. Aquests materials presenten una cronologia de finals del segle XVI i primer terç del segle XVII (Taula 21). Cal comentar que, tal i com havia quedat reflectit anteriorment, una de les ceràmiques procedents de Mataró presenta una alta concordança química amb el grup de Reus.

### **9.2.1 Caracterització química**

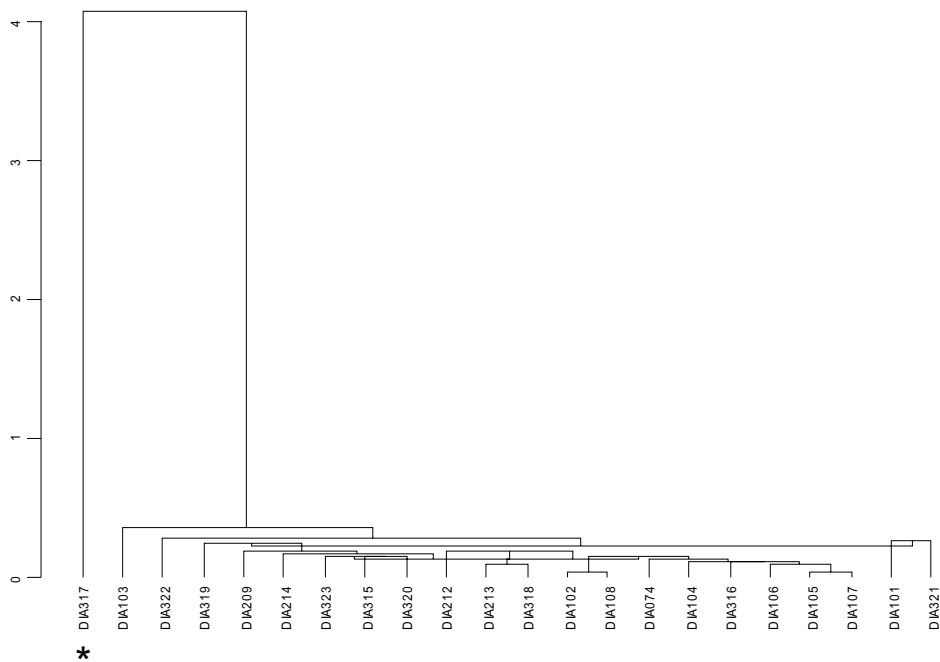
La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.64, la qual pot apuntar clarament cap a una agrupació monogènica (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot  $P_2O_5$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  i  $Cu$  ( $vt/\tau_i < 0.6$ ) (Taula 22). El Ba presenta una alta variabilitat deguda, no obstant, als alts continguts que exhibeix l'individu DIA317 (2317ppm), gairebé deu vegades més alts que la mitjana del grup. En aquest sentit, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que major variació introdueixen a les dades, obtenim una variació total de només 0.27 (Taula 23), essent aquesta molt més inferior i clarament relacionada amb un origen geològicament i, possiblement també, tecnològicament similar. A més a més, el valor de  $vt$  es veu sensiblement reduït a 0.10 en calcular una nova matriu de variació obviant l'individu DIA317 degut al seu contingut aberrant de Ba (Taula 24). D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és l' $Al_2O_3$  ( $vt/\tau_i = 0.94$ ). Conseqüentment, l' $Al_2O_3$  s'ha escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons.

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

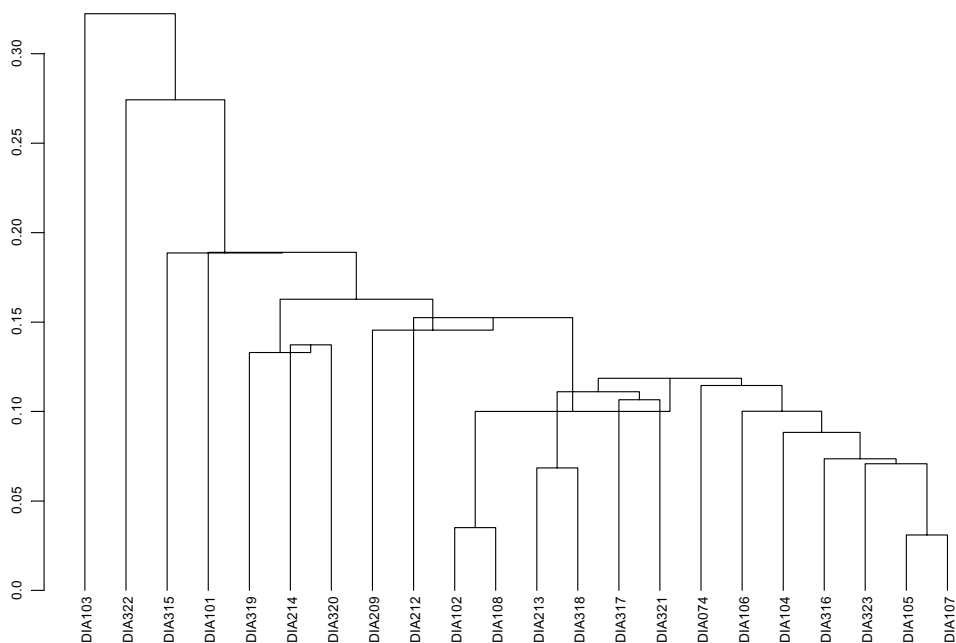
Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide realitzat amb el S-plus2000 (MathSoft 1999). No s'han tingut en compte el  $Na_2O$  i el  $K_2O$ , ja que aquests elements es veien afectats per un doble procés d'alteració i contaminació durant l'etapa d'enterrament de les ceràmiques. Aquest doble procés s'ha documentat en 7 dels individus analitzats.

L'estudi del dendrograma mostra una estructura única i compacte, la qual és formada per la majoria dels individus. Les fusions dels diferents individus en el dendrograma es realitzen a una distància ultramètrica relativament petita (Figura 44), el que suggereix una homogeneïtat química força gran, tal i com ja ha quedat palès per l'estudi de la matriu de variació composicional amb una  $vt$  de 0.27 (Taula 23), clar exemple d'un grup monogènic. Aquesta gran homogeneïtat entre els individus pot estar relacionada amb el paper que jugaven els gremis. En aquest sentit, i segons els documents legals i comercials, els ceramistes reusencs d'aquesta època es trobaven

organitzats en gremis, els quals proporcionarien als seus agremiats els materials necessaris per tal de preparar la pasta que s'empraria en la fabricació de les majòliques (Vilaseca 1964). Conseqüentment, i tal i com succeeix en altres centres productors de majòlica de la mateixa època, es dóna una gran homogeneïtat en les pastes, tot i tenir documentats diferents tallers i mestres escudellers (Vilaseca 1964, Ramón *et al.* 2003). Com ja s'ha apuntat, l'individu DIA317 presenta uns continguts aberrants de Ba en relació amb la resta del grup (Taula 25), com a resultat d'una contaminació, la qual, possiblement, s'hauria donat durant l'etapa d'enterrament del fragment ceràmic després de la seva amortització. Aquesta contaminació és la principal responsable de la diferenciació d'aquest individu de la resta del grup, formant clarament part d'aquest quan es mesura la seva distància sense tenir en compte la variable del Ba (Figura 45).



**Figura 44.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament utilitzant la Distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroides sobre les dades transformades en logaritmes de raons de la subcomposició: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a divisor. \* individu DIA317 amb valors aberrants de Ba (2629 ppm, en valor normalitzat).



**Figura 45.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament utilitzant la Distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide sobre les dades transformades en logaritmes de raons de la subcomposició: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a divisor.

Pel que respecta als resultats químics obtinguts de la caracterització química mitjançant l'AAN sobre 11 individus seleccionats de Reus, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, s'evidencia una alta concordança amb els resultats de FRX, tot i les diferències d'elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el Ce com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.695755, valor que es pot considerar com a alt per a tractar-se d'una agrupació monogènica. En aquest sentit, els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot As, Rb, Sb, K, Na, Sr, U, Cs, Ba i Zr ( $vt/\tau_i < 0.6$ ) (Taula 26). No

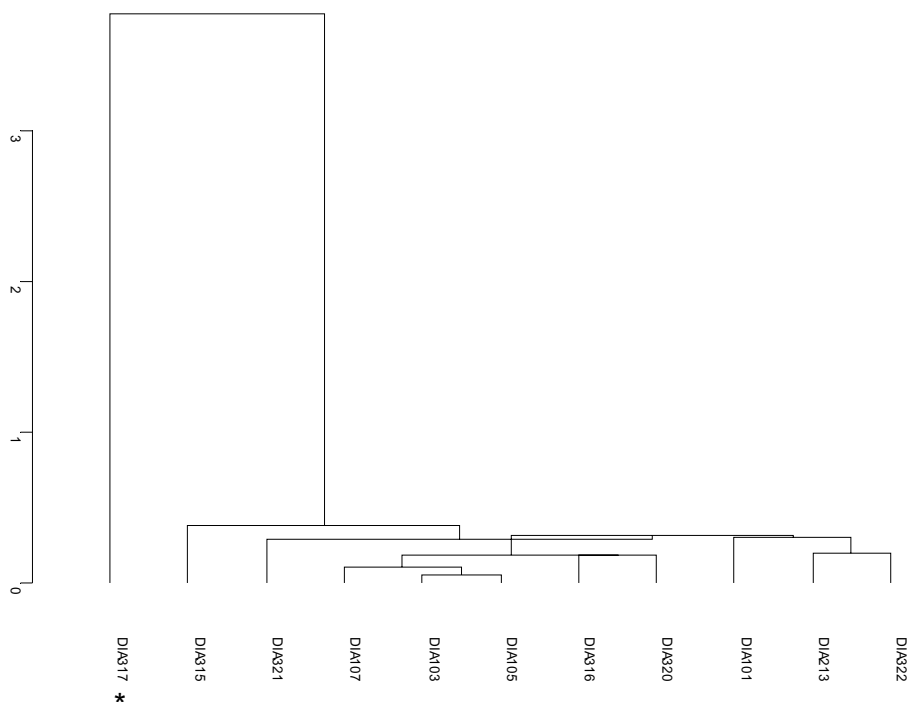
obstant, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que major variació introdueixen a les dades, As, Rb, Sb, K, Na, Sr, obtenim una variació total de 0.517777 (Taula 27). Cal esmentar que l'individu DIA317 presenta uns continguts de Ba, tal i com es va poder apreciar per FRX, anormalment alts (2886 ppm) (Taula 28), fet que suggereix una possible contaminació de Ba per aquest Ic. D'aquesta manera, en calcular una nova matriu de variació composicional sense tenir en compte aquest Ic possiblement contaminat, es pot apreciar que la major part de la variació que exhibia el Ba era deguda al valor aberrant de l'Ic DIA317, passant d'una  $vt/\tau_i$  de 0.06 a una altra superior ( $vt/\tau_i$  0.38) (Taula 28). Així mateix, es pot demostrar que el valor anormal de Ba de l'Ic DIA317 era un dels majors responsable de la variabilitat total del conjunt de les dades, ja que aquesta darrera matriu de variació composicional mostra una  $vt$  només de 0.211280, essent aquesta gairebé una tercera part de la primera calculada i clarament relacionada amb un origen geològicament i, possiblement, també tecnològicament semblant. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és el Ce ( $vt/\tau_i = 0.9963$ ), aportant així menys del 1% de la seva variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el Ce és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

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). No s'han tingut en compte el 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 amb cristal·lització d'analcima (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada en 1 grup homogeni, tal i com succeïa amb les dades de FRX, a més d'un individu (DIA317) que quedava ubicat marginalment a l'esquerra del dendrograma (Figura 46). Aquest Ic deu la seva diferenciació com a resultat, tal i com ja s'ha exposat, d'un valor diferencialment alt de Ba (2886 ppm) (Taula 29). Pel que respecta a les petites diferències observables entre els Ic del centre del grup i els 3 Ic (DIA101, DIA213 i DIA322) ubicats a la dreta, tal i com es pot apreciar a partir de les seves fusions a una distància ultramètrica lleugerament més alta (0.3 aproximadament), es pot indicar que aquestes responen a lleugeres diferències en els continguts més alts sobretot de Zr i inferiors de Cs i U. Així



mateix, els dos Ic (DIA315 i DIA321) desplaçats a l'esquerra del grup presenten també petites variacions en els seus continguts en Cs i U especialment, ambdós més baixos. Tot i aquestes petites diferències no es pot parlar d'una producció diferenciada, sinó que això es pot deure a les lleugeres oscil·lacions químiques que es podrien considerar com a normals per a una producció quasi-estandarditzada.

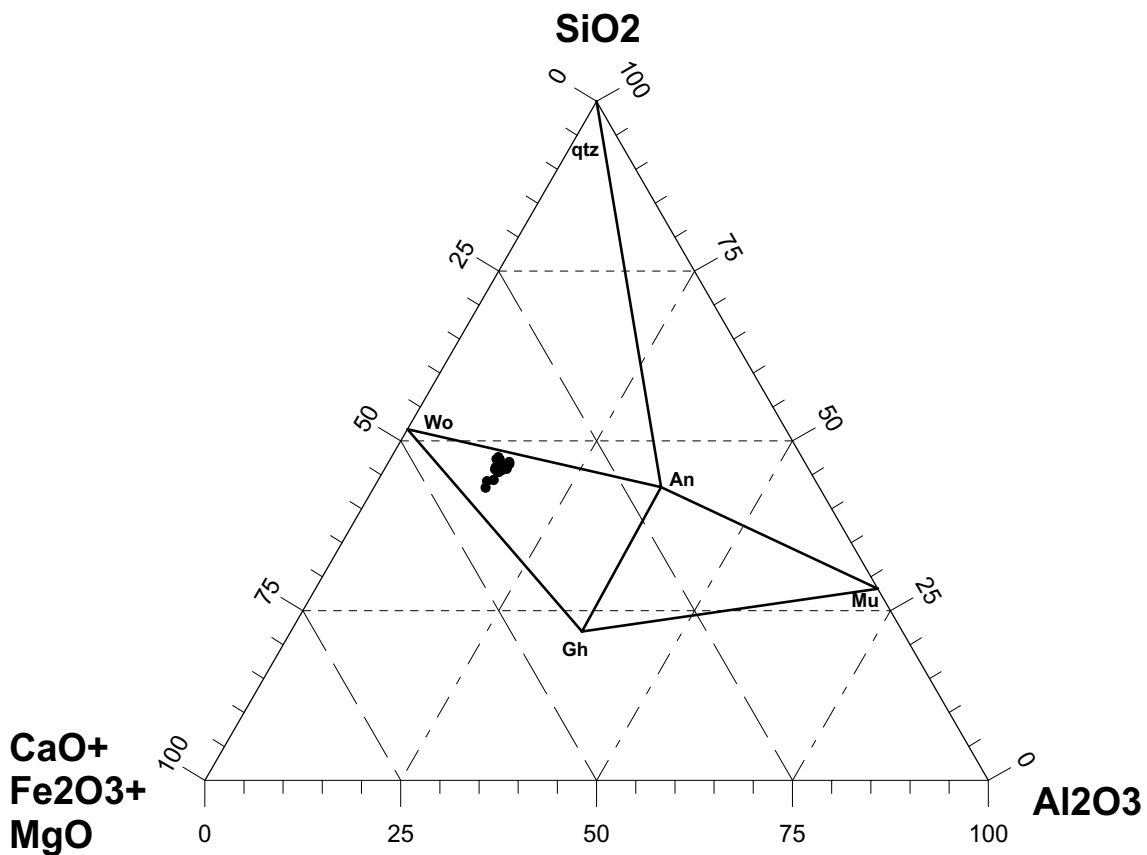


**Figura 46.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Reus utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroides sobre la subcomposició La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el Ce com a divisor. \* Ic DIA317 amb contingut aberrant de Ba.

### 9.2.2 Caracterització mineralògica

Els resultats obtinguts mitjançant FRX mostren que tots els individus de Reus es corresponen a ceràmiques definides tecnològicament com a calcàries. La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Reus 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 47). En aquest diagrama triangular es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita. L'estudi dels difractogrames obtingut per l'anàlisi de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Reus més la de Mataró permet, a més de l'observació de l'ocurrència dels processos d'alteració durant l'enterrament, realitzar una separació inicial en quatre fàbriques segons les associacions

de fases cristal·lines observades. Aquestes fàbriques es corresponen amb diferències tecnològiques relacionades amb diferents temperatures de cocció per a cada fàbrica (Taula 30).

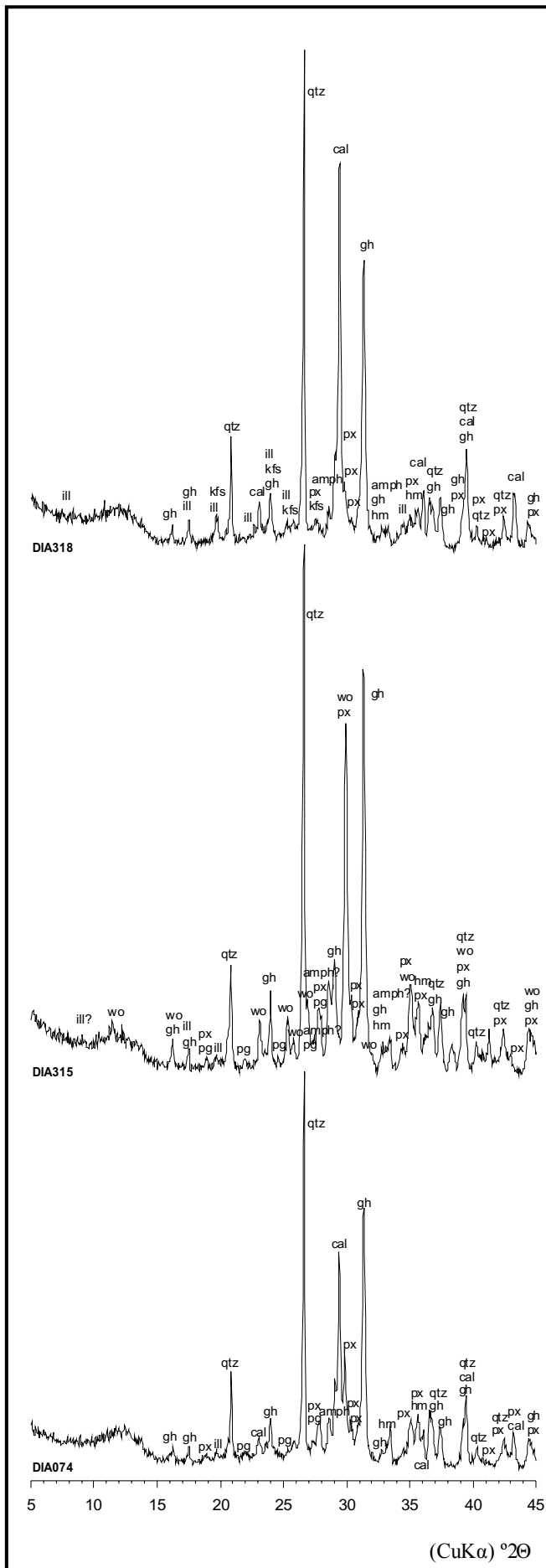


**Figura 47.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Reus. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

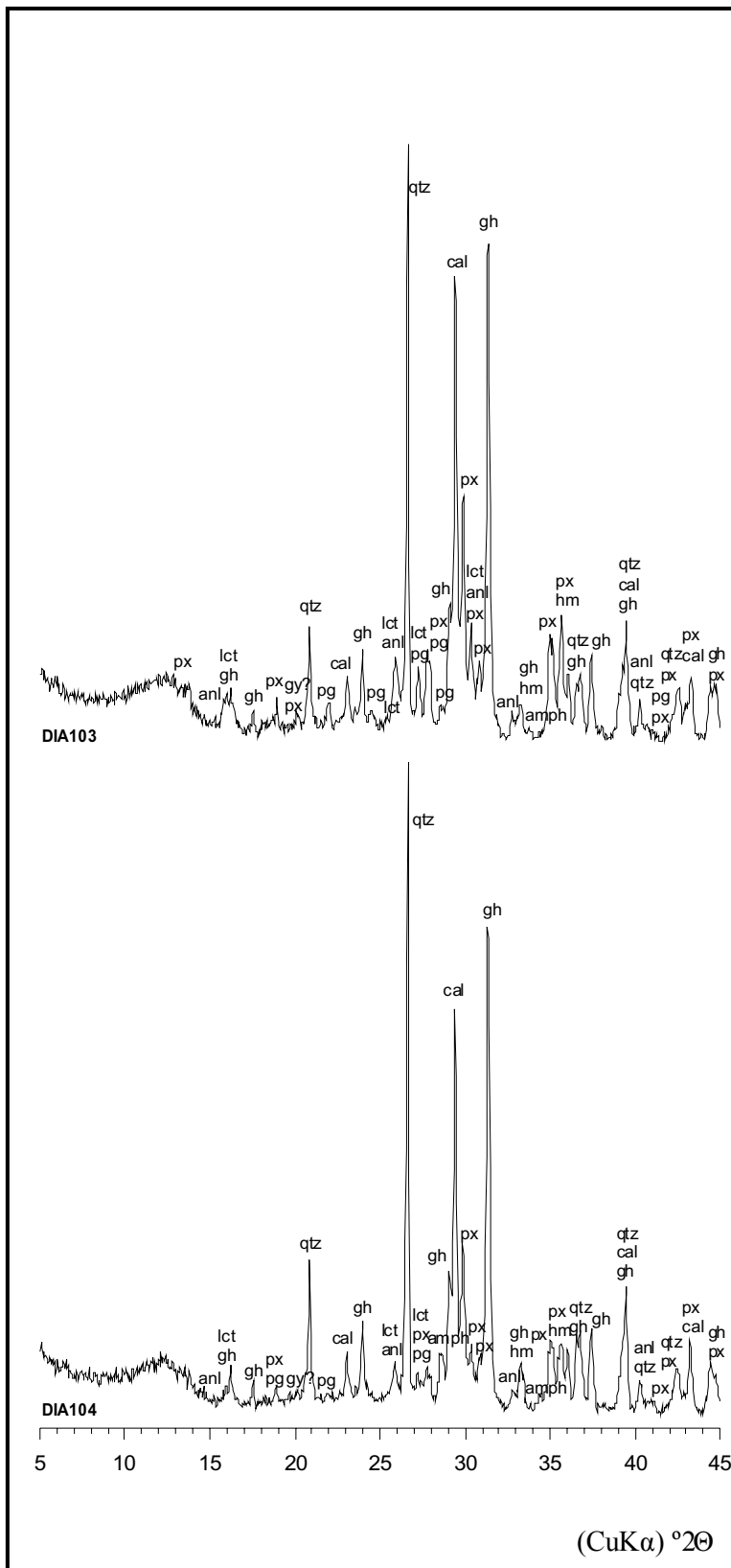
D'una banda, hi ha sis individus que presenten restes de minerals d'il·lites-moscovites juntament amb feldspat potàssic, quars, calcita, possibles amfibols, hematites i fases que es poden considerar de cocció com són els piroxens i la gehlenita. La presència de piroxè i gehlenita, i especialment les restes d'il·lites-moscovites ens permet estimar la TCE entre el 850-900°C i els 950-1000°C. Si bé, el fet que el pic de 10Å (8.83°2θ) de les il·lites-muscovites gairebé no s'observi, permet estimar una TCE en la part superior d'aquest rang, entre 950 i 1000°C. Aquests individus formen la fàbrica Fa, representada pel Ic DIA318 (Figura 48 superior).

D'altra banda, la fàbrica Fd (Taula 30), representada pel Ic DIA103 (Figura 49 inferior) està formada per deu individus que presenten una total descomposició de les il·lites-muscovites, un desenvolupament de piroxens i gehlenita, així com la cristal·lització de plagiòclasi, possiblement anortita, i leucita. Aquesta associació de

fases minerals, permet estimar una TCE en el rang 1000-1050°C. Cal destacar, que aquests individus presenten també analcima com a fase secundària. Aquesta fase mineral és una zeolita sòdica que en aquestes ceràmiques no pot constituir mai una fase de cocció, sinó que ha d'ésser una fase secundària. És a dir, una fase que cristal·litza després de la fabricació de la ceràmica, molt probablement durant el període d'enterrament d'aquesta. A més, hi ha cinc individus que presenten característiques intermèdies entre aquestes dues tendències, fet que fa suposar una TCE al voltant dels 1000°C. Dos d'aquests individus formarien llavors la fàbrica Fc (Taula 30), representada pel difractograma de l'individu DIA074 (Figura 48 inferior), mentre que la resta quedarien diferenciats a la fàbrica Fc-anl, representada per l'individu DIA104 (Figura 49 inferior), degut a la presència d'alcima en els seus difractogrames.



**Figura 48.** Superior: difractograma de l'Ic DIA318, representant la fàbrica Fa. Centre: Ic DIA315 representant la fàbrica Fb. Inferior: difractograma de l'Ic DIA074 representant la fàbrica Fc. ill: il-lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; amf: amfibol; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites; anl: anacima; wo: wollastonita.

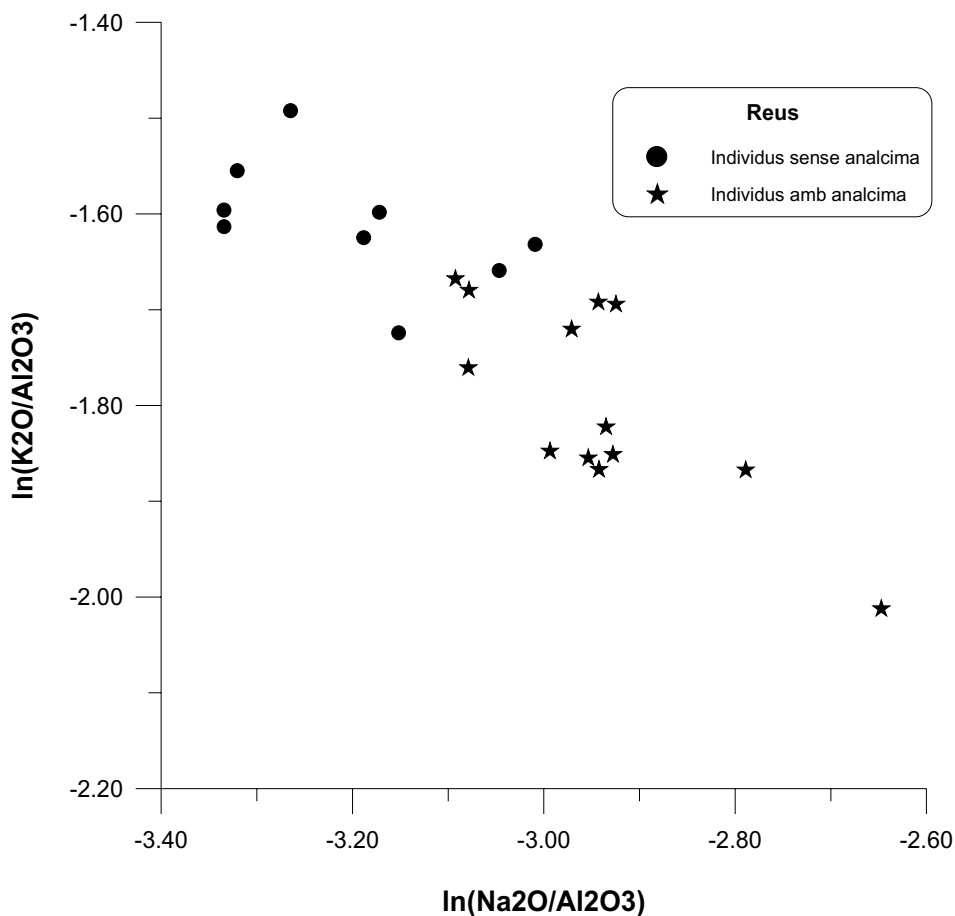


**Figura 49.** Inferior: difractograma de l'Ic DIA104, representant la fàbrica Fc-anl. Superior dreta: difractograma de l'Ic DIA103 representant la fàbrica Fd. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; amph: amfibol, kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites; anl: anacima.

Un cas especial és l'individu DIA315 (Figura 48 centre), que presenta una total descomposició de la calcita juntament amb la presència de wollastonita, fet que suggereix la seva adscripció a una nova fàbrica, la Fb (Taula 30). La TCE es pot estimar

en el rang de 950-1000°C, mentre que possiblement la cristal·lització de la wollastonita es pugui posar en relació amb una durada més llarga de la cocció que permetria la total reacció del CaO produït per la descomposició de la calcita (Buxeda i Cau 1995).

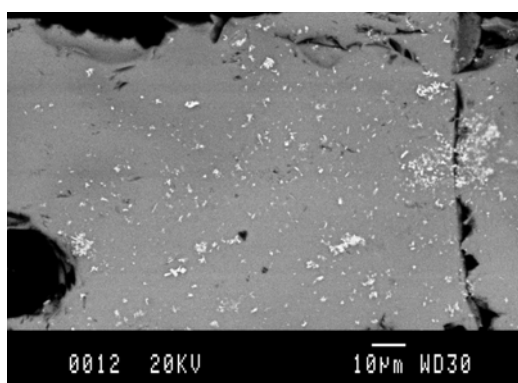
La influència d'aquest doble procés d'alteració de la fase vítria, amb lixiviació de potassi i rubidi, i la subseqüent cristal·lització d'analcima, amb la fixació de sodi de les aigües circulars, es pot observar al diagrama bivariant dels valors per FRX de  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  en abscisses i  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  a les ordenades (Figura 50). En aquest gràfic es pot observar clarament com els individus no afectats per aquest procés presenten 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 (Taula 30).



**Figura 50.** Diagrama bivariant amb els valors per FRX del  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  a les abscisses i del  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  a les ordenades dels individus de Reus separats segons la presència o absència d'analcima en els seus difractogrames.

### 9.2.3 Caracterització dels vidrats

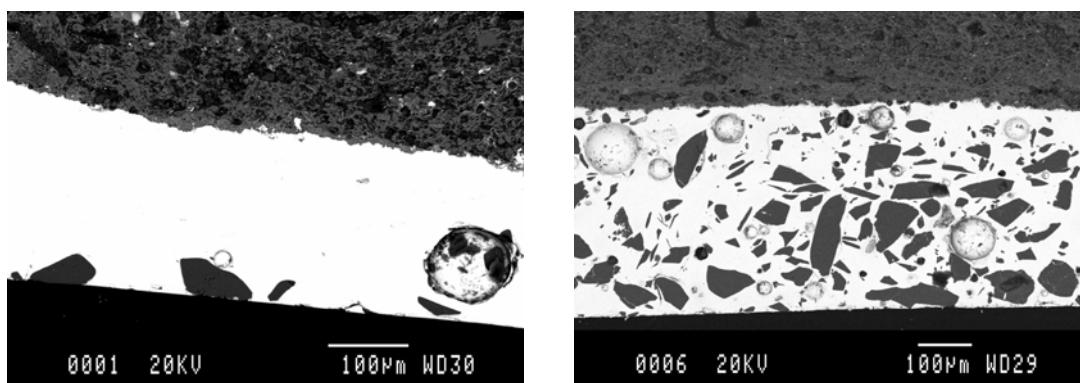
L'estudi dels vidrats i decoracions de les majòliques de Reus s'ha dut a terme sobre 4 individus, 3 dels quals presentaven decoració de reflex metàl·lic i 1 era només d'obra blanca. L'anàlisi dels vidrats mitjançant MER-ER-DEX permet determinar que els seus gruixos varien aproximadament entre 100 i 300  $\mu\text{m}$ . És també evident que els vidrats estan bàsicament compostos per silici, plom i, en menor mesura, potassi, tal i com es pot desprendre's de l'estudi de les microanàlisis realitzades sobre el vidrat sense decoració (Taula 31). En alguns casos també s'aprecia la presència d'alumini, ferro i calci, probablement difosos de la matriu argilosa durant la cocció. Igualment s'han identificat grups de partícules d'òxid d'estany ( $\text{SnO}_2$ ) disperses en el vidrat, com a inclusions amb una mida màxima de fins a 5  $\mu\text{m}$  (Figura 51). Aquestes partícules, conjuntament amb bombolles ja siguin intencionals o accidentals i inclusions de quars i feldspats alcalins, són les responsables de l'opacitat dels vidrats, tal i com ha quedat exposat anteriorment per diversos autors (Mason i Tite 1997b, Molera *et al.* 1997e).



**Figura 51.** Microfotografia realitzada per MER-ER de l'ic DIA316 en la que es poden apreciar els cristalls d'òxid d'estany (en gris clar) responsables de gran part de l'opacitat blanca del vidrat.

El cas de Reus concretament presenta diferències en els vidrats dels Ic estudiats pel que respecta a les partícules opacifitzants. En aquest sentit s'observen dues tendències ben diferenciades. D'una banda, l'ic DIA213 mostra una densitat de partícules immerses en el vidrat relativament baixa, tal i com ho fan la resta d'individus estudiats (Figura 52, esquerra). Contràriament, l'ic DIA317 (Figura 52, dreta) exhibeix una alta densitat de partícules molt alta, la majoria d'elles compostes de  $\text{SiO}_2$ , amb poques inclusions de feldspats. Igualment, les partícules d'aquest darrer individu

presenten una morfologia força angulosa, fet que es podria relacionar amb una molturació prèvia de sorra per tal d'afegir com a agents opacifitzants.



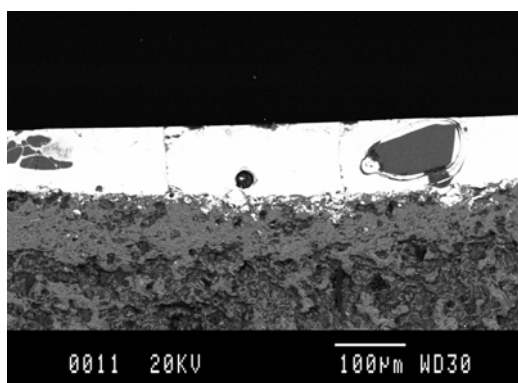
**Figura 52.** Esquerra: Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic DIA213, en la que es pot apreciar la baixa densitat d'inclusions immersos en el vidrat (part brillant inferior). Dreta: Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic DIA317, en la que es pot apreciar la gran densitat d'inclusions immersos en el vidrat (part brillant inferior).

A partir de l'observació de les microfotografies obtingudes per MER-ES de les peces analitzades es pot suggerir que l'aplicació del vidrat sobre el cos ceràmic es donaria segurament després d'una primera cocció o bescuitat de la peça, fet que evitaria defectes en el vidrat com a conseqüència dels processos físics que ocorren durant la seva maduració, tals com formació de bombolles degut a la formació de gas procedent de la matriu, així com problemes derivats de l'encongiment i la porositat de la matriu ceràmica crua. Aquesta hipòtesi es veu recolzada per la baixa interacció entre la matriu i la coberta vidrada en la seva interfase, fet evidenciat per la baixa formació de cristalls en aquesta zona, tal i com apunta Molera *et al.* (1997d). Conseqüentment, aquesta interfase entre el vidrat i la matriu es força prima, inferior a 20 µm (Figura 53).

Pel que respecta a les decoracions observades en relació amb els processos de cocció, cal ressaltar que totes les peces estudiades presenten un procés de bescuitat previ a l'aplicació del vidrat, ja siguin peces amb decoració de reflex metàl·lic o d'obra blanca. En aquest sentit, caldria apuntar que possiblement la majoria de les peces d'obra blanca anaven destinades a ésser decorades amb reflex metàl·lic a partir d'una tercera cocció, tot i que en aquest cas de caràcter reductora (Malins i Tonge 1999, Padeletti i Fermo 2003a). La necessitat d'una cocció reductora, i probablement a una menor temperatura, impossibilitaria la fabricació de majòlica decorada en reflex metàl·lic en una única cocció, així com el fet que les majòliques decorades amb daurat suposaven un



encariment de la seva producció i, per tant, probablement un preu més alt de venda (Vilaseca 1964).



**Figura 53.** Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic DIA316, en la que es pot apreciar la interfase entre la matriu (part inferior més fosca) i el vidrat (part brillant superior) amb un desenvolupament de cristalls baix.

La decoració a reflex metàl·lic formaria d'aquesta manera, i segons diversos autors (Pérez-Arantegui *et al.* 2001, Galli *et al.* 2004), una capa diferenciada molt prima, al voltant de  $0.1 - 2 \mu\text{m}$ , ubicada a la part més externa del vidrat. Malauradament, aquest extrem no ha pogut ésser determinat amb seguretat en les majòliques analitzades mitjançant la MER. D'altra banda, generalment aquesta decoració pot ésser considerada com basada en òxids de coure amb l'adició, sovint, d'òxid de plata juntament amb ferro o argiles, tal i com ha estat documentada en les microanàlisis realitzades (Taula 31), fet que concorda amb els estudis realitzats per altres autors (Padeletti i Fermo 2003a, Pradell *et al.* 2005, Roqué *et al.* 2006).

#### 9.2.4 Conclusions

La gran homogeneïtat química existent entre els individus de Reus pot estar relacionada amb el paper que jugaven els gremis en els processos productius post-medievals, tal i com ja s'ha comentat anteriorment. En aquest sentit, es podria confirmar com a plausible el fet que els ceramistes que van crear la producció identificada a Reus empressin unes matèries primeres molt similars o iguals, així com una manipulació a l'hora de preparar la pasta per a la ceràmica molt semblant.

Cal esmentar que en aquest treball no s'ha analitzat cap tipus de majòlica decorada en blau procedent del centre productor de Reus, sinó que només s'han estudiat ceràmiques decorades en reflex metàl·lic i amb coberta vidrada blanca sense decoració.

No obstant, tot apunta a que empraven la mateixa pasta per totes les ceràmiques decorades, no només per motius pràctics i tècnics, ja que la ceràmica i la seva funció era la mateixa amb una decoració diferent, sinó també per assimilació amb la resta de produccions estudiades en que no hi ha cap diferència entre pastes segons les decoracions amb que les ceràmiques estan decorades, quan aquestes ho estan.

L'estudi tecnològic de les ceràmiques considerades del centre productor de Reus ha permès d'una banda identificar les alteracions produïdes pels processos deposicionals. D'una altra banda, s'ha pogut establir una TCE al voltant de 1000°C per a tots els individus analitzats, amb una fluctuació de tan sols  $\pm 50^\circ\text{C}$ . Aquesta uniformitat en la TCE observada permet pensar en la utilització d'una tecnologia amb un control molt precís del procés de cocció, així com amb un coneixement acurat de la complexa producció i maduració dels vidrats característics de les majòliques. Pel que respecta a l'estudi per MER s'ha pogut observar diferències significatives en la tecnologia dels vidrats. En aquest sentit, s'ha determinat la utilització diferenciada de les inclusions en el vidrat com a agents opacitzadors, ja que mentre tres dels Ic estudiats per MER presentaven poques inclusions observables en els seus vidrats, l'Ic DIA317 exhibia una altíssima densitat de partícules, fet que es podria relacionar amb un procés productiu diferent del de la majoria d'individus de Reus. D'aquesta manera, i contràriament amb el que succeeix amb les pastes emprades per a les ceràmiques, es podria hipotetitzar amb l'existència de diferències tecnològiques en el si del centre productor de Reus, fet que podria evidenciar la possible existència de diferents receptes de preparació dels vidrats. Aquest fet podria resultar en l'existència de diferents produccions, les diferències de les quals es basarien en la tecnologia emprada en els seus vidrats, tot i que per arribar a caracteritzar arqueomètricament aquest darrer nivell caldria augmentar el nombre d'espècimens estudiats, no només per MER, sinó també per al seu estudi de pastes.

### **9.3 El centre productor de Vilafranca del Penedès**

Per a la caracterització del centre productor de la ciutat de Vilafranca del Penedès es va realitzar una mostra amb 35 individus ceràmics procedents del Museu de Vilafranca del Penedès. Aquests individus havien estat recuperats gràcies a l'excavació arqueològica efectuada en el núm. 10 del carrer Jaume I de la ciutat de Vilafranca del Penedès l'any 1990. Aquests materials es consideren com de producció local, ja que van ésser recuperats en un context d'abocador de material de ceramista (peces deformades,

trespeus de terrisser, etc.). Aquesta escombrera, a més, es trobava relacionada arqueològicament amb unes estructures que semblaven indicar un ús industrial dedicat a la producció ceràmica, com són les cubetes decantadores d'argila trobades (Aguilera *et al.* 1990, Garcia 1990). A més a més, la tradició ceramista de Vilafranca del Penedès era força arrelada, tot i que ho era especialment en la vessant de les produccions de càntirs (Martí Grivé 1990). No obstant, les troballes a l'abocador i la notícia de la troballa d'un forn de ceràmica en un solar proper no excavat (actual restaurant l'Anxaneta), així com la toponímia dels carrers propers a aquest solar (carrer i passatge d'Escudellers), fa pensar en una notòria tradició local de producció de ceràmica decorada.

### 9.3.1 *Caracterització química*

Es va seleccionar per a la seva caracterització química 1 individu ceràmic amb decoració de reflex metàl·lic i 2 més amb decoració blava, així com 29 peces amb coberta vidrada opaca blanca però sense decoració. A més a més, es van seleccionar 3 peces corresponent a estris de terrisser anomenats cavallets de terrisser o també trespeus, els quals eren emprats pels ceramistes per tal de separar les peces durant la fornada i evitar que s'enganxessin entre elles com a conseqüència de les altes temperatures assolides durant aquesta (Taula 32).

En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el SiO<sub>2</sub> com a divisor ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades ( $vt/\tau_i=0.97$ ) (Buxeda i Kilikoglou 2003).

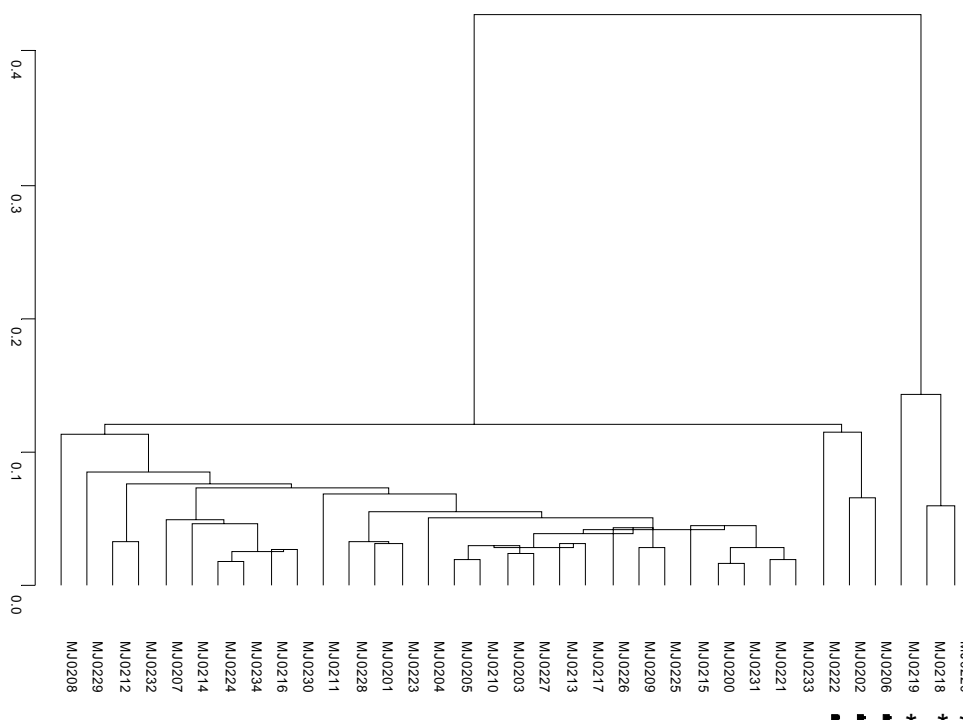
La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.29, la qual suggereix clarament una agrupació monogènica (Buxeda i Kilikoglou 2003). El component responsable per a la majoria d'aquesta variabilitat és sobretot el Cu ( $vt/\tau_i<0.15$ ) (Taula 33). Tanmateix, el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el Na<sub>2</sub>O i el K<sub>2</sub>O ( $vt/\tau_i<0.5$ ) tampoc han estat considerats en el procés estadístic, pel que fa al P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> degut a la seva susceptibilitat d'ésser contaminat durant el procés d'enterrament, mentre que el Na<sub>2</sub>O i el K<sub>2</sub>O degut a la concurrència d'analcima com a fase secundària en 4 Ic de la producció estudiada (veure Taula 35), la qual suposa que probablement s'hagués produït un doble procés d'alteració i contaminació durant l'etapa d'enterrament de les ceràmiques. Aquest doble procés comporta la pèrdua de K<sub>2</sub>O i Rb, i la subsegüent cristal·lització d'analcima, amb un enriquiment de Na<sub>2</sub>O, fet que suggereix descartar aquests elements

del tractament estadístic (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006). El fet que aquest conjunt de dades representin una agrupació monogènica queda evidenciat més clarament en calcular una nova matriu de variació composicional sense els esmentats elements problemàtics. En aquesta nova matriu la  $vt$  és només del 0.09 (Taula 34), fet que evidencia una gran homogeneïtat química del conjunt de les dades. Això s'hauria de posar en relació amb el més que possible fet de tractar-se d'unes matèries primeres iguals, que donarien en una pasta argilosa molt similar, sinó idèntica.

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 mostra una estructura molt compacte, la qual és formada per la majoria dels individus. Les fusions dels diferents individus en el dendrograma es realitzen a una distància ultramètrica relativament petita (Figura 54), el que suggereix una homogeneïtat química força gran, tal i com ja ha quedat palès per l'estudi de la matriu de variació composicional amb una  $vt$  de 0.09 (Taula 34), clar exemple d'un grup monogenètic. Cal, però, esmentar que a la dreta del dendrograma s'ubiquen dues petites agrupacions d'individus, els quals es fusionen a una distància més alta respecte del grup principal. El primer subgrup d'individus, marcats amb un cercle a la Figura 54, presenta lleugeres variacions en els seus continguts en Ba (lleugerament més baixos), així com en Zn i Ni (lleugerament més alts). Degut a aquestes petites diferències, el subgrup marcat amb un cercle es fusiona amb el grup principal a una escala ultramètrica força curta. D'altra banda, el segon subgrup, marcat amb un asterisc en el dendrograma, presenta unes diferències químiques una mica més accentuades. Igual que el primer subgrup, també presenta continguts relatius més baixos que la principal agrupació d'individus en Ba, així com els més alts en Zn i Ni del conjunt de dades (Taula 35). Igualment, els seus continguts relatius de Ce es troben a la banda baixa de les concentracions del conjunt dels individus. A més a més, cal posar en evidència que tipològicament aquests tres individus que formen la subagrupació marcada amb un asterisc són trespeus. Les seves diferències químiques podrien estar relacionades directament amb la seva funcionalitat. En aquest sentit, tot i que no es pot descartar cap altra hipòtesi, aquests individus podrien haver-se vist afectats per les repetides fornades a les que van ésser segurament sotmesos. En aquestes, i degut a la seva funció com a eina separadora de peces, podria haver-se donat una difusió de part

dels elements constituents del vidrat en aquests individus. Aquest fet és suggerit com a conseqüència de la seva funcionalitat, així com pel fet que aquests individus presenten uns valors anormalment alts en Pb (<4700 ppm), molt per sobre de la recta de regressió (fins a 928 ppm), segurament com a conseqüència directa de la difusió del vidrat en els trespeus. D'aquesta manera, els valors altíssims de Pb podrien afectar analíticament els elements traça mesurats en l'anàlisi química, atorgant diferències significatives a aquests individus.



**Figura 54.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX del centre productor de Vilafranca del Penedès utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el emprant el SiO<sub>2</sub> com a divisor. \* Ic trespeus (veure text); amb cercle Ic amb lleugeres diferències químiques (veure text).

Pel que respecta als resultats químics obtinguts de la caracterització química mitjançant l'AAN sobre 12 individus seleccionats de Vilafranca del Penedès, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, s'evidencia una alta concordança amb els resultats de FRX, tot i les diferències d'elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Fe,

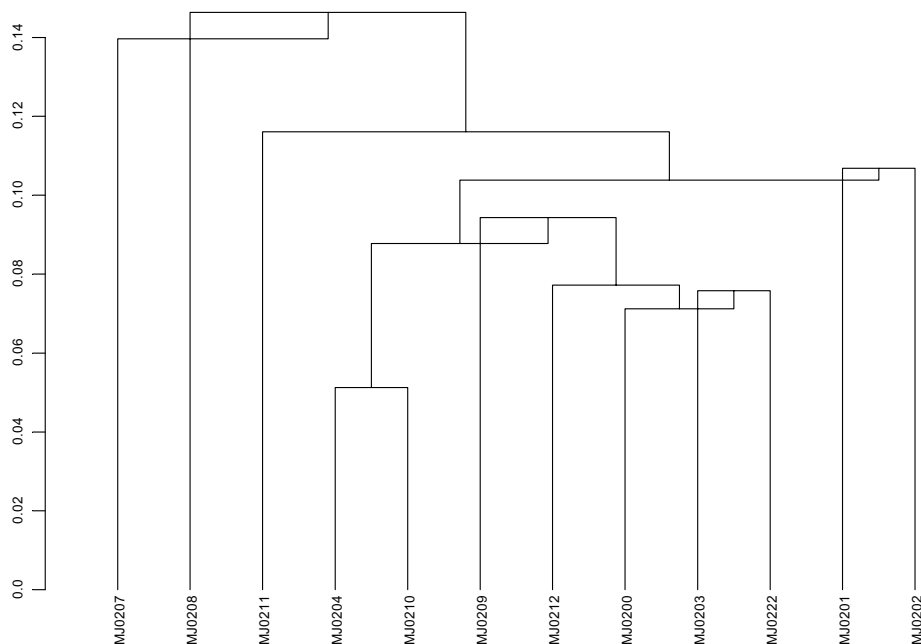
Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el Ce com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.328461, valor que es pot considerar com normal en tractar-se d'una agrupació monogènica. En aquest sentit, els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot As, Sb, K, Na, Sr ( $vt/\tau_{i1} < 0.4$ ), a més del Rb degut a la seva participació en el procés d'alteració descrit anteriorment amb posterior cristallització d'analcima (Taula 36). No obstant, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que major variació introdueixen a les dades, As, Rb, Sb, K, Na, Sr, obtenim una variació total de 0.083502 (Taula 37), valor significatiu per a una producció monogènica molt homogènia. Cal esmentar que l'individu MJ0211 presenta analcima en el seu difractograma, provocant diferències significatives en els seus valors en Rb, K i Na (Taula 38). D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és el Ce ( $vt/\tau_{i1} = 0.9667$ ), aportant així menys del 4% de la seva variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el Ce és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

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). No s'han tingut en compte el 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. (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada molt homogènia en 1 grup (Figura 55), tal i com es pot desprendre's de les fusions entre els individus realitzades a una distància ultramètrica molt baixa ( $< 0.14$ ). Aquest fet corrobora les dades obtingudes per FRX. Com s'ha pogut observar, la producció caracteritzada del centre productor de Vilafranca del Penedès presenta una gran homogeneïtat química, evidenciada tant per FRX com per AAN. No obstant, cal aclarir que les petites variacions químiques presents entre els diferents Ic estudiats han de considerar-se com a normals en un procés tecnològic quasi industrial, tot i que amb un gran component encara artesanal. Igualment, cal pensar que, tot i que els gremis de ceramistes proporcionessin generalment les matèries primeres, la pasta a emprar per a la

fabricació de les ceràmiques seria preparada pel propi artesà segons la seva tradició artesana. Aquest fet, però, no deuria d'ésser tant crític com en d'altres tipus de ceràmiques, com són les de cuina, ja que en tractar-se de pastes molt fines aquestes requeririen normalment de poca manipulació.



**Figura 55.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Vilafranca del Penedès utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroides sobre la subcomposició La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el Ce com a divisor.

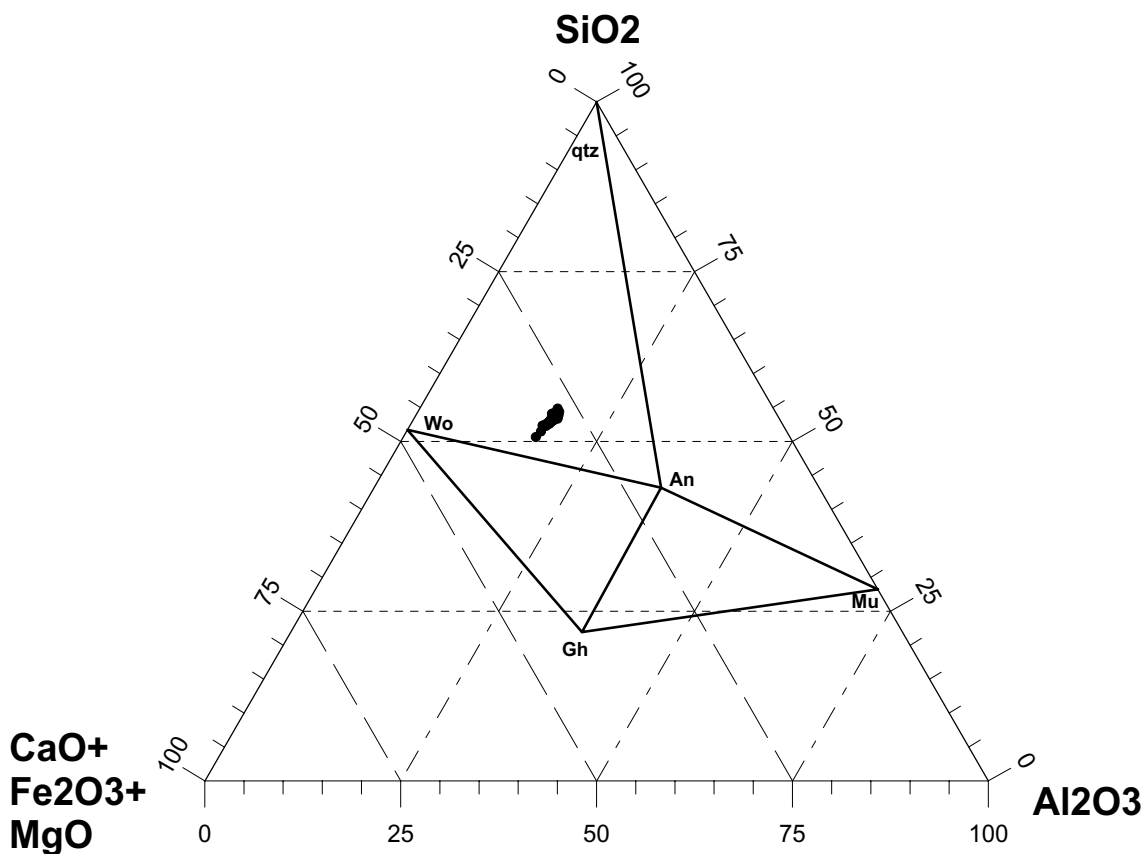
### 9.3.2 Caracterització mineralògica

Els resultats obtinguts mitjançant FRX mostren que tots els individus de Vilafranca del Penedès es corresponen a ceràmiques definides tecnològicament com a calcàries. La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Vilafranca del Penedès 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 56). En aquest diagrama ternari es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita.

L'estudi dels difractograms de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Vilafranca del Penedès permet realitzar una separació inicial en tres fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades. Aquestes

fàbriques es corresponen amb diferències tecnològiques relacionades amb diferents temperatures de cocció per a cada fàbrica (Taula 39).

La fàbrica Fa (Figura 57 superior), representada pel difractograma de l'individu MJ0201, presenta una associació de fases cristal·lines de fil·losilicats, o minerals d'argila, del grup de les il·lites-moscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites i piroxè. Aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de del piroxè, probable fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C, mentre que la presència encara de les il·lites-moscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950-1000°C.

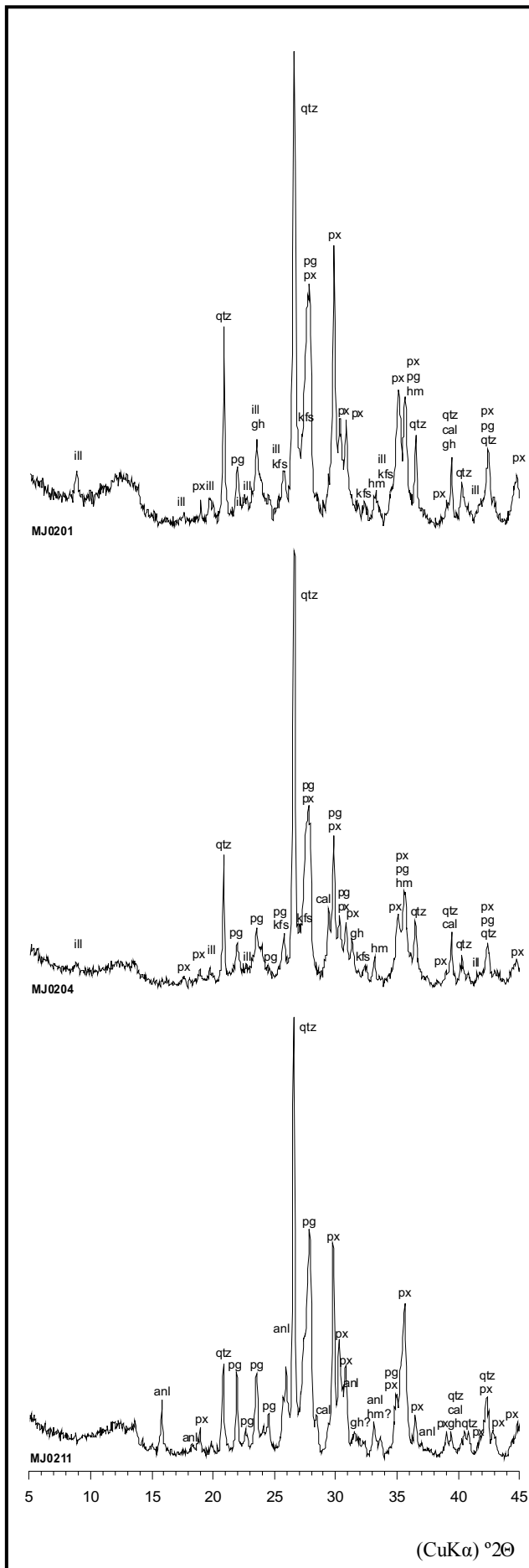


**Figura 56.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Vilafranca del Penedès. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

La fàbrica Fb, està representada en el difractograma de l'Ic MJ0204 (Figura 57, centre). L'associació de fases cristal·lines és similar a l'observada a la fàbrica Fa, tot i que amb la significativa diferència que els pics presents d'il·lites-moscovites són de menor intensitat en general fet que permet estimar una TCE en el rang dels 850-950/1000°C.

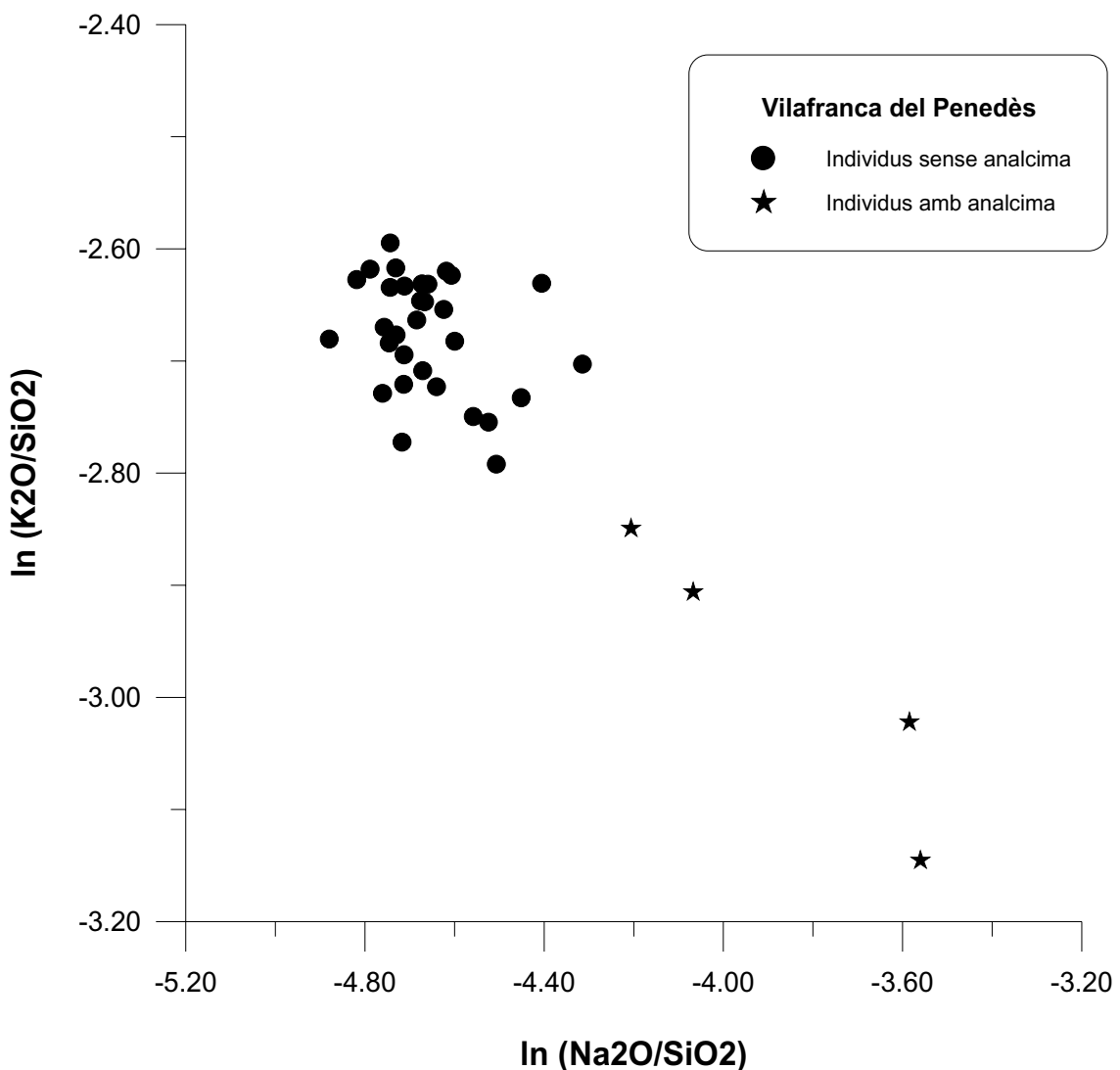


La fàbrica Fc presenta importants diferències amb la fàbrica Fb, les quals poden ésser observades en el difractograma de l'individu MJ0211 (Figura 57, inferior). Entre aquestes, s'observa la total descomposició de les il·lites-moscovites, mentre s'evidencia el desenvolupament de fases de cocció, com els piroxens i gehlenita, així com la cristal·lització de plagiòclasi. A més, tots els individus agrupats en aquesta fàbrica presenten analcima en els seus difractogrames com a fase secundària, la qual està relacionada amb els alts continguts de Na<sub>2</sub>O i els més baixos de K<sub>2</sub>O detectats a les seves composicions químiques, tal i com prèviament s'ha discutit. Aquesta TCE s'ha de situar per sota dels 1050°C, per tant es pot suggerir una TCE en el rang 1000/1050°C.



**Figura 57.** Superior: difractograma de l'Ic MJ0201, representant la fàbrica Fa. Centre: difractograma de l'Ic MJ0204 representant la fàbrica Fb. Inferior: difractograma de l'Ic MJ0211, representant la fàbrica Fc. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites; anl: anacima.

La influència d'aquest doble procés d'alteració de la fase vítria, amb lixiviació de potassi i rubidi, i la subseqüent cristal·lització d'analcima, amb la fixació de sodi de les aigües circulars, es pot observar al 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 58). En aquest gràfic es pot observar clarament com els individus no afectats per aquest procés presenten 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 (Taula 39).



**Figura 58.** Diagrama bivariant amb els valors per FRX del  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb})$  a les abscisses i del  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Nb})$  a les ordenades dels individus de Vilafranca del Penedès separats segons la presència o absència d'analcima en els seus difractogrames.

### **9.3.3 Conclusions**

Tot i no disposar d'un gran nombre de majòliques analitzades de Vilafranca amb diferents decoracions i tipologies, segons els resultats aconseguits podem suggerir que la pasta emprada per a la majòlica seria la mateixa indistintament del tipus de decoració aplicada sobre aquesta, com serien els motius en blau o en reflex metàl·lic. En aquest sentit, i tal i com s'ha documentat en altres centres productors, s'ha pogut caracteritzar una composició química molt similar per a totes les ceràmiques estudiades amb independència de la seva tipologia i/o funcionalitat. D'aquesta manera, també s'ha posat en evidència que els estris emprats pels ceramistes de Vilafranca eren realitzats a partir de la mateixa pasta que la resta de ceràmiques, tot i les petites diferències químiques suposadament degudes al seu ús. A més, en aquests individus s'ha observat una presència molt alta de PbO, fet possiblement relacionat amb la seva funció com a separador de peces vidrades. Així, podria ésser plausible una difusió de plom en la seva matriu, la qual no està vidrada i per tant és més susceptible a les difusions procedents de la maduració dels vidrats durant la cocció de les peces. Cal recordar, a més, que un d'aquests estris era emprat freqüentment fins a la seva amortització final.

## **9.4 El centre productor de Lleida**

Les excavacions realitzades en el solar ubicat en el carrer Cardenal Remolins núm. 19, van posar al descobert un forn datat en la segona meitat del segle XVI, el qual produïa ceràmica majòlica decorada. Aquest forn, el qual es trobava ubicat físicament amortitzant unes termes romanes, va ésser el primer exemple que documentava l'existència d'una producció de majòlica a la ciutat de Lleida. Amb anterioritat, es van documentar clars indicis de producció de majòlica en el carrer de Sant Anastasi i Obradors, en les excavacions dels quals van aparèixer nombrosos fragments ceràmics suposadament rebutjats per ésser defectuosos i un important nombre de trespeus de terrisser, així com dues estructures que semblaven dos forns, tot i que molt malmesos.

Els materials mostrejats del centre productor de Lleida van ésser amablement proporcionats pel Servei Arqueològic de la Ciutat de Lleida, gràcies especialment a l'arqueòloga Anna Lorient.

### **9.4.1 Caracterització química**

Per tal de caracteritzar el centre productor de Lleida es va realitzar una mostra amb 15 individus ceràmics procedents dels tres jaciments arqueològics prèviament

comentats. D'aquesta manera, es van seleccionar 15 Ic per tal de caracteritzar-los químicament i mineralògicament mitjançant FRX i DRX (Taula 40). D'aquests, 6 Ic eren procedents de l'excavació del c/ Cardenal Remolins (a partir d'ara anomenada Remolins) amb una cronologia de la segona meitat del segle XVI i XVII; 5 Ic procedents de l'excavació del c/ Obradors (solar Pati d'en Miqueló); i 4 procedents de l'excavació del c/ St. Anastasi. Els materials dels dos darrers jaciments presenten una cronologia del segle XVII. Posteriorment, 15 Ic diferents, procedents de tres excavacions arqueològiques efectuades en tres jaciments diferents de la ciutat de Lleida, van ésser caracteritzats mitjançant AAN.

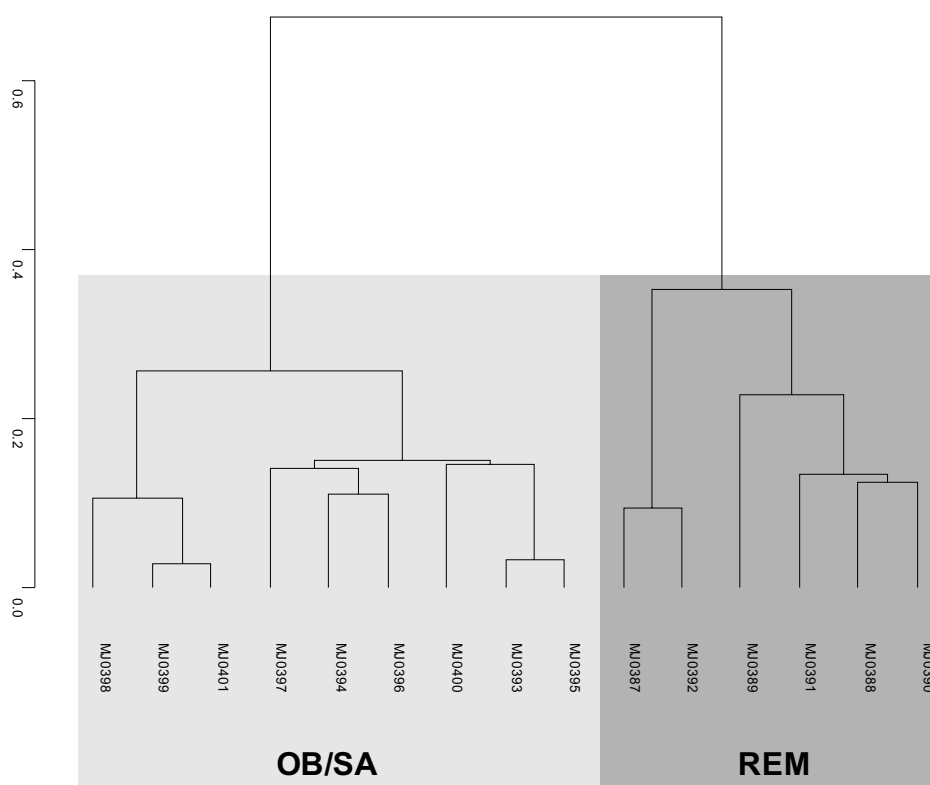
En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Ni and Cr, emprant el TiO<sub>2</sub> com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.97, la qual es pot considerar com a relativament alta per a una agrupació monogènica (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot el CaO, el Na<sub>2</sub>O, el K<sub>2</sub>O i el Cu ( $vt/\tau_i < 0.5$ ) (Taula 40). No obstant, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que major variació introdueixen a les dades sense el CaO, per tal de comprovar si hi ha una diferència en l'ús del CaO com a desgreixant a la pasta entre els possibles grups, contràriament obtenim una variació total de només 0.30 (Taula 41), essent aquesta molt més inferior i clarament relacionada amb un origen geològicament i, possiblement, també tecnològicament semblant. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és el TiO<sub>2</sub> ( $vt/\tau_i = 0.96$ ), aportant així només un 4% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el TiO<sub>2</sub> s'ha escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons. A més a més, en aquesta nova matriu de variació composicional els elements que més variabilitat aporten al conjunt de les dades són el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el CaO, el Ba i el Sr ( $vt/\tau_i < 0.4$ ).

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). No s'han tingut en compte el Na<sub>2</sub>O i el K<sub>2</sub>O, ja que aquests elements es veien

afectats per un procés d'alteració i contaminació durant l'etapa d'enterrament de les ceràmiques (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).

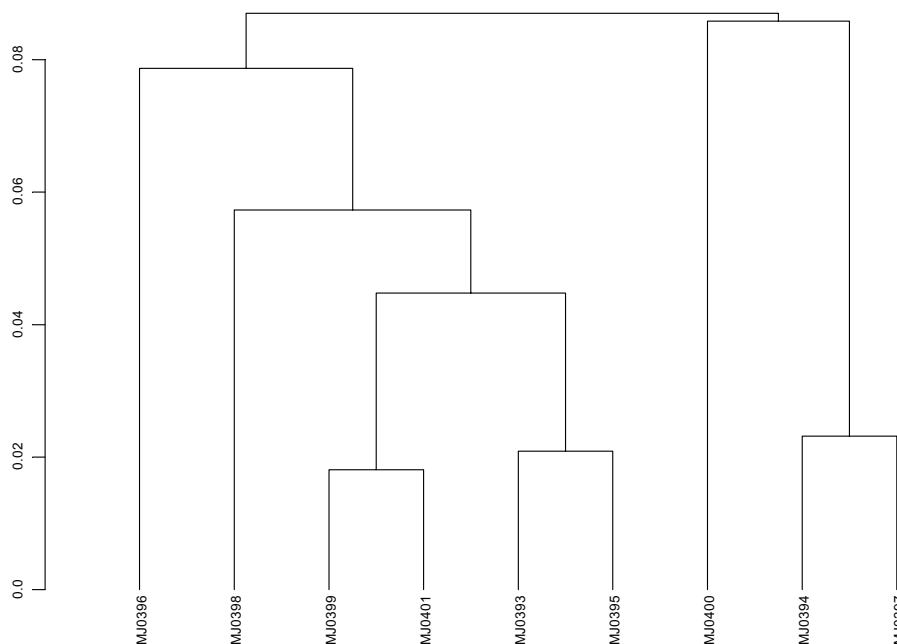
L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada en dos grups: REM i OB/SA (Figura 59). Tot i que els dos grups caracteritzats presenten petites diferències químiques en gran part dels elements determinats, les principals diferències químiques entre els dos grups existents són degudes sobretot als seus continguts diferenciats en CaO, Sr i Ba, així com també en la seva fase argilosa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la qual és més alta en el grup REM (Taula 42). Tot i que també les diferències en  $\text{P}_2\text{O}_5$  existeixen, aquest element és fàcilment contaminable, especialment durant l'enterrament de les ceràmiques en un medi urbà, fet que suggereix descartar-lo en l'anàlisi. Malgrat aquesta estructura, la composició química de tots els individus presenta una gran homogeneïtat, fet evidenciat per la baixa *vt* observada.



**Figura 59.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament utilitzant la Distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroides sobre les dades del centre productor de Lleida transformades en logaritmes de raons de la subcomposició:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el  $\text{TiO}_2$  com a divisor.

Centrant la nostra atenció en les agrupacions identificades, la més gran és la del grup OB/SA, formada per 9 individus. D'aquests, 5 procedeixen del jaciment del c/

Obradors, mentre que 4 ho fan del jaciment del c/ St. Anastasi. Aquest grup no presenta una forta homogeneïtat, com es pot apreciar a partir de la Figura 60. No obstant, les diferències químiques existents entre els individus pertanyent als dos jaciments no són significatives com per a possibilitar la creació de dos subgrups. Aquestes diferències venen explicades pels continguts en  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$  i  $K_2O$ , així com per l'alta variació en Cu. Degut a la susceptibilitat de contaminació de les ceràmiques per residus orgànics, els quals proporcionarien una quantitat de  $P_2O_5$  difícilment quantificable i corregible, aquest element ha estat tret de consideració. A més a més, el  $Na_2O$  i el  $K_2O$  també presenten una alta variació en el subconjunt de les dades, fet que, afegit a la possibilitat de la seva contaminació, suggereix la seva no utilització. En realitzar una nova matriu de variació composicional sobre els individus pertanyents al grup OB/SA, s'obté una  $vr$  de només 0.06 (Taula 43), fet que evidencia la gran homogeneïtat existent en el subconjunt de les dades. Aquest fet suggereix, junt amb les fusions entre els individus a una escala ultramètrica curta (0.08) (Figura 60), així com per la seva connexió arqueològica, que els individus formen part del mateix grup químic i, per tant, d'una mateixa producció.



**Figura 60.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament utilitzant la Distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroid sobre les dades del centre productor de Lleida transformades en logaritmes de raons de la subcomposició:  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO, MgO,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , Ba, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el Nb com a divisor.

D'altra banda, l'agrupació REM, formada per 6 individus procedents del jaciment de Remolins, tot i no presentar una homogeneïtat més elevada entre els seus membres, com es pot apreciar a la Figura 59 a on les seves fusions es realitzen a 0.4 aproximadament, sí que tenen una similitud que els diferencia de la resta d'individus procedents de Lleida, especialment pel que respecta al menor contingut en CaO i major en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Taula 44).

La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.697242, valor que indica una heterogeneïtat evident en el conjunt de les dades, tot i que cal tenir present el baix nombre d'Ic analitzats per AAN en aquest centre productor. La major part de la variabilitat del conjunt de dades ve introduïda pels elements As, Cs, Rb, Sr, Ca, K i Na ( $vt/\tau_i = 0.6$ ) (Taula 45). D'aquesta manera, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que bé major variació introdueixen a les dades o bé són susceptibles d'estar alterades degut a l'etapa deposicional de la ceràmica, com són As, Rb, Sb, Sr, K i Na, obtenim una variació total de només 0.286808 (Taula 46). Aquest valor no es pot considerar com a altament significatiu per a una producció monogènica, sinó que permet pensar en la possibilitat de la concurrència de més d'una pasta diferent, recolzada per la informació arqueològica. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte aquestes variables és el Sm ( $vt/\tau_i = 0.953649$ ), aportant així menys del 5% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el Sm és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

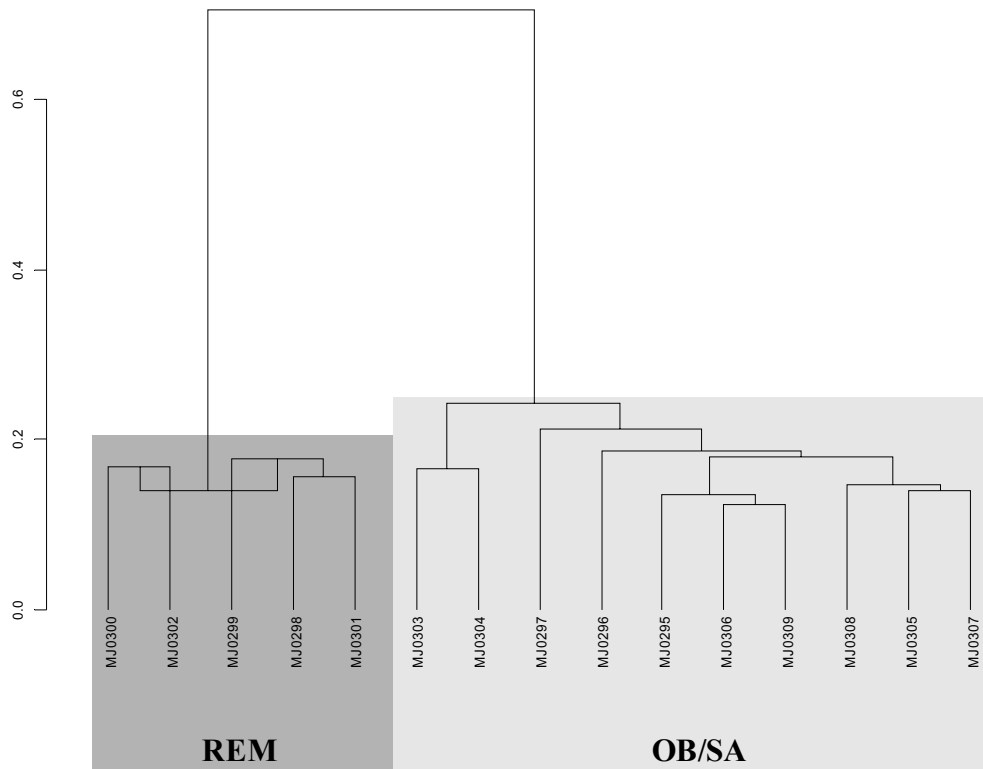
Els resultats obtinguts mitjançant la caracterització química per AAN sobre 15 individus dels tres jaciments estudiats de la ciutat de Lleida, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, posen de relleu la concordança amb els resultats de FRX, tot i les diferències dels elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, La, Lu, Nd, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Ce, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el Sm com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia sense tenir en compte el As, Sb i



Sr, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide realitzat amb el S-plus2000 (MathSoft 1999). Tampoc s'han tingut en compte el 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 comporta la pèrdua de K i Rb, i la subsegüent cristal·lització d'analcima, amb un enriquiment de Na. 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).

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura homogènia en dos grups, tal i com es pot veure a partir de les fusions entre els individus des dos grups, les quals es realitzen a una distància ultramètrica d'aproximadament 0.7 (Figura 61). D'altra banda, la homogeneïtat entre els individus que formen cada grup queda palesa per la baixa distància present en les seves fusions ( $\approx 0.2$ ). Aquesta estructura en dos grups diferenciats corrobora les dades obtingudes per FRX., a on ja s'havien discriminat dues possibles produccions a la ciutat de Lleida. Aquestes dues agrupacions es corresponen arqueològicament amb els individus procedents del jaciment de Remolins (REM), per una banda, i dels jaciments del Pati d'en Miqueló (Obradors) i Sant Anastasi (OB/SA), per l'altra. Les diferències determinades per AAN entre aquestes dues agrupacions es deuen, especialment, a uns valors més baixos en Ca per al grup REM, mentre presenta uns continguts més alts en la seva fase argilosa (Fe i Al), així com també en Cs, U i Ba (Taula 47).



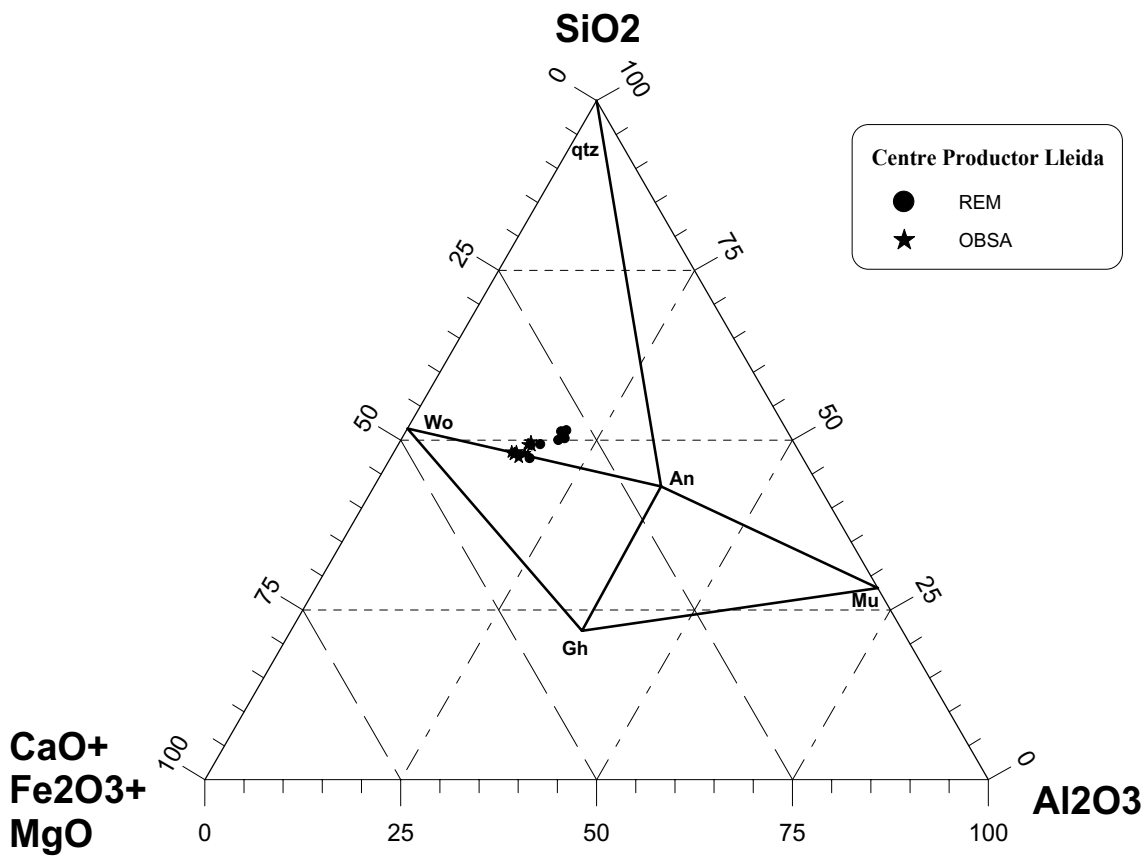
**Figura 61** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Lleida utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició La, Lu, Nd, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Ce, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el Sm com a divisor. REM (Remolins); OB/SA (Obradors i St. Anastasi).

#### 9.4.2 Caracterització mineralògica

Els resultats obtinguts mitjançant FRX mostren que tots els individus de Lleida es corresponen a ceràmiques definides tecnològicament com a calcàries.

La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Lleida es pot observar en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO+Fe}_2\text{O}_3\text{+CaO+MgO}$  (Figura 62). En aquest diagrama triangular es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita. L'estudi dels difractograms de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Lleida permet realitzar una separació inicial en tres fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades. Aquestes fàbriques es corresponen amb diferències tecnològiques relacionades amb diferents temperatures de cocció per a cada fàbrica (Taules 48 i 49).

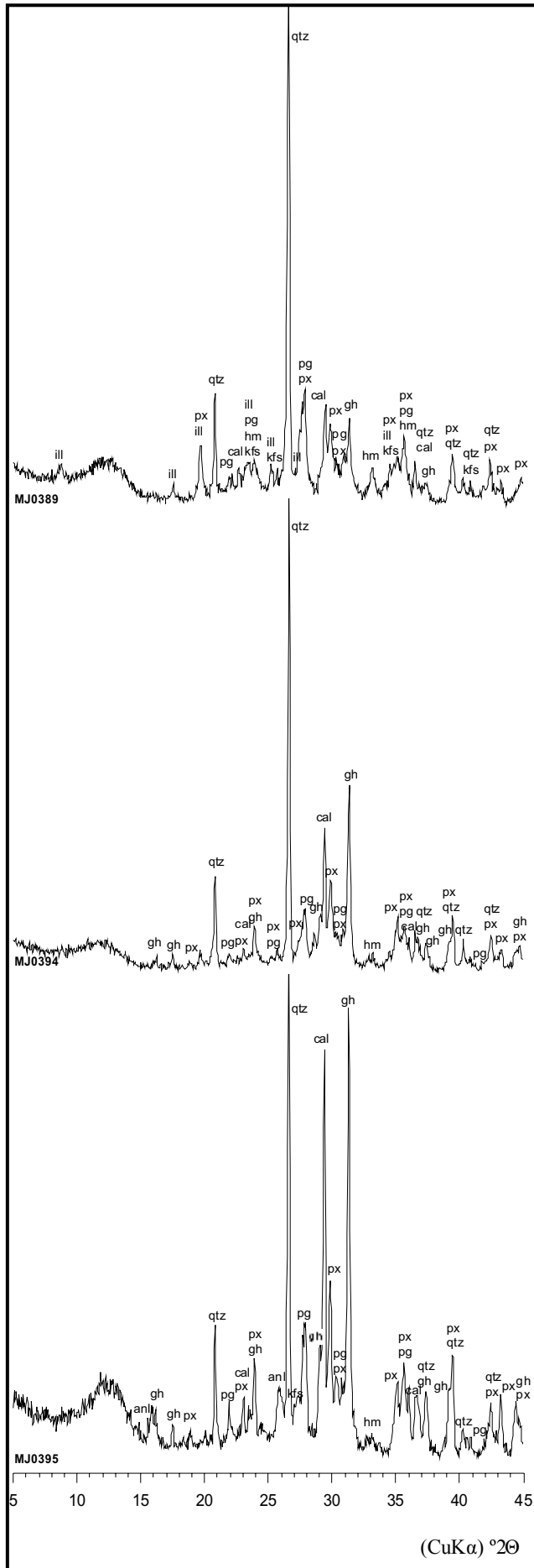
La fàbrica F1a (Figura 63, superior), representada pel difractograma de l'individu MJ0389, agrupa tres individus presentant una associació de fases cristal·lines de fil·losilicats, o minerals d'argila, del grup de les il·lites-moscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè i gehlenita. Aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè, probables fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C, mentre que la presència encara de les il·lites-moscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950-1000°C.



**Figura 62.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Lleida. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

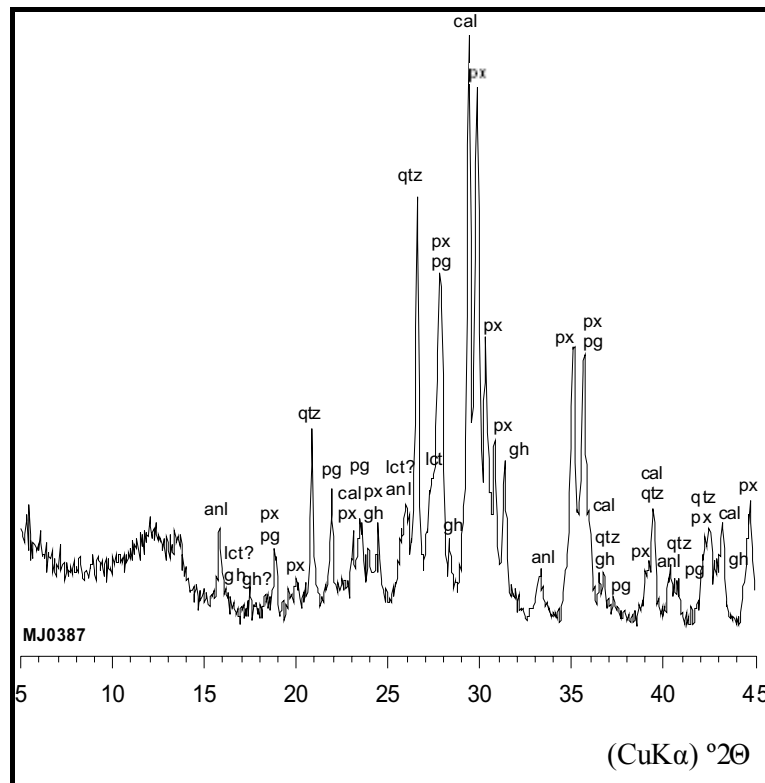
La fàbrica F2a, la més nombrosa i exemplificada pel difractograma de l'individu MJ0394 (Figura 63 centre), presenta una associació de fases cristal·lines similar a les observades en la fàbrica F1a, tot i que amb la significativa diferència que no es pot detectar la presència d'il·lites-moscovites, així com un fort desenvolupament de la gehlenita. Aquest fet permet inferir la total descomposició d'aquests minerals d'il·lites-moscovites, fet que permet estimar una TCE superior als 950-1000°C. Els individus

MJ0393 i MJ395 presenten, a més, analcima en els seus difractogrames, tot i que no gaire desenvolupada, tal i com es pot apreciar en el difractograma de l'Ic MJ0395 (Figura 63, inferior). D'aquesta manera es pot suggerir la creació de la variant F2a-anl per a aquesta fàbrica agrupant aquests dos individus alterats.



**Figura 63.** Superior: difractograma de l'Ic MJ0389, representant la fàbrica F1a. Centre: difractograma de l'Ic MJ0394 representant la fàbrica F2a; Inferior: difractograma de l'Ic MJ0395 representant la fàbrica F2a-anl  
 ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites; lc: leucita; anl: anacima.

La fàbrica F1b presenta diferències amb la fàbrica F1a, les quals poden ésser observades en el difractograma de l'individu MJ0387 (Figura 64). La primera diferència és la baixa intensitat dels pics de quars, fet que indica que aquest mineral comença a descomposar-se degut a les altes temperatures. En segon lloc, s'ha de destacar la presència de leucita, feldspatoide potàssic la cristal·lització del qual no permet observar adequadament si tot el feldspat potàssic inicial s'ha descompost o no. La cristal·lització de la leucita, amb la presència encara de gehlenita, permet estimar una TCE al voltant dels 1050°C, possiblement en el rang 1050-1100°C. Igualment, tots els individus que s'agrupen sota la fàbrica Fc presenten analcima en els seus difractogrames.

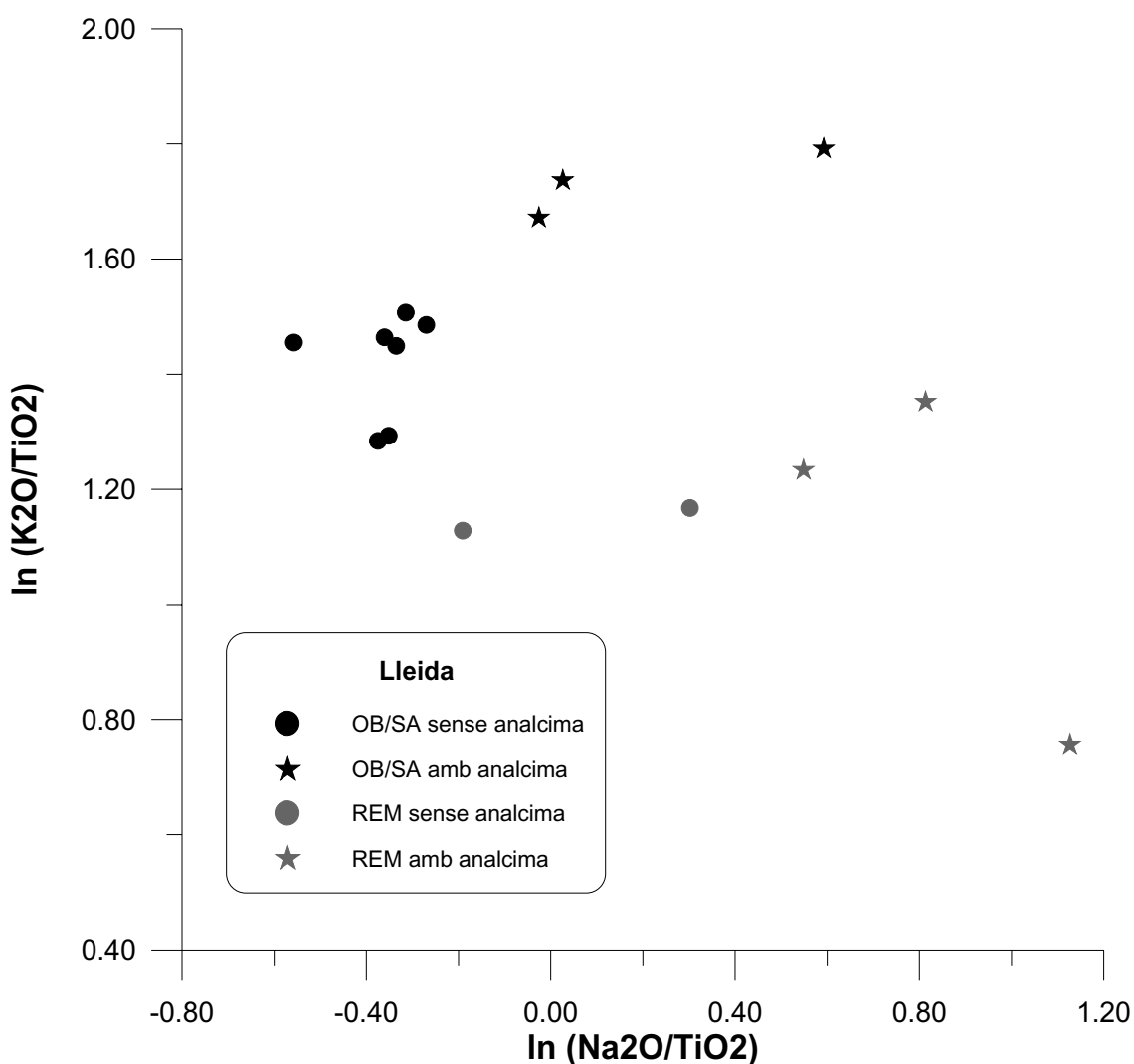


**Figura 64.** Difractograma de l'Ic MJ0387, representant la fàbrica F1b. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites;lct: leucita; anl: analcima.

La influència d'aquest doble procés d'alteració de la fase vítria, amb lixiviació de potassi i rubidi, i la subseqüent cristal·lització d'analcima, amb la fixació de sodi de les aigües circulars, es pot observar al 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 65). En aquest gràfic es pot observar clarament com els individus no afectats per aquest procés presenten 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. El gràfic mostra una clara tendència a una correlació inversa, la qual s'ha d'interpretar amb una major incidència en aquells individus més afectats.

Cal afegir que tots els individus del grup químic OB/SA, a excepció del MJ0399, es troben classificats en la fàbrica F2a o F2a-anl, mentre que els individus pertanyent al grup REM presenten dos extrems en el rang de TCE, classificant-se bé en la fàbrica F1a o bé en la fàbrica F1b.



**Figura 65.** 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 individus de Lleida separats segons les respectives agrupacions químiques establertes i la presència d'analcima en els seus difractogrames.

### 9.4.3 *Conclusions*

Les diferències químiques existents entre les dues agrupacions identificades a Lleida poden respondre possiblement a una diferent tradició de preparació de la pasta per a modelar les ceràmiques. D'aquesta manera, és possible que els artesans del grup OB/SA bé preparassin una pasta amb una addició superior de Ca (segurament com a calcita), o bé empressin una argila diferent més rica en Ca. Aquesta, tot i presentar diferències amb la pasta del grup REM, seria molt similar a la d'aquest degut, possiblement, a la proximitat geogràfica del lloc de captació, fet que es traduiria en una alta semblança geoquímica.

El fet de la homogeneïtat existent a les produccions lleidatanes pot també estar relacionat amb el paper que jugarien els gremis de ceramistes a la ciutat de Lleida, els quals podrien haver proporcionat les diferents matèries primeres als seus agremiats, tal i com feien altres gremis en altres ciutats contemporànies. D'aquesta manera, les diferències químiques observades entre els dos grups caracteritzats es deurién, probablement, a la manipulació d'aquestes matèries primeres segons una recepta o tradició pròpia de cada taller o conjunt de tallers existents. Per tal d'aprofundir en el coneixement dels paper jugat pels gremis en la producció de ceràmica majòlica de Lleida, caldria realitzar un estudi interdisciplinari molt més ampli, combinant així l'estudi de la documentació coetània i els materials arqueològics existents. En aquest cas, els ceramistes dels tallers o grups de tallers representats pels grups de referència de REM i OB/SA podrien haver afegit o no diferents quantitats de calcita i/o d'altres matèries desgreixants durant el procés de manipulació de la pasta. Aquest fet podria evidenciar les diferències químiques existents entre els dos grans grups caracteritzats. En el cas del grup REM, a on els seus continguts de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  són més alts mentre que el CaO és més baix, una explicació plausible per a aquest fet podria ésser que els seus artesans manipulessin l'argila segons una tradició consistent en depurar-la millor, obtenint així pastes més riques en fases argiloses. A aquestes pastes potser no se les enriquiria amb més calcita. Per contra, els ceramistes que produïren els individus del grup OB/SA potser sí que afegiren una quantitat major de calcita a la seva pasta, la qual presenta un CaO més elevat. Aquestes hipòtesis no descarten pas, sinó que poden ésser complementàries, la suposició que els dos grups captessin les seves matèries primeres d'argileres diferents.



L'estudi tecnològic de les ceràmiques estudiades del centre productor de Lleida ha permès identificar les alteracions produïdes pels processos deposicionals, com són la lixiviació de potassi i rubidi amb la consegüent cristallització d'analcima incorporant sodi procedent, probablement, de les aigües circulants, tal i com ha estat exposat anteriorment. D'una altra banda, s'ha pogut establir una TCE al voltant de 950/1000-1050°C per a tots els individus analitzats, amb una fluctuació de tan sols  $\pm 100^\circ\text{C}$ . Aquesta uniformitat en la TCE observada sembla reflectir la utilització d'una tecnologia amb un control molt precís del procés de cocció, així com amb un coneixement acurat de la complexa producció i maduració dels vidrats característics de les majòliques. Igualment, s'ha evidenciat un control més homogeni en les temperatures de cocció emprades en la producció del grup OB/SA, al voltant dels 950/1000°C. Per contra, la producció del grup REM sembla mostrar una fluctuació més acusada en les temperatures assolides en la fabricació de les majòliques determinades en dos extrems, de 850-950/1000°C d'una banda, a 1050-1000°C d'una altra, tot i que caldria augmentar el número d'anàlisis per DRX per tal de comprovar millor aquest darrer punt.

## **9.5 El centre productor de Paterna**

Per a la caracterització del centre productor de Paterna es va realitzar una mostra amb 20 individus ceràmics amb decoració verd i negre i una cronologia del segle XIV procedents del fons del Museu de la Ceràmica de Barcelona. Aquests individus van ésser adquirits pel Museu de la Ceràmica de Barcelona procedents de les excavacions realitzades a mitjans del segle XX en els abocadors dels antics tallers de Paterna. Aquests materials es consideren com de producció local, ja que, com s'ha mencionat, van ésser recuperats en un context d'abocador de material de ceramista, entre les quals es trobaven peces deformades o trespeus de terrisser, entre d'altres.

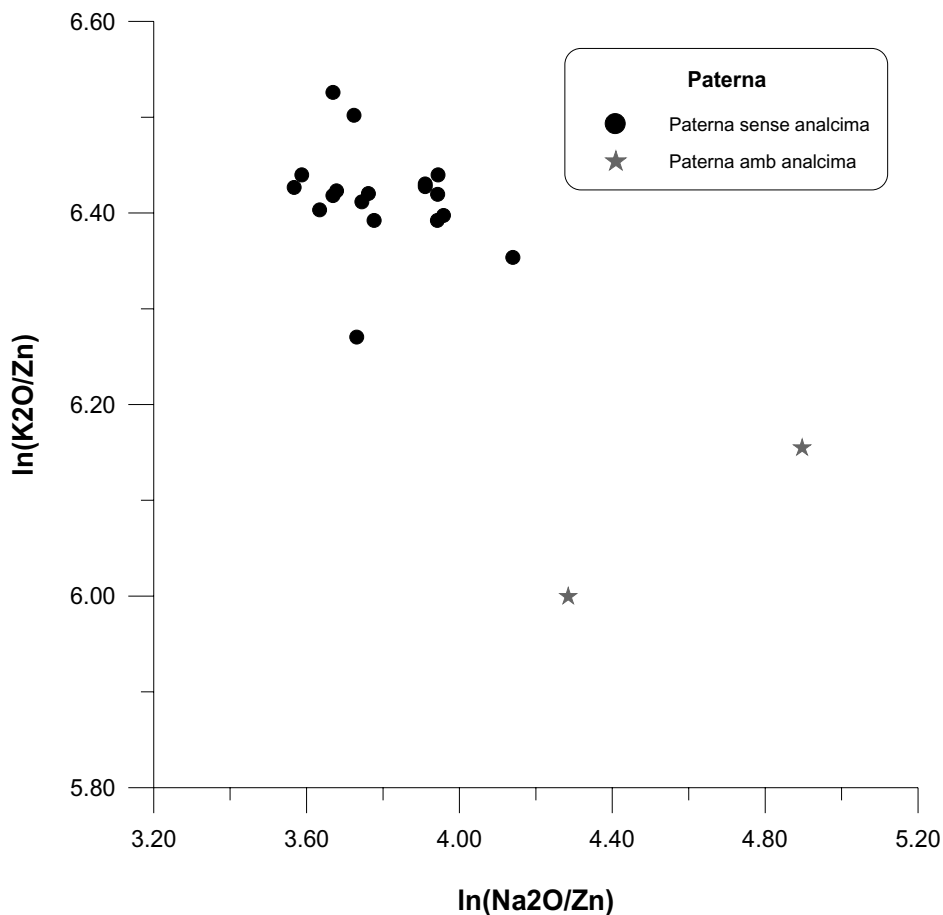
### **9.5.1 Caracterització química**

Es van seleccionar per a la seva caracterització química 20 individus ceràmics, tots ells amb decoració verda i negre. Tots aquests fragments de majòlica presenten una cronologia del segle XIV (Taula 47).

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.48, la qual permet suggerir una agrupació monogènica (Buxeda i Kilikoglou 2003). El component responsable de la majoria d'aquesta variabilitat és sobretot el Cu ( $vt/\tau_i < 0.1$ ) (Taula 50). Pel que respecta al  $\text{Na}_2\text{O}$  i el  $\text{K}_2\text{O}$ , s'ha d'apuntar, com ja s'ha

comentat anteriorment, que aquests elements es veien afectats per un doble procés d'alteració i contaminació durant l'etapa d'enterrament de les ceràmiques. Aquest doble procés, documentat en 2 dels individus analitzats (Figura 66), 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). Tal i com succeïa en altres casos estudiats en aquest treball, el  $P_2O_5$  ha estat descartat sobretot per la susceptibilitat de contaminació que hagi pogut suposar una alteració dels continguts originals de  $P_2O_5$  de la ceràmica estudiada, fet que pot venir recolzat per la seva relativa alta variabilitat ( $vt/\tau_i < 0.7$ ).

En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició:  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO,  $TiO_2$ , MgO, CaO,  $SiO_2$ , Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Ni i Cr, emprant el Zn com a divisor ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades ( $vt/\tau_i = 0.93$ ) (Buxeda i Kilikoglou 2003).



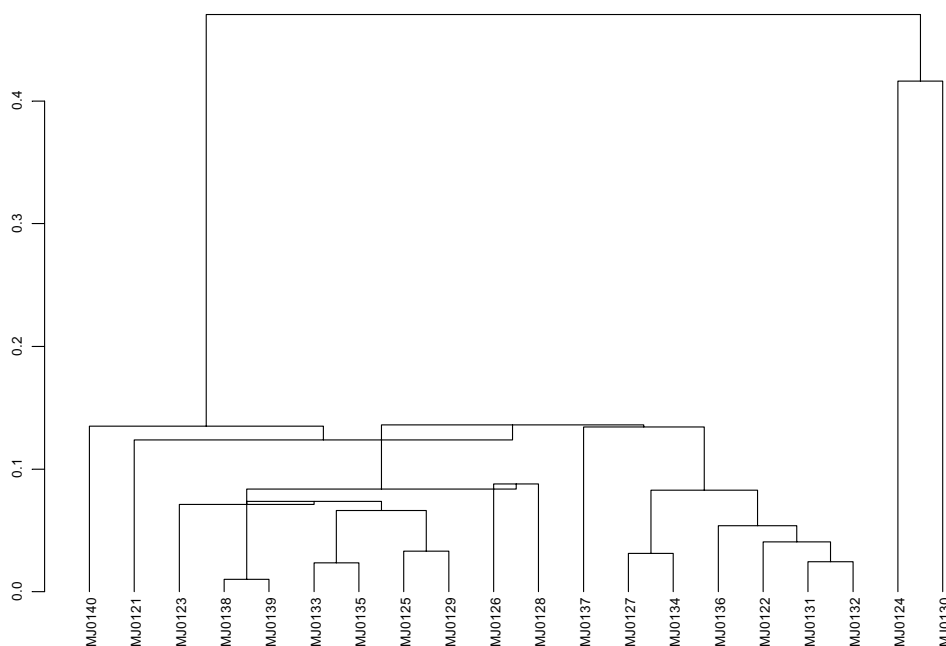
**Figura 66.** Diagrama bivariant amb els valors per FRX del  $\ln(Na_2O/Zn)$  a les abscisses i del  $\ln(K_2O/Zn)$  a les ordenades dels individus de Paterna separats segons la presència d'analcima en els seus difractograms.

A més a més, els individus MJ0124 i MJ0130 proporcionen una alta variació al conjunt de les dades en el càlcul de la matriu de variàncies – covariàncies, com es pot comprovar en calcular una nova matriu de variació composicional sense emprar aquests individus, així com tampoc els elements que major variació afegeixen al conjunt de les dades com són el Na<sub>2</sub>O, el K<sub>2</sub>O i el Cu. Aquesta nova matriu de variació composicional mostra una  $v_t$  de només 0.08 (Taula 51), fet que remarca la possibilitat d'una diferència real entre aquests dos individus i la resta d'individus que pertanyen al grup caracteritzat com a Paterna. Aquesta darrera  $v_t$  calculada es pot considerar com un valor clarament representatiu d'un grup monogenètic molt homogeni, com sembla ésser el cas (Buxeda i Kilikoglou 2003). Això s'hauria de posar en relació amb el més que possible fet de tractar-se d'unes matèries primeres iguals, que donarien una pasta argilosa molt similar, la qual, juntament amb una manipulació similar, podria evidenciar el fet de que les produccions analitzades haguessin estat preparades d'acord a una recepta o una mateixa tradició de manufactura. En aquest sentit, el CaO i el Sr presenten una variabilitat força alta ( $v_t/\tau_1 < 0.5$ ) en la darrera matriu per al conjunt de les dades restants després de l'exclusió del Na<sub>2</sub>O, el K<sub>2</sub>O, el Cu i dels dos individus diferents (Taula 52). Aquest fet podria estar relacionat amb una diferència tecnològica, la qual podria estar relacionada amb el major o menor afegiment de Ca (probablement com a calcita, CaCO<sub>3</sub>) emprat com a desgreixant de la pasta. Igualment aquest fet podria veure's relacionat amb una possible cristallització com a fase secundària de calcita durant la fase d'enterrament de la ceràmica en rehidratar-se l'òxid de calci present en la ceràmica (Buxeda i Cau 1995). Per tal de poder aprofundir en aquest aspecte caldria augmentar el nombre de ceràmiques analitzades procedents del centre productor de Paterna per tal de poder determinar l'existència de possibles tallers que haguessin treballat amb diferents tradicions artesanes. Així mateix també podria ésser convenient la possibilitat de realitzar estudis de caracterització petrogràfica mitjançant làmina prima per tal d'avaluar aquest darrer supòsit.

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).

L'estudi del dendrograma permet determinar una estructura molt compacte, la qual és formada per la fusió de tots els individus a una escala ultramètrica força curta

(0.15 aproximadament) a excepció dels individus MJ0124 i MJ0130, els quals es fusionen entre ells i a la resta d'individus a una distància ultramètrica d'aproximadament 0.4, triplicant la distància respecte la resta d'individus (Figura 67). El fet que les fusions dels diferents individus en el dendrograma es realitzi a una distància ultramètrica relativa molt baixa suggereix una homogeneïtat química molt alta, tal i com ja ha quedat palès per l'estudi de la matriu de variació composicional, clar exemple d'un grup monogenètic.



**Figura 67.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament utilitzant la Distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroides sobre les dades del centre productor de Paterna transformades en logaritmes de raons de la subcomposició:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el Zn com a divisor.

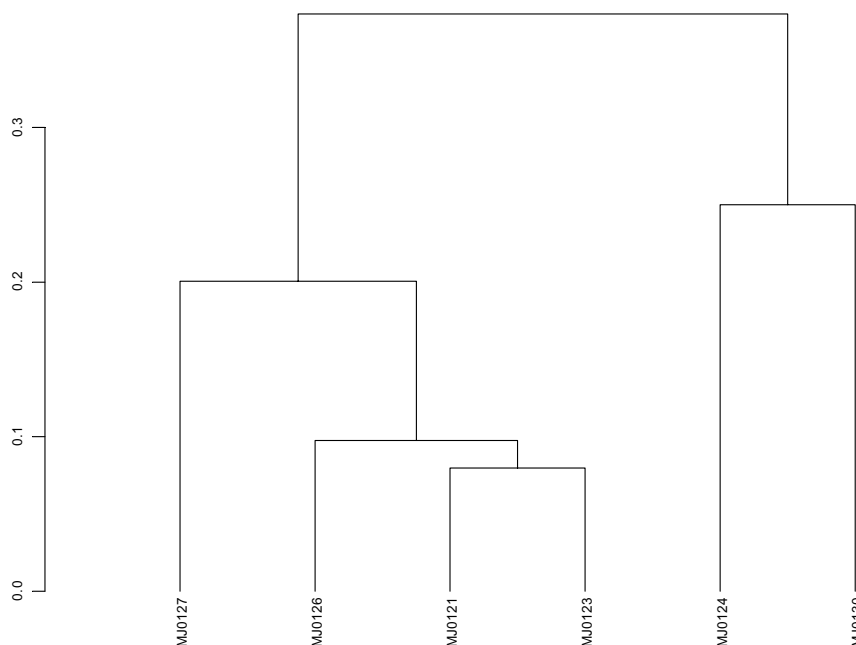
Tal i com s'ha comentat anteriorment, els individus MJ0124 i MJ0130 es diferencien ultramètricament de la resta d'individus, fins i tot entre ells mateixos. Aquestes diferències ultramètriques, responen evidentment a diferències químiques en els seus components. D'una banda, l'individu MJ0130 presenta diferències significatives en el seu contingut en  $\text{MgO}$ , així com en  $\text{CaO}$  i Sr. A més a més, aquest individu presenta petites diferències en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , així com en  $\text{SiO}_2$  i Zr, fets que poden estar relacionats amb diferències en les seves fases argilosa i sorrenca respectivament. D'altra banda, l'individu MJ0124 mostra igualment valors més alts en  $\text{CaO}$  i Sr, tal i com ja s'ha comentat, així com també en les seves fases argilosa i sorrenca, a més de petites diferències en Ba, V i Cr (Taula 53).

La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.509118 (Taula 54), valor que es pot considerar com a lleugerament alt en tractar-se d'una agrupació monogènica, tot i que cal tenir present el baix nombre d'Ic analitzats per AAN en aquest centre productor. La major part de la variabilitat de les dades es troba introduïda per la variació en els valors de As, Cs, Rb, Sb, Sr, Tb, Ca, K, Mn i Na ( $vt/\tau_i = 0.6$ ). D'aquesta manera, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables As, Rb, Sb, Sr, K i Na obtenim una variació total de només 0.174681 (Taula 55), valor significatiu per a una producció monogènica molt homogènia. Cal afegir que la variació present en el Ca i en el Cs, així com també en menor mesura en el Tb i Mn, es troba introduïda sobretot pels valors diferenciats en aquests elements en els Ic MJ0124 i MJ0130. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte aquestes variables és el La ( $vt/\tau_i = 0.9946$ ), aportant així menys del 1% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el La és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

Pel que respecta als resultats químics obtinguts de la caracterització química mitjançant l'AAN sobre 6 individus seleccionats de Paterna, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX (Taula X), s'evidencia una alta concordança amb els resultats de FRX, tot i les diferències d'elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el La com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia sense tenir en compte el Ba, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide realitzat amb el S-plus2000 (MathSoft 1999). No s'han tingut en compte el 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 l'Ic MJ0124, comporta la pèrdua de K i Rb, i la subsegüent cristal·lització d'analcima, amb

un enriquiment de Na, tal i com s'ha vist en altres produccions (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).



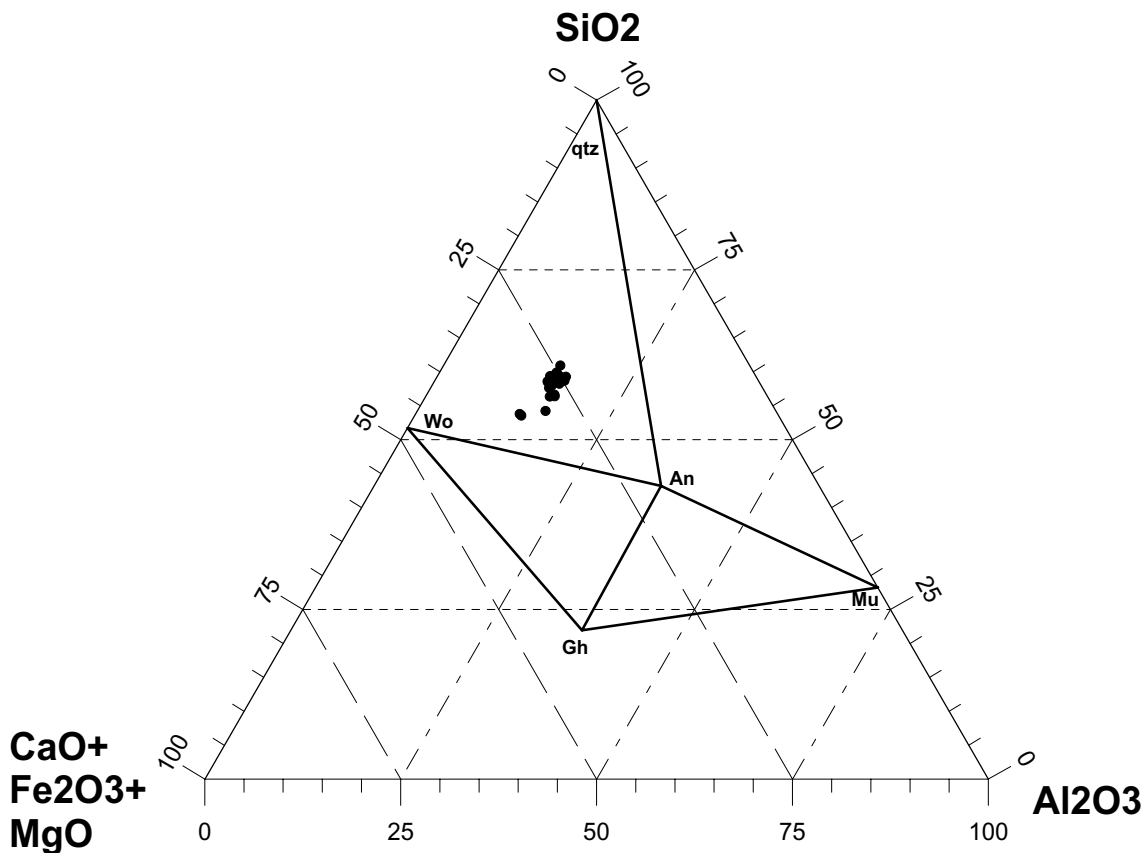
**Figura 68.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Paterna utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Eu, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el La com a divisor.

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada homogènia en 1 grup (Figura 68)., tal i com es pot desprendre's de les fusions entre els individus realitzades a una distància ultramètrica força baixa ( $<0.2$ ), al qual se li fusionen dos Ic, MJ0124 i MJ0130, a una distància lleugerament més alta ( $\approx 0.35$ ), fet que està d'acord amb les dades obtingudes per Les principals diferències observables entre aquests dos individus i la resta del grup de Paterna es deuen, sobretot, als valors més alts de Ca i més baixos de Cs d'aquests individus, així com en menor mesura als seus continguts lleugerament majors en Mn i Tb (Taula 56).

### 9.5.2 Caracterització mineralògica

Els resultats obtinguts mitjançant FRX mostren que tots els individus de Paterna es corresponen a ceràmiques definides tecnològicament com a calcàries. La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Paterna 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 69). En aquest diagrama triangular es pot observar

com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita.



**Figura 69.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Paterna. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

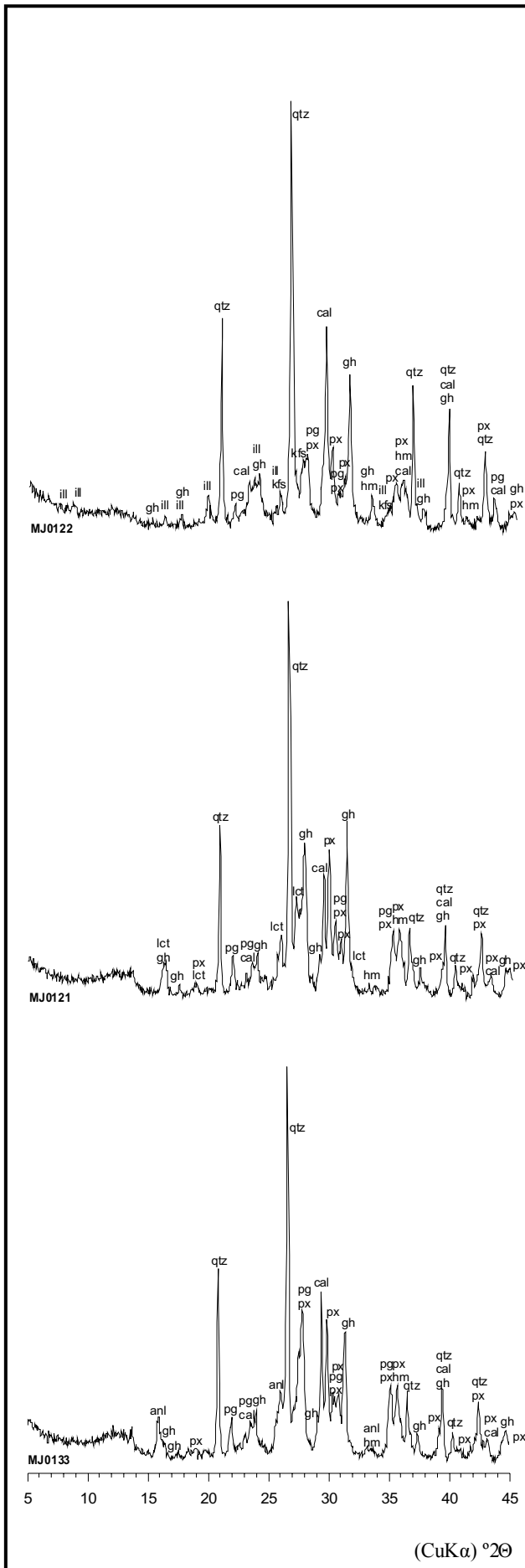
L'estudi dels difractograms de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Paterna permet realitzar una separació inicial en tres fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades. Aquestes fàbriques es corresponen amb diferències tecnològiques relacionades amb diferents temperatures de cocció per a cada fàbrica (Taula 57).

La fàbrica Fa (Figura 70 superior), representada pel difractograma de l'individu MJ0122, és la que més individus agrupa, presentant una associació de fases cristal·lines de fil·losilicats, o minerals d'argila, del grup de les il·lites-moscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè i gehlenita. Aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i de piroxè, probables fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C, mentre que la presència encara de les il·lites-moscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950-

1000°C. En aquest rang de temperatures, la presència de calcita pot deure's a l'existència de restes de calcita primària no descomposta durant la cocció. No obstant, també pot tractar-se de la presència d'algun tipus de calcita secundària, formada després de la cocció com a recombinació del CaO que no hagués participat en la formació de fases de cocció, així com també com a neoformació per precipitació des de les aigües circulants o per alteració de diverses fases minerals després de la cocció (Buxeda i Cau 1995, Cau *et al.* 2002). En qualsevol cas, la presència d'una possible calcita secundària no implicaria, en aquest cas, un problema significatiu de contaminació per calci per a la interpretació dels resultats.

La fàbrica Fb, exemplificada pel difractograma de l'individu MJ0121 (Figura 70 centre), presenta una associació de fases cristal·lines similar a les observades en la fàbrica Fa, tot i que amb la significativa diferència que no es pot detectar la presència d'il·lites-moscovites. Aquest fet permet inferir la total descomposició d'aquests minerals d'il·lites-moscovites, fet que permet estimar una TCE superior als 950-1000°C. En segon lloc, s'ha de destacar la presència de leucita, feldspatoide potàssic la cristal·lització del qual no permet observar adequadament si tot el feldspat potàssic inicial s'ha descompost o no. La cristal·lització de la leucita, amb la presència encara de gehlenita, permet estimar una TCE al voltant dels 1050°C, temperatura a la qual es comença a descompondre la gehlenita. De la fàbrica Fb es pot suggerir la creació d'una variant, la Fb-anl, ja que es dóna el cas de dos individus, MJ0124 i MJ0133 (Figura 70 inferior), que presenten analcima en els seus difractogrames.





**Figura 70.** Superior: difractograma de l'Ic MJ0122, representant la fàbrica Fa. Centre: difractograma de l'Ic MJ0121 representant la fàbrica Fb. Inferior: difractograma de l'Ic MJ0133, representant la fàbrica Fb-anl. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites; anl: anacima.

### **9.5.3 Conclusions**

Com s'ha pogut observar, la producció caracteritzada del centre productor de Paterna presenta una homogeneïtat química relativament alta, evidenciada tan per FRX com per AAN, tot i les diferències documentades entre els Ic MJ0124 i MJ130 respecte de la resta d'Ic de Paterna. Aquestes diferències podrien posar de relleu la possible existència d'una producció diferenciada a la que s'ha determinat per a la majoria d'Ic analitzats. Aquesta producció diferenciada es podria haver realitzat al mateix centre productor per part d'un altre ceramista o grup de tallers que treballessin amb les mateixes matèries primeres però emprant una tradició de preparació de la pasta lleugerament diferent amb l'afegit d'alguna fase que aportí una quantitat major de Ca. D'altra banda, i a l'espera d'altres resultats, tampoc es pot descartar una possible relació entre aquestes diferències i la possibilitat de l'existència de calcita secundària. Una altra hipòtesi seria el fet d'una mala classificació arqueològica d'aquests individus, els quals podrien haver pertangut en realitat a un altre centre productor. Aquest podria ésser plausiblement el de Manises, geogràficament molt proper a Paterna, fet que podria explicar la semblança química entre els Ic MJ0124 i MJ0130 amb la resta d'Ic de Paterna. Tot i això, i d'acord amb les característiques tipològiques i decoratives dels individus, així com pel fet d'haver-se recuperat als testers de Paterna, es podria suggerir amb més probabilitat un origen de Paterna. Per tal d'explorar aquests fets caldria realitzar un estudi més aprofundit sobre el centre productor de Paterna, englobant diferents possibles produccions de diferents cronologies, i la seva comparació amb Manises. No obstant, cal aclarir que les petites variacions químiques presents entre els diferents Ic estudiats, les quals tenen com a resultat les lleugeres alçades de fusió entre els individus, han de considerar-se com a normals en un procés tecnològic quasi industrial, tot i que encara amb un gran component artesanal. Igualment, cal pensar que, tot i que els gremis de ceramistes proporcionessin generalment les matèries primeres, la pasta a emprar per a la fabricació de les ceràmiques seria preparada pel propi artesà segons la seva tradició artesana. Tot i no disposar d'un gran nombre de majòliques analitzades de Paterna amb diferents decoracions i tipologies, així com tampoc d'una llarga seqüència cronològica, segons els resultats aconseguits, podem suggerir que la pasta emprada per a la majòlica produïda al grup caracteritzat de Paterna seria molt homogènia.

En un altre sentit, les dades químiques de FRX presentades en aquest treball sobre el centre productor de Paterna semblen mostrar una bona concordança amb aquelles publicades per Molera *et al.* (1996, 1997b, 2001c), especialment pel que respecta al grup B, i d'aquest sobretot aquelles ceràmiques del segle XIII, tot i que amb una quantitat major en SiO<sub>2</sub>.

## **9.6 El centre productor de Manises**

Per a la caracterització del centre productor de Manises es va realitzar una mostra amb 20 individus ceràmics procedents del fons del Museu de la Ceràmica de Barcelona. Aquests individus van ésser adquirits pel Museu de la Ceràmica de Barcelona procedents de les excavacions realitzades a mitjans del segle XX en els abocadors dels antics tallers de Manises. Aquests materials es consideren com de producció local, ja que, com s'ha mencionat, van ésser recuperats en un context d'abocador de material de ceramista, entre les quals es trobaven peces deformades o trespeus de terrisser, entre d'altres.

### **9.6.1 Caracterització química**

Es va seleccionar per a la seva caracterització química 15 individus ceràmics amb decoració de reflex metàl·lic i blau, així com 5 més amb decoració integrament en reflex metàl·lic. Tots aquests fragments de majòlica presenten una cronologia del segle XV (Taula 58).

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.56, la qual permet suggerir una agrupació monogènica (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsable per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i el Cu ( $vt/\tau_i < 0.5$ ) (Taula 59). A més a més, l'individu MJ0141 proporciona una alta variació a la variable del Ba en el càlcul de la matriu de variàncies – covariàncies, degut essencialment a un valor aberrant de Ba (3282 ppm) (Taula 61). En aquest sentit, queda aclarit el paper pertorbador que juga l'individu MJ0141 en el conjunt de les dades com a conseqüència del seu alt contingut en Ba, el qual es podria atribuir segurament a una contaminació. D'aquesta manera, en calcular una nova matriu de variació composicional, aquest cop sense tenir en compte aquest individu ni el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i el Cu, obtenim una nova  $vt$  de només 0.09 (Taula 60), valor que es pot considerar clarament com a representatiu d'un grup monogenètic molt homogeni, com sembla ésser el cas

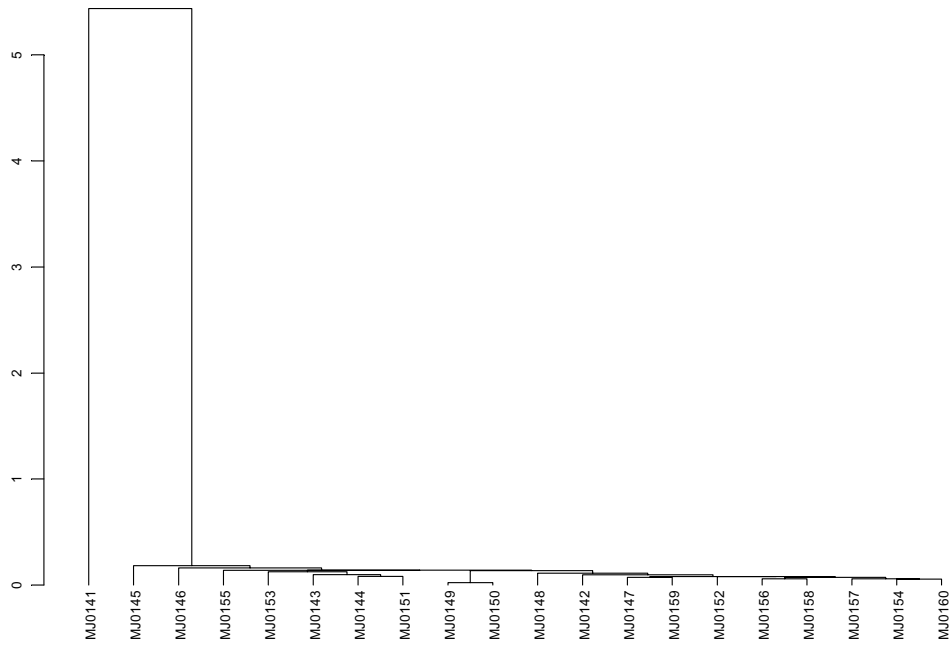
(Buxeda i Kilikoglou 2003). Això s'hauria de posar en relació amb el més que possible fet de tractar-se d'unes matèries primeres iguals, que donarien una pasta argilosa molt similar, la qual, juntament amb una manipulació similar, podria evidenciar el fet de que les produccions analitzades haguessin estat preparades d'acord a una recepta o una mateixa tradició de manufactura.

En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  i  $\text{Cr}$ , emprant el  $\text{Nb}$  com a divisor ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades ( $v_t/\tau_i=0.93$ ) (Buxeda i Kilikoglou 2003).

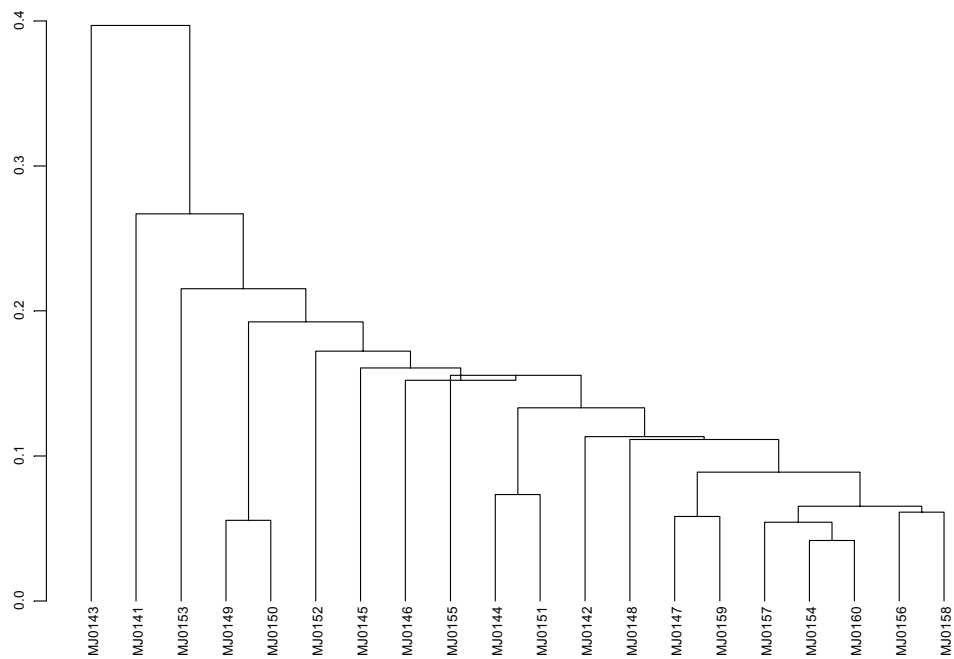
Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroides realitzat amb el programa S-plus2000 (MathSoft 1999).

L'estudi del dendrograma permet determinar una estructura molt compacte, la qual és formada per tots els individus a excepció de l'individu MJ0141. Aquest darrer Ic presenta un valor anormalment alt respecte a la resta d'Ic de Manises, fet que podria deure's a una contaminació de Ba ocorreguda durant l'etapa d'enterrament de la ceràmica. Les fusions dels diferents individus en el dendrograma es realitzen a una distància ultramètrica relativa molt baixa (Figura 71), el que suggereix una homogeneïtat química molt alta, tal i com ja ha quedat palès per l'estudi de la matriu de variació composicional amb una  $v_t$  de 0.09 (Taula 60), clar exemple d'un grup monogenètic.

Com ja s'ha comentat anteriorment, l'individu MJ0141 queda desplaçat de la resta del conjunt d'individus de Manises com a conseqüència d'uns valors de Ba anormalment alts. Tal i com es pot veure en la Figura 72, l'individu MJ0141 clarament pertany al grup caracteritzat de Manises, ja que la resta dels valors dels elements caracteritzats per FRX coincideixen amb la resta d'individus.



**Figura 71.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament utilitzant la Distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide sobre les dades del centre productor de Paterna transformades en logaritmes de raons de la subcomposició:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO, MgO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el Nb com a divisor.



**Figura 72.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament utilitzant la Distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide sobre les dades del centre productor de Paterna transformades en logaritmes de raons de la subcomposició:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO, MgO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el Nb com a divisor.

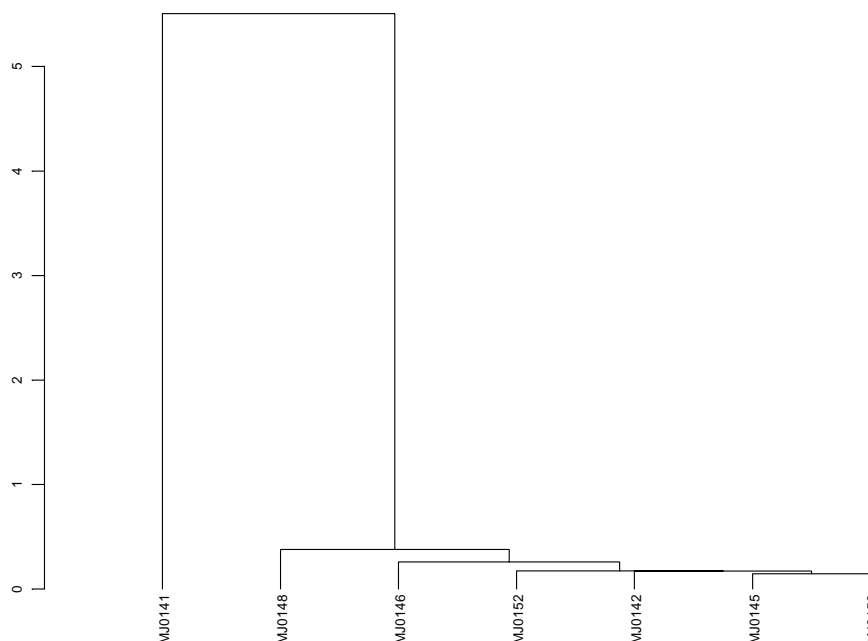
Pel que respecta als resultats químics obtinguts de la caracterització química mitjançant l'AAN sobre 7 individus seleccionats de Manises, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, s'evidencia una alta concordança amb els resultats de FRX, tot i les diferències d'elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el La com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.908810, valor que es pot considerar com a massa alt en tractar-se d'una agrupació monogènica. En aquest sentit, el màxim component responsable per a la majoria d'aquesta variabilitat és sobretot el Ba ( $vt/\tau_i < 0.04$ ) (Taula 62). La major part de la variació de les dades es troba introduïda pel valor anormalment alt del Ba en l'Ic MJ0141 (3548 ppm) (Taula 64), tal i com ja ha estat descrit per FRX. D'aquesta manera, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte aquest Ic obtenim una variació total de només 0.165320 (Taula 63), valor significatiu per a una producció monogènica molt homogènia. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte l'Ic MJ0141 és el La ( $vt/\tau_i = 0.9856$ ), aportant així menys del 1.5% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el La és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

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

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada molt homogènia en 1 grup (Figura 73), tal i com es pot desprendre's de les fusions entre els individus realitzades a una distància ultramètrica força baixa ( $< 0.3$ ), fet que està d'acord amb les dades obtingudes per FRX. Com s'ha pogut observar, la producció caracteritzada del centre productor de Manises presenta una gran homogeneïtat química, evidenciada tan per FRX com per AAN. No obstant, cal aclarir que les petites variacions químiques presents entre els diferents Ic estudiats, les quals tenen com a

resultat les lleugeres alçades de fusió entre els individus, han de considerar-se com a normals en un procés tecnològic quasi industrial, tot i que encara amb un gran component artesanal. Igualment, cal pensar que, tot i que els gremis de ceramistes proporcionessin generalment les matèries primeres, la pasta a emprar per a la fabricació de les ceràmiques seria preparada pel propi artesà segons la seva tradició artesana.



**Figura 73.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Manises utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centreide sobre la subcomposició Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Eu, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el La com a divisor.

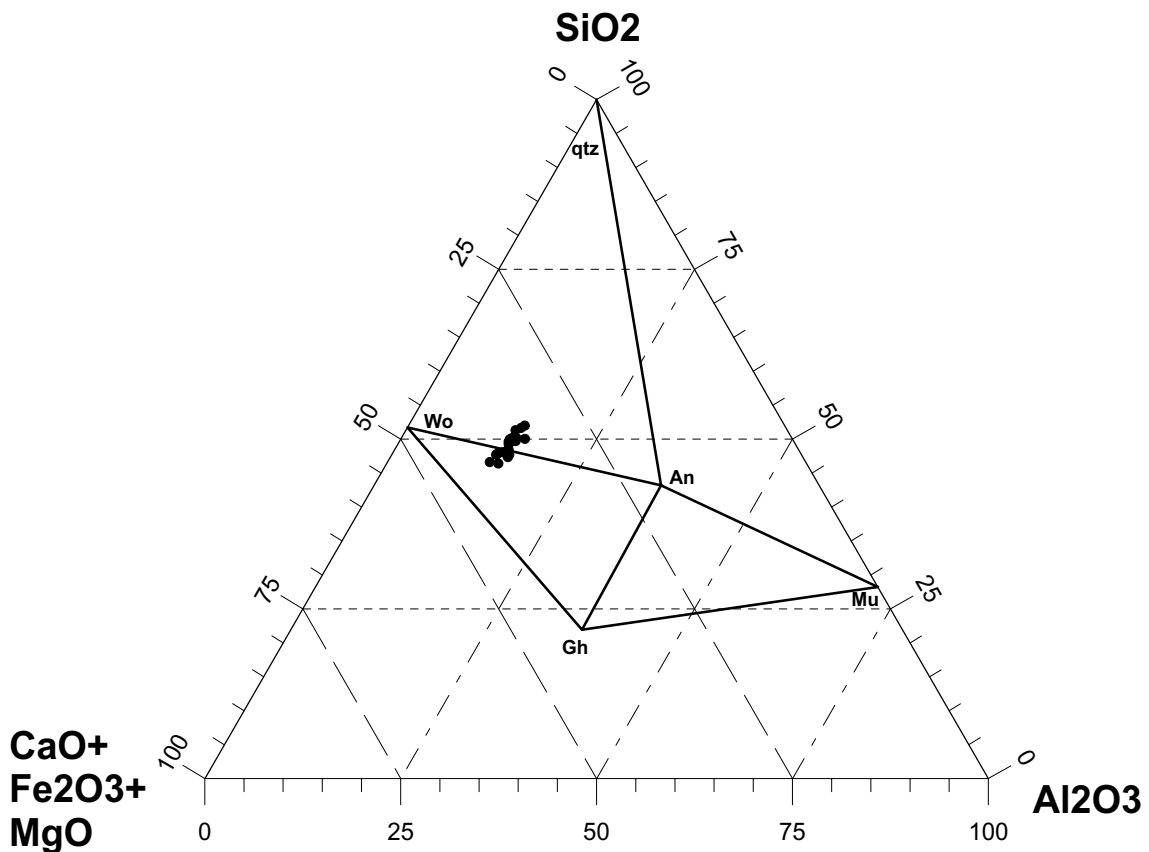
### 9.6.2 *Caracterització mineralògica*

Els resultats obtinguts mitjançant FRX mostren que tots els individus de Manises es corresponen a ceràmiques definides tecnològicament com a calcàries.

La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Manises 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 74). En aquest diagrama triangular es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita. L'estudi dels difractogrames obtingut per l'anàlisi de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Manises permet, a més de l'observació dels possibles processos d'alteració

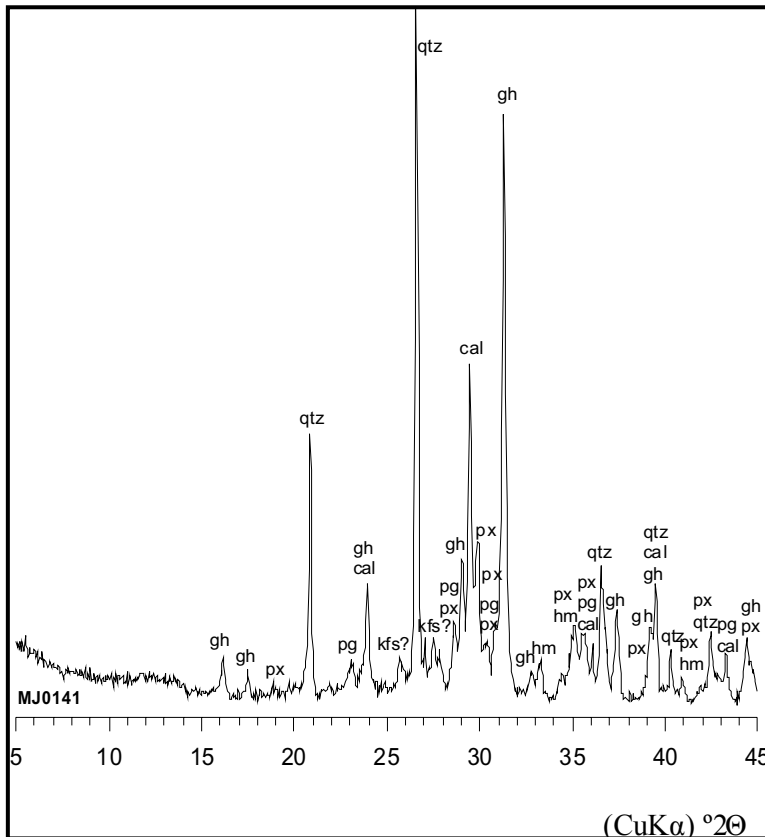
durant l'enterrament, realitzar una avaluació de les temperatures de cocció equivalent (TCE) determinades en les majòliques del centre productor de Manises (Taula 65).

Els individus analitzats de Manises presenten una gran homogeneïtat, no tan sols química sinó també mineralògica. Tots els individus estudiats mostren uns difractogrames molt similars, fet que s'ha de relacionar amb una gran homogeneïtat química i un alt control de les matèries primeres, així com de les temperatures de cocció per part dels ceramistes que les van produir. D'aquesta manera, tots els individus presenten quars, calcita, possibles restes de feldspat potàssic, hematites i fases que es poden considerar de cocció com són els piroxens, la plagiòclasi i la gehlenita. El fet que les il·lites-moscovites s'hagin descompost totalment, unit a la presència de piroxè i gehlenita, així com la cristal·lització de plagiòclasi, permet estimar una TCE en el rang 1000-1050°C. Cal destacar que aquests individus no presenten cap d'ells analcima com a fase secundària. Així, aquests individus formen una fàbrica única, la Fa, representada per l'Ic MJ0141 (Figura 75).



**Figura 74.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Manises. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.





**Figura 75.** Difractograma de l'Ic MJ0141, representant la fàbrica determinada al centre productor de Manises. qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites.

### 9.6.3 Conclusions

Tot i no disposar d'un gran nombre de majòliques analitzades de Manises amb diferents decoracions i tipologies, així com tampoc d'una llarga seqüència cronològica, segons els resultats obtinguts, podem suggerir que la pasta emprada per a la majòlica produïda a Manises seria la mateixa indistintament del tipus de decoració aplicada, com serien els motius en reflex metàl·lic o en blau i reflex. En aquest sentit, i tal i com s'ha documentat en altres centres productors, s'ha pogut caracteritzar una composició química molt similar per a totes les ceràmiques estudiades amb independència de la seva tipologia i/o funcionalitat.

L'existència d'una gran homogeneïtat entre els individus analitzats no només queda patent a partir de l'anàlisi química, sinó que també s'ha corroborat a través de l'estudi mineralògic. Aquest mostra una alta similitud entre els individus, suggerint una TCE igual per a tots. Aquest fet estaria relacionat amb un gran control de les temperatures de cocció emprades pels ceramistes del centre de Manises en les seves produccions.

Cal comentar que els resultats químics d'AAN presentats per Hughes i Vince (1986) mostren una alta semblança en la major part dels elements coincidents, especialment amb el grup 3.

## **9.7 El centre productor de Terol**

Per a la caracterització del centre productor de Terol es va realitzar una mostra amb 34 individus ceràmics procedents del fons del Museu de la Ceràmica de Barcelona, la majoria decorats en verd i negre datats en els segles XIII-XIV, així com un individu decorat en verd i blau del segle XVII i un altre només en blau datat en el segle XVIII (Taula 66). Aquests individus havien estat recuperats gràcies a les excavacions realitzades per Llubí als anys 50 en els abocadors dels antics tallers de Terol i considerats com de producció local degut al seu context arqueològic.

### **9.7.1 Caracterització química**

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.995242, la qual suggereix una agrupació poligènica (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsable per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot  $P_2O_5$ , CaO, Cu i Ni ( $vt/\tau_i < 0.4$ ) (Taula 67). En aquest sentit, l'individu MJ0017 proporciona una alta variació a la variable del CaO en el càlcul de la matriu de variàncies – covariàncies, degut essencialment a un valor molt alt de CaO (23.19%) (Taula 69). Igualment, els Ic MJ0020 i MJ0030 mostren uns continguts de Ni que tripliquen els de la resta d'Ic de Terol. Aquests individus fan que el Ni mostri una alta variabilitat en el conjunt de les dades. D'aquesta manera, en calcular una nova matriu de variació composicional, aquest cop sense tenir en compte el  $P_2O_5$  i Cu, obtenim una nova  $vt$  de només 0.451128 (Taula 68), valor que pot posar de relleu la concurrència de més d'una agrupació monogènica en el sí del conjunt d'individus estudiats (Buxeda i Kilikoglou 2003). D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és el  $Fe_2O_3$  ( $vt/\tau_i = 0.9285$ ), aportant així només un 5% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el  $Fe_2O_3$  s'ha escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons. A més a més, en aquesta nova matriu de variació composicional, els elements que més variabilitat aporten al conjunt de les dades són el MnO, el CaO, el  $Na_2O$ , el  $K_2O$ , el Zr, el Ce, el Sr i el Ni ( $vt/\tau_i < 0.43$ ) (Taula 68). Cal afegir que la variabilitat del MnO pot estar influenciada pel fet que la decoració pintada en negra de

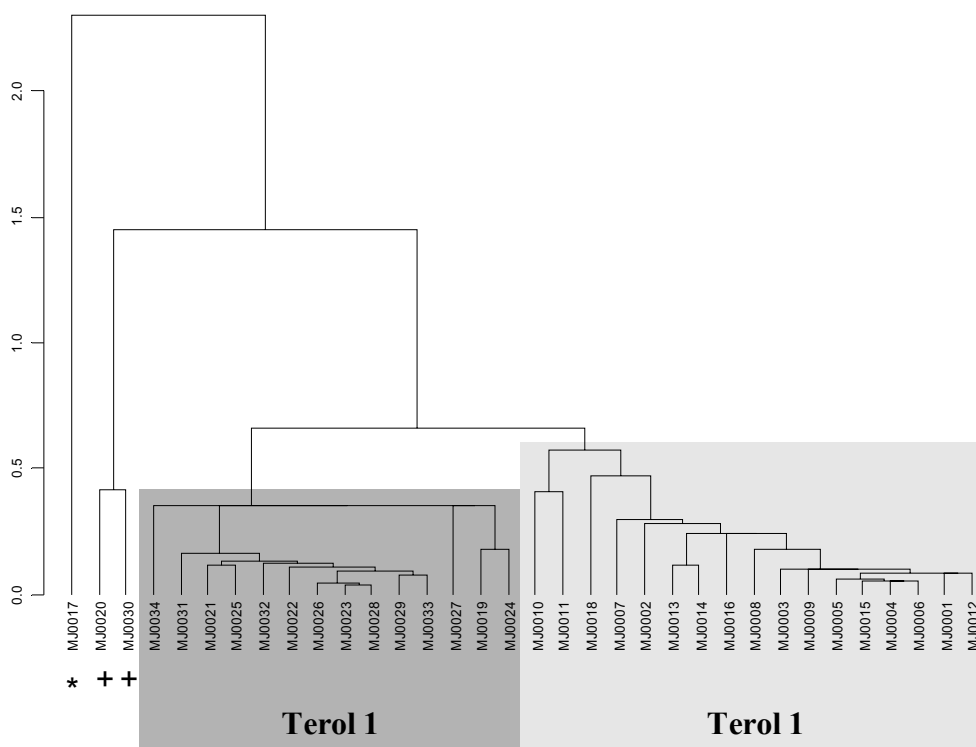
les ceràmiques de Terol, que és la que presenten la majoria de l'aquestes, està composta bàsicament per aquest element. D'aquesta manera el MnO quantificat a la matriu ceràmica podria haver-se vist afectat per aquest fet, motiu pel qual la seva variabilitat no es podria considerar com a rellevant en aquest cas.

En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a divisor ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades (Buxeda i Kilikoglou 2003).

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).

L'estudi del dendrograma permet determinar una estructura en dues agrupacions amb fusions realitzades a una distància ultramètrica d'aproximadament 0.6 (Figura 76). L'Ic MJ0017 presenta alts continguts en CaO i, per extensió, també en Sr. Aquestes diferències resulten en la seva fusió a una distància ultramètrica més gran respecte de la resta d'Ic, al voltant de 0.25. Pel que respecta als Ic MJ0020 i MJ0030, aquests presenten uns continguts en Ni tres vegades superiors al de la resta d'Ic de Terol, fet primordial que els fa separar-se en l'anàlisi d'agrupament. Caldria explorar l'origen de l'alt contingut en Ni d'aquests individus, ja que l'origen pot deure's a una possible contaminació o bé a una opció tecnològica diferenciada. Pel que respecta a l'estructura principal, organitzada en dues grans agrupacions (Terol 1 i Terol 2), trobem que les seves diferències químiques són notables pel que respecta als seus continguts en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En aquest sentit, Terol 1 presenta una fase argilosa més alta, mentre que contràriament és el grup de Terol 2 qui mostra una fase sorrenca més elevada, fet deduïble pels seus continguts més elevats en SiO<sub>2</sub> i Zr. A més a més, el Ba i el Zn dels Ic que pertanyen al grup de Terol 1 mostren uns continguts més elevats (Taula 69). Cal afegir que tan l'Ic MJ0017, com els Ic MJ0020 i MJ0030, semblen concordar químicament al grup de Terol 1, un cop no considerats les seves diferències en CaO, Sr, SiO<sub>2</sub> i Zr, així com en Ni, respectivament. No obstant, aquestes diferències químiques sumades al fet que l'Ic MJ0017 pertanyi a una producció posterior (s. XVII), fet que podria haver comportat diferències tecnològiques en la seva manufactura, suggereix

adscriure aquest Ic a una producció diferenciada encara no determinada. Aquest fet podria explicar la seva diferència en CaO i Sr, així com en SiO<sub>2</sub>.



**Figura 76.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX del centre productor de Terol utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroides sobre la subcomposició Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a divisor. \* Ic MJ0017 amb Ca i Sr alt i SiO<sub>2</sub> baix. + Ic MJ0020 i MJ0030 amb Ni alts.

La *vt* observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 1.145961, valor que evidencia una alta variabilitat en el conjunt de les dades, suggerint així una agrupació heterogènia en el conjunt de les dades, a més dels problemes de variació que presenten certs elements detectats. En aquest sentit, els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot As, Cs, Hf, Rb, Sb, Sr, Zr, Ba, K, Mn i Na ( $vt/\tau_1 < 0.5$ ) (Taula 70). En calcular una nova matriu de variació composicional sense tenir en compte els elements que mostren una variació més ampla (As, Rb, Sr, K i Na) bé natural o bé per falta de precisió de la tècnica analítica, obtenim una variació total de 0.381177 (Taula 71). Aquesta *vt*, tot i ésser relativament baixa, no es pot considerar com a significativa per a una producció monogènica molt homogènia, sinó que es pot suggerir una certa agrupació més aviat heterogènia. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la nova matriu de variació

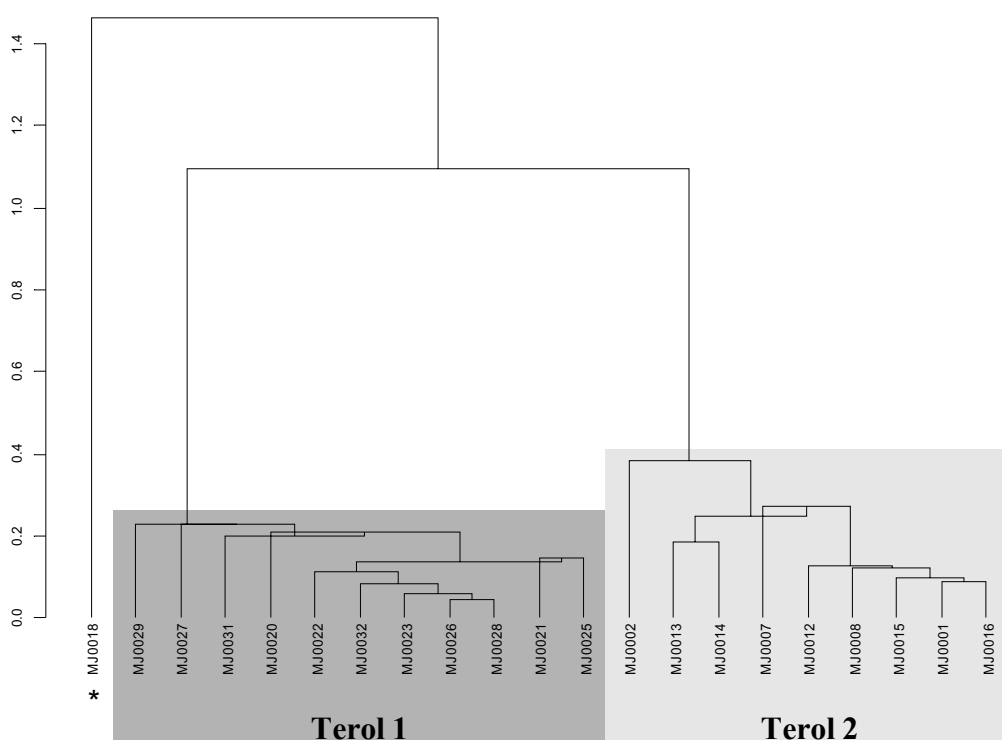
calculada és el Sm ( $v_t/\tau_i = 0.9780$ ). Conseqüentment, el Sm és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

Els resultats químics obtinguts de la caracterització química mitjançant l'AAN sobre 21 individus seleccionats de Terol, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, permeten determinar una concordança amb els resultats de FRX pel que respecta a la homogeneïtat química dels individus i la diferenciació de dos grups, tot i les diferències d'elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, La, Lu, Nd, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el Sm com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

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

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada molt en 2 grans grups (Figura 77), els quals es fusionen a una distància ultramètrica de 1.10. Els Ic que formen ambdós grups mostren una alta homogeneïtat química, tal i com es pot desprendre's de les fusions entre els individus realitzades a una distància ultramètrica baixa (entre 0.2 i 0.4), fet que està d'acord amb les dades de FRX estudiades. Els grups establerts en l'estudi dels individus procedents de Terol presenten certes diferències químiques força significatives. En aquest sentit, el grup de Terol 1 mostra uns continguts més elevats en Hf, Sb, Zr i Mn que no pas Terol 2. Mentrestant, Terol 2 exhibeix uns valors més alts en U, Cs, Rb, Ba i K, així com també lleugerament més alts en Ca (Taula 72). L'Ic MJ0018, emplaçat marginalment a l'esquerra del dendrograma, es fusiona amb la resta d'individus a una distància superior (1.4) com a resultat de les seves diferències en Cs, Ba, Ca, Mn i Ti (Figura 77). Aquestes diferències, tot i que mostra una alta similitud a la resta d'Ic del grup Terol 2, podria indicar una producció diferenciada d'aquesta. Aquesta hipòtesi es podria recolzar arqueològicament, ja que és una peça datada del segle XVIII, gairebé cinc segles posterior. Aquest fet podria suggerir una producció diferent en el mateix centre productor, la qual implicaria una

diferència tecnològica respecte de la resta d'Ic analitzats, pel que respecta a una pasta diferent. Aquestes diferències no s'han detectat mitjançant els anàlisis per FRX degut a la falta de resolució del mètode, essent l'AAN més potent i amb capacitat per a detectar elements molt discriminants en potència. La hipòtesi de l'existència d'una pasta diferent, la qual podria indicar un canvi tecnològic o una diferent tradició o recepta de preparació d'aquesta, hauria d'ésser contrastada mitjançant l'anàlisi d'un nombre significatiu de peces corresponent a aquest període. Només així es podria comprovar o refutar la hipòtesi aquí suggerida.



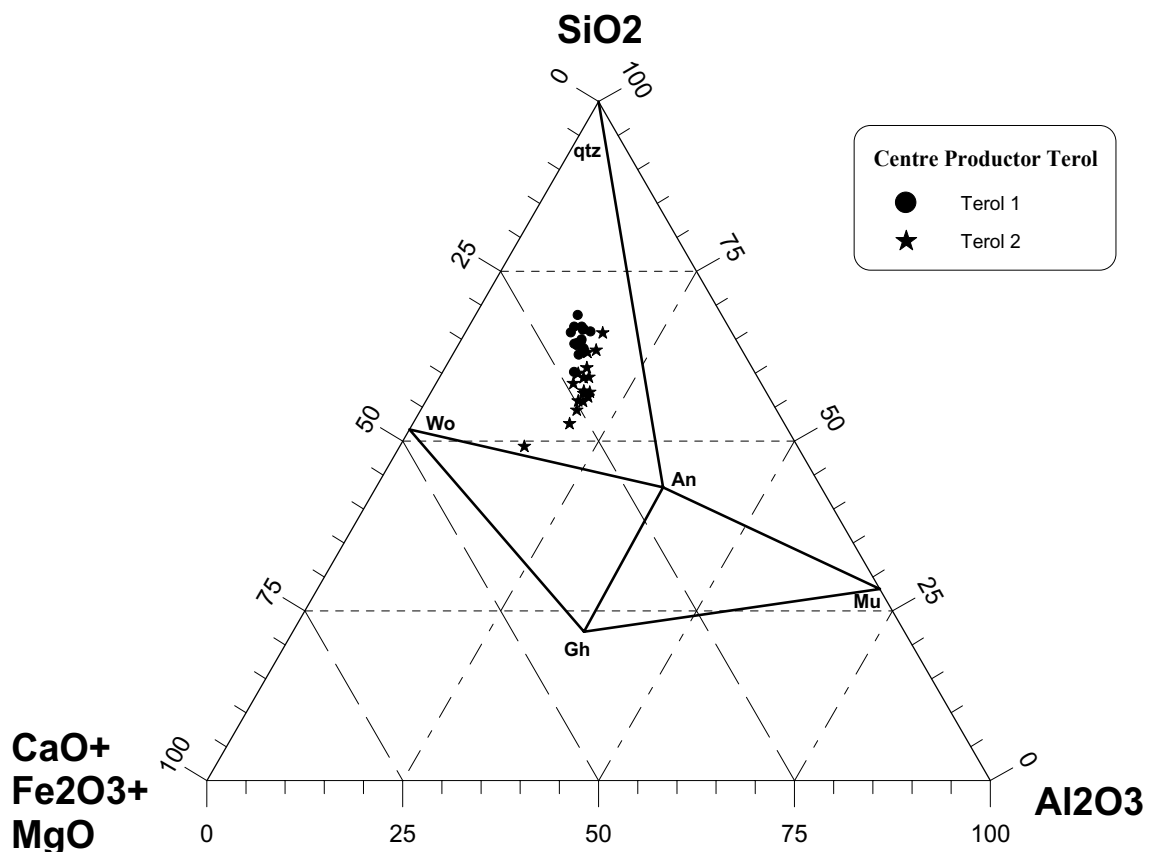
**Figura 77.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Terol utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició La, Lu, Nd, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Ce, Fe, Hf, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el Sm com a divisor. \* Ic MJ0018 (veure text).

### 9.7.2 Caracterització mineralògica

Cal destacar que totes les ceràmiques analitzades pertanyent al centre productors de Terol són calcàries, és a dir, presenten uns continguts superiors al 5% de CaO. Tot i això, Terol exhibeix uns continguts mitjans de gairebé 9%, que en comparació amb la

resta de produccions són relativament baixos (Taula 72). Aquest fet distingeix clarament les produccions realitzades a Terol de la resta ja que, mentre a aquests darrers centres productors les pastes de les ceràmiques presenten uns colors rosats o cremosos, a Terol les pastes són clarament vermelloses en la seva majoria. Això és explicat pel fet que les argiles emprades deuriem ser originàriament, amb moltes possibilitats, riques en òxids de ferro i pobres en CaO, facilitant el creixement de cristalls d'hematites i atorgant tons vermellosos a la pasta resultant 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  $Fe_2O_3$  es troben al voltant del 5-6% en el cas de Terol (Taula 66) (Taula 72).

La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Terol es pot observar en el sistema  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$  (Figura 78). En aquest diagrama triangular es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben dividits entre els triangles d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita i quars-anortita-mullita.



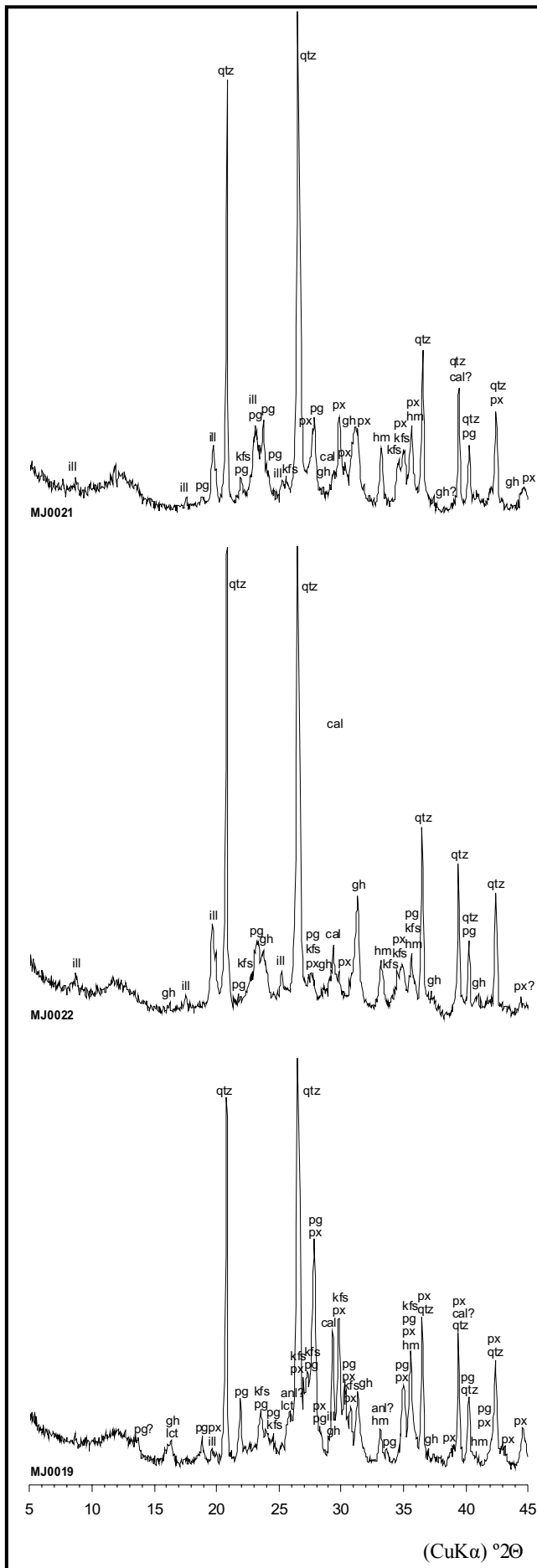
**Figura 78.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Terol. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

L'estudi dels difractogrames de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Terol permet realitzar una separació inicial en 7 fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades i d'acord amb els dos grups químics establerts per provinença, Terol 1 i 2 (Taulas 73, 74 i 75).

La fàbrica F1a del grup Terol 1, representada pel difractograma de l'individu MJ0021 (Figura 79 superior), presenta una associació de fases cristal·lines del grup de les il·lites-muscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè i gehlenita. Aquesta associació de fases minerals permet estimar una (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè com a probables fases minerals de cocció indica que durant la cocció original es va superar la temperatura dels 850°C. A més, la presència de les il·lites-muscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950/1000°C, ja que a aquesta temperatura es descomponen. La presència de calcita a aquestes temperatures pot deure's a l'existència de restes de calcita primària que no es va descompondre durant la cocció originària. Així mateix, pot tractar-se de calcita secundària, formada després de la cocció com a recombinació del CaO que no hagués format part de cap fase mineral secundària, o com a calcita de neoformació per precipitació des de les aigües de circulació durant l'enterrament o per l'alteració de diverses fases minerals després de la cocció (Buxeda i Cau 1995, Cau *et al.* 2002).

La fàbrica F1b del grup Terol 1 agrupa a la major part dels individus d'aquest grup (Taula 79 centre). Aquesta fàbrica queda reflectida pel difractograma de l'individu MJ0022 (Figura 79 centre). Aquest també presenta una associació de fases cristal·lines de filosilicats (o minerals d'argiles) del grup de les il·lites-muscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites i, sobretot, un fort desenvolupament de la gehlenita i de piroxens, permetent estimar una TCE en la part superior del rang 950/1000°C.





**Figura 79.** Superior: difractograma de l'Ic MJ0021, representant la fàbrica F1a. Centre: difractograma de l'Ic MJ0022 representant la fàbrica F1b. Inferior: difractograma de l'Ic MJ0019, representant la fàbrica F1c. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcali; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites.

La fàbrica F1c del grup Terol 1 es troba composta per dos individus, MJ0019 i MJ0027 (Figura 79 inferior) i representada pel primer d'aquests. Aquesta darrera fàbrica del grup Terol 1 presenta diferències marcades amb les altres dues fàbriques ja comentades. Primerament presenta una lleugera baixada de la intensitat dels pics del quars, el que podria indicar que aquest mineral comença a descompondre's degut a les elevades temperatures. També és remarcable l'absència d'il·lites-muscovites, ja descompostes a aquesta temperatura. La presència de leucita, que es tracta d'un feldspatoid potàssic, no permet observar adequadament si tot el feldspat potàssic inicial s'ha descompost o no. D'aquesta manera, la presència de leucita, amb la presència encara de gehlenita, permet estimar una TCE al voltant dels 1050°C, possiblement en el rang 1000/1050°C.

La fàbrica F2a del grup Terol 2 (Figura 80 superior), representada pel difractograma de l'individu MJ0001, presenta una associació de fases cristal·lines de filosilcats (o minerals d'argiles) del grup de les il·lites-muscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè i gehlenita. Aquesta associació de fases minerals permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè com a probables fases minerals de cocció, indica que durant la cocció original es va superar la temperatura dels 850°C. A més, la presència de les il·lites-muscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950/1000°C.

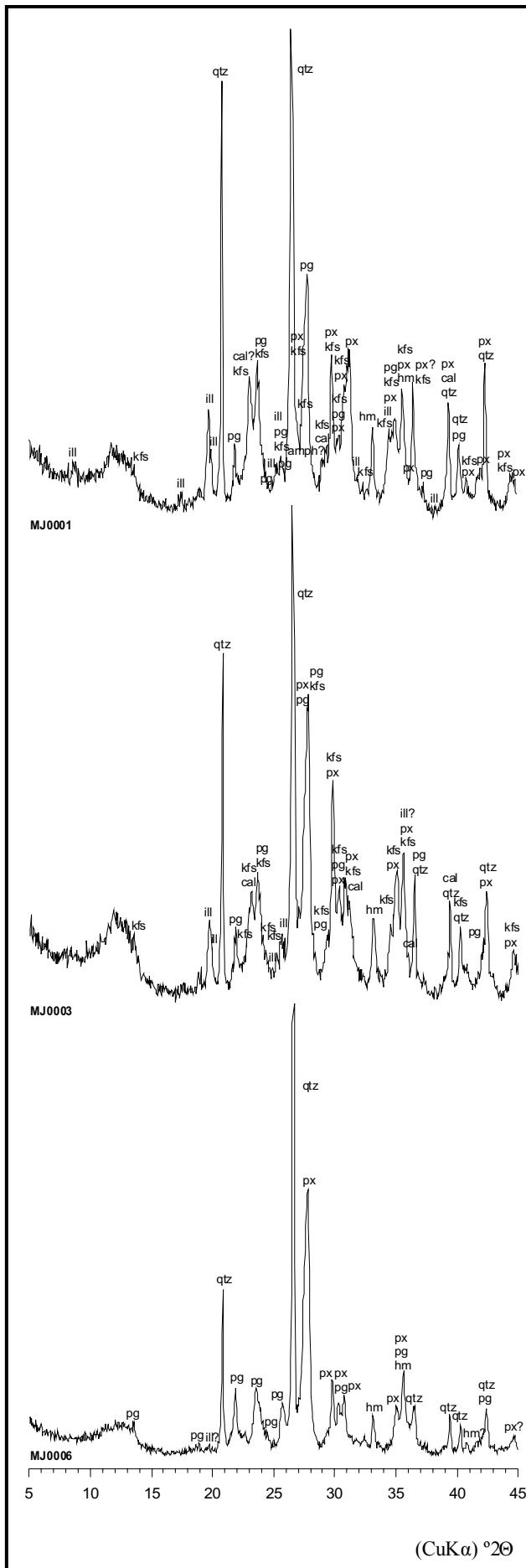
La fàbrica F2b del grup Terol 2 es troba composta per dos individus, MJ0003 i MJ0011, representada pel primer (Figura 80 centre) i presentant, a l'igual que la fàbrica F1b (Figura 79 centre), una associació de fases cristal·lines marcada sobretot per la baixa presència d'il·lites-muscovites, especialment el pic de 10Å (8.84°2θ), el qual no s'observa desenvolupat, tot i que sí és present clarament el pic de Å 19.6°2θ. Igualment és remarcable l'absència de gehlenita. Aquest fet presenta una explicació en el cas de l'individu MJ0011, ja que el seu contingut en CaO és de només 4.5%, trobant-se al límit entre les ceràmiques calcàries i les no calcàries, podent-se considerar que forma estrictament part de les darreres. No obstant, per a l'individu MJ0003 no hi ha una explicació satisfactòria. Podria tractar-se d'un problema de mida de gra de la calcita primària inclosa a la pasta ceràmica, la qual no desenvoluparia satisfactòriament gehlenita durant el procés de cocció o, fins i tot, que aquesta s'hagués descompost en productes secundaris durant l'enterrament (Maggetti 1981a). Malgrat tot, potser la explicació més plausible per a l'absència de gehlenita és el baix contingut en CaO afegit

a la relativa alta temperatura assolida durant la cocció, com queda constatat per la poca quantitat d'il·lites-muscovites presents a ambdós difractogrames. D'aquesta manera, la TCE per a aquesta fàbrica hauria de situar-se en el rang 850/950 – 950/1000°C.

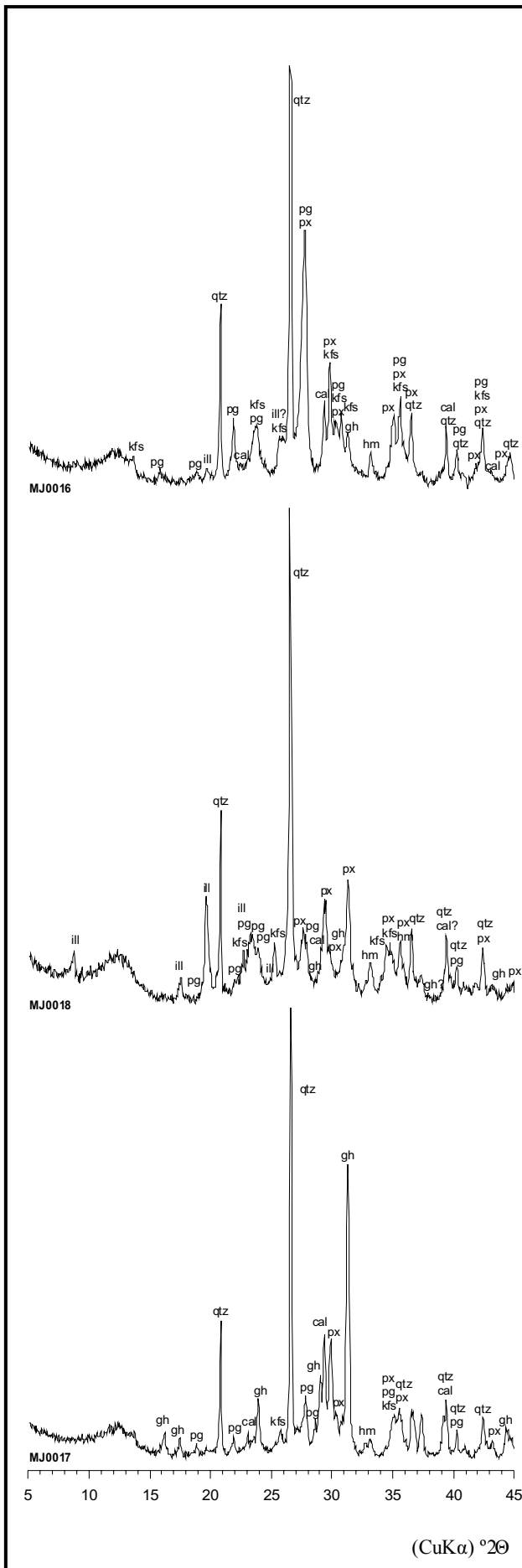
Una possible fàbrica F2c del grup Terol 2 podria quedar formada amb l'individu MJ0006 (Figura 80 inferior). El difractograma d'aquest mostra l'absència d'il·lites-muscovites, que faria pensar en que va superar la temperatura de 950-1000°C. Igualment hi ha una absència absoluta de gehlenita, la qual podria explicar-se pel seu baix contingut en CaO original o, per algun procés de descomposició durant l'enterrament (Maggetti 1981a). No obstant, no es pot descartar que aquesta marcada absència sigui deguda a una alta temperatura durant la cocció, superant els 1050/1100°C, tot i que no hi ha desenvolupament clar de fases cristal·lines d'alta temperatura. D'altra banda, el desenvolupament de piroxens i, sobretot, la cristal·lització de plagiòclasi, permet estimar una TCE en el rang de 1000/1050°C.

La fàbrica F2d del grup Terol 2, composta per l'individu MJ0016, mostra diferències significatives respecte la resta de fàbriques del grup (Figura 81 superior). Aquesta possible fàbrica presenta una lleugera baixada de la intensitat dels pics del quars, el que podria indicar que aquest mineral comença a descompondre's degut a les elevades temperatures aconseguides durant la cocció original. També és remarcable l'absència d'il·lites-muscovites, ja descompostes a aquesta alta temperatura. La presència de leucita, així com el gran desenvolupament assolit de la gehlenita, permet estimar una TCE al voltant dels 1050°C o en el rang 1050/1100°C.

Pel que respecta a l'individu MJ0018 (F3a) (Figura 81 centro), pertanyent a una possible producció diferent, no identificada encara, presenta una alta semblança amb la fàbrica F1a de Terol 2, representada pel difractograma de l'individu MJ0021, mentre que l'individu MJ0017 (F4a) (Figura 81 inferior) presenta una similitud alta amb la fàbrica F2d també de Terol 2.



**Figura 80.** Difractograma de l'Ic MJ0001, representant la fàbrica F2a. Difractograma de l'Ic MJ0003, representant la fàbrica F2b. Difractograma de l'Ic MJ0006, representant la fàbrica F2c. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites.



**Figura 81.** Superior: difractograma de l'Ic MJ0016, representant la fàbrica F2d. Centre: difractograma de l'Ic MJ0018 representant la fàbrica F3a. Inferior: difractograma de l'Ic MJ0017, representant la fàbrica F4a. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites.

### 9.7.3 *Caracterització dels vidrats*

L'estudi dels vidrats i decoracions de les majòliques de Terol s'ha dut a terme sobre 4 individus, MJ0008, MJ0015, MJ0023 i MJ0032, tots ells amb decoració verda i negra sobre fons blanc i datats dels segles XIII-XIV. Malauradament, d'aquests individus només s'ha pogut realitzar microanàlisis dels seus vernissos, sense haver-se pogut completat el seu estudi amb l'adquisició de microfotografies i, per tan, no podent-se determinar part de les seves característiques tecnològiques, com són el gruix del vidrat en si, el tipus de cocción realitzada o el nombre i mida d'inclusions, així com la seva naturalesa, entre d'altres.

L'anàlisi dels vidrats mitjançant MER-ER-DEX permet determinar que tots els individus presenten una coberta vidrada bàsicament composta per silici, plom i, en menor mesura, potassi, tal i com es pot desprendre's de l'estudi de les microanàlisis realitzades sobre el vidrat sense decoració (Taula 76 ). Així mateix, també s'aprecia la presència d'alumini, ferro i calci, probablement difosos de la matriu argilosa durant la cocción. En aquest sentit, els vidrats dels Ic MJ0015, MJ0023 i MJ0032 presenten composicions químiques semblants, mentre que l'Ic mostra lleugeres variacions en els continguts sobretot de  $\text{SiO}_2$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , més baixos, així com de  $\text{PbO}$ , essent aquests més elevats (Taula 76). Aquesta relativa semblança composicional no es correspon amb la caracterització química de pasta entre els individus, ja que els Ic MJ0023 i MJ0032 pertanyen al grup químic identificat com a Terol 1, mentre que les dues restants formen part del grup Terol 2.

No obstant, i pel que respecta a l'òxid d'estany ( $\text{SnO}_2$ ), sí que existeixen diferències en els vidrats d'ambdues produccions ceràmiques identificades per l'anàlisi de pastes. Els Ic MJ0008 i MJ0015 de la producció de Terol 1 presenten uns continguts en  $\text{SnO}_2$  més elevats que no pas els Ic de la producció de Terol 2. En aquest sentit, s'ha quantificat un contingut de 6.88 i 5.77% respectivament per als primers individus, mentre que els dos darrers no superen el 4%. Cal comentar que, tot i les diferències en la quantitat  $\text{SnO}_2$  quantificat, tots els individus estudiats per MER presenten una bona opacitat en els seus vidrats. Per tal d'aprofundir en aquest aspecte, així com poder determinar possibles diferències en el nombre i tipus d'inclusions en el vidrat, les quals poden estar relacionades amb la quantitat d'  $\text{SnO}_2$  trobat a cada producció, caldria augmentar el nombre d'individus estudiats i, a més, realitzar un estudi estructural més ampli amb la realització de microfotografies de tots els individus.

D'una banda, el color verd que forma part de la decoració de tots els individus analitzats presenta una composició química basada sobretot en CuO (Taula 76). D'altra banda, el color negre està compost bàsicament per MnO, tal i com es pot apreciar en el seu microanàlisi (Taula 76).

#### **9.7.4 Conclusions**

Com s'ha pogut observar, la producció caracteritzada del centre productor de Terol presenta una estructura en dues grans agrupacions d'individus, cadascuna de la qual amb una alta homogeneïtat química, evidenciada tan per FRX com per AAN. No obstant, cal aclarir que les petites variacions químiques presents entre els diferents Ic estudiats, les quals tenen com a resultat les lleugeres alçades de fusió entre els individus han de considerar-se com a normals en un procés tecnològic quasi industrial, tot i que encara amb un gran component artesanal. Igualment, cal pensar que, tot i que els gremis de ceramistes proporcionessin generalment les matèries primeres, la pasta a emprar per a la fabricació de les ceràmiques podria ésser manipulada pel propi ceramista segons la seva pròpia tradició artesana.

Tot i no disposar d'un gran nombre de majòliques analitzades de Terol amb diferents decoracions i tipologies, així com tampoc d'una llarga seqüència cronològica, segons els resultats obtinguts podem suggerir que la pasta emprada per a la majòlica produïda al centre productor de Terol, tan el grup 1 com el 2, seria la mateixa indistintament del tipus de decoració aplicada. En aquest sentit, i tal i com s'ha documentat en altres centres productors, s'ha pogut caracteritzar una composició química molt similar per a totes les ceràmiques estudiades amb independència de la seva tipologia i/o funcionalitat. Per tal d'aprofundir en el coneixement de les produccions de majòlica de Terol caldria augmentar el número de ceràmiques analitzades, així com diversificar la seva procedència. En aquest sentit, seria bàsic caracteritzar els diferents centres productors o tallers documentats a la ciutat de Terol, podent així determinar possibles diferències geoquímiques com a resultat de diferents llocs d'aprovisionament d'argila i/o diferents processos tecnològics resultants en pastes diferenciades. En aquest sentit també seria interessant per al coneixement de les produccions de Terol realitzar un estudi de caracterització englobant tot l'arc cronològic de producció de ceràmica majòlica, podent així determinar l'ús de diferents pastes i/o canvis tecnològics en el seu procés productiu.

Tecnològicament, les majòliques de Terol presenten una alta homogeneïtat. Així, les TCE estimades per aquestes es troben, majoritàriament, al voltant dels 1000°C. Igualment, cal incidir en el color de les pastes emprades a Terol. Mentre a la majoria dels centres productors es buscaven pastes de color clares per, suposadament, evitar una interferència forta de la pasta en el vidrat i així estalviant partícules opacifitzants, a Terol s'utilitza una pasta vermellosa rica en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i amb baixos continguts en  $\text{CaO}$ . L'explicació a aquest fet pot respondre a qüestions geològiques, però no cal oblidar el factor cultural, el qual potser va incidir en la continuació d'una tradició ceràmica anterior a l'arribada de la tecnologia de les majòliques. Contràriament, les dues úniques peces de Terol amb una cronologia dels segles XVII i XVIII respectivament, presenten pastes clares, més semblants a la manera de fabricar majòliques de les produccions estudiades. Aquest fet hauria d'ésser estudiat amb cura i interdisciplinàriament amb l'arqueologia i l'estudi de fonts documentals que permetin aprofundir en aquest. Pel que respecta a l'estudi dels vidrats d'ambdues produccions, tot i el baix nombre d'individus estudiats, es pot indicar que sembla existir diferències entre aquestes, especialment pel que respecta a la utilització d' $\text{SnO}_2$  com a opacifitzant. Així, el grup Terol 1 mostra continguts més alts que el grup Terol 2, fet que pot estar relacionat amb una recepta de preparació del vidrat diferenciada, la qual s'hauria d'avaluar amb una caracterització més amplia en el número d'individus estudiats.

## **9.8 El centre productor de Muel**

Per a la caracterització del centre productor de Muel es va realitzar una mostra amb 31 individus ceràmics procedents del fons del Museu de la Ceràmica de Barcelona, la majoria decorats en blau, blau i morat i blau i verd sobre blanc datats en els segles XVII-XVIII (Taula 77). Aquests individus havien estat recuperats gràcies a les excavacions realitzades per Llubia als anys 50 en els abocadors dels antics tallers de Muel. Aquests materials es consideren com de producció local degut al seu context arqueològic.

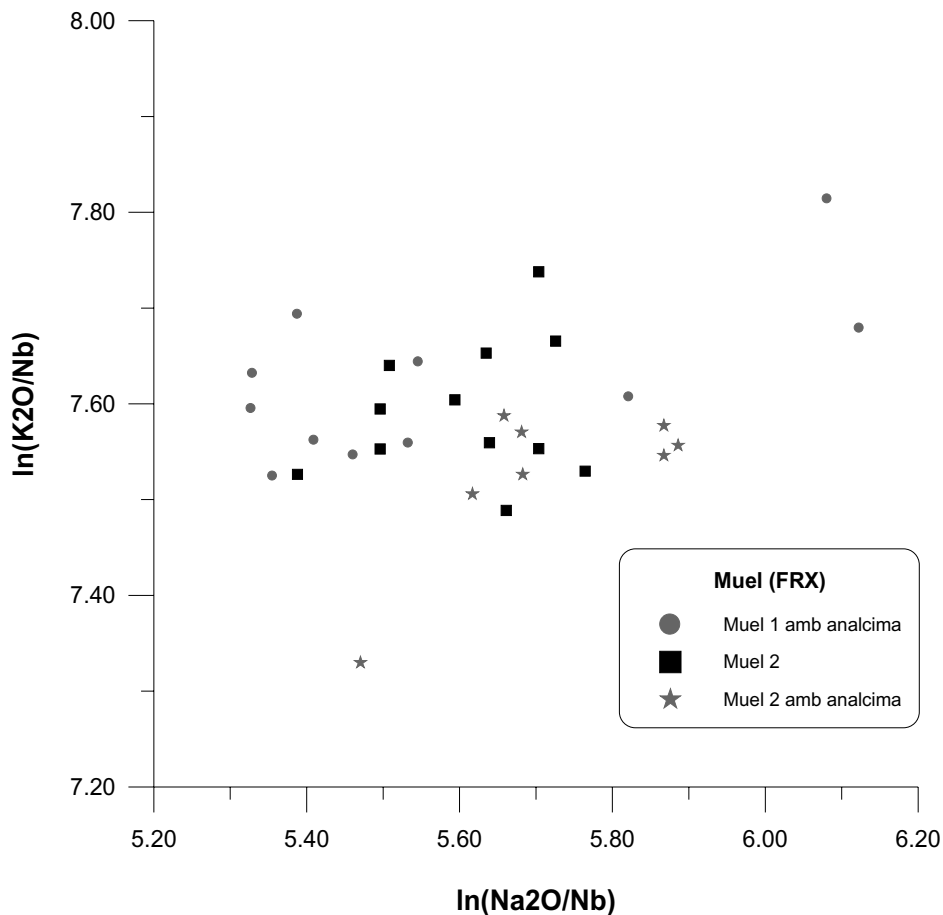
### **9.8.1 Caracterització química**

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.561596, la qual suggereix una agrupació heterogènia, tot i que amb una similitud força alta (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsable per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot  $\text{Na}_2\text{O}$ , Zr i Cu ( $vt/\tau_i < 0.4$ ) (Taula 78). No



obstant, el  $\text{Na}_2\text{O}$  i el  $\text{K}_2\text{O}$  es veuen afectats per un doble procés d'alteració i contaminació durant l'etapa d'enterrament de les ceràmiques. Aquest doble procés, documentat en 8 dels individus analitzats (Figura X tècniques generals), comporta la pèrdua de  $\text{K}_2\text{O}$  i Rb, i la subsegüent cristal·lització d'analcima, amb un enriquiment de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).

En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons s a partir de la següent subcomposició:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{TiO}_2$ , MgO, CaO,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el Nb com a divisor ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades (Buxeda i Kilikoglou 2003).



**Figura 82.** Diagrama bivariant amb els valors per FRX del  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb})$  a les abscisses i del  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Nb})$  a les ordenades dels 31 Ic analitzats de centre productor de Muel.

Igualment, i tal i com succeïa en altres casos estudiats en aquest treball, el  $\text{P}_2\text{O}_5$  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

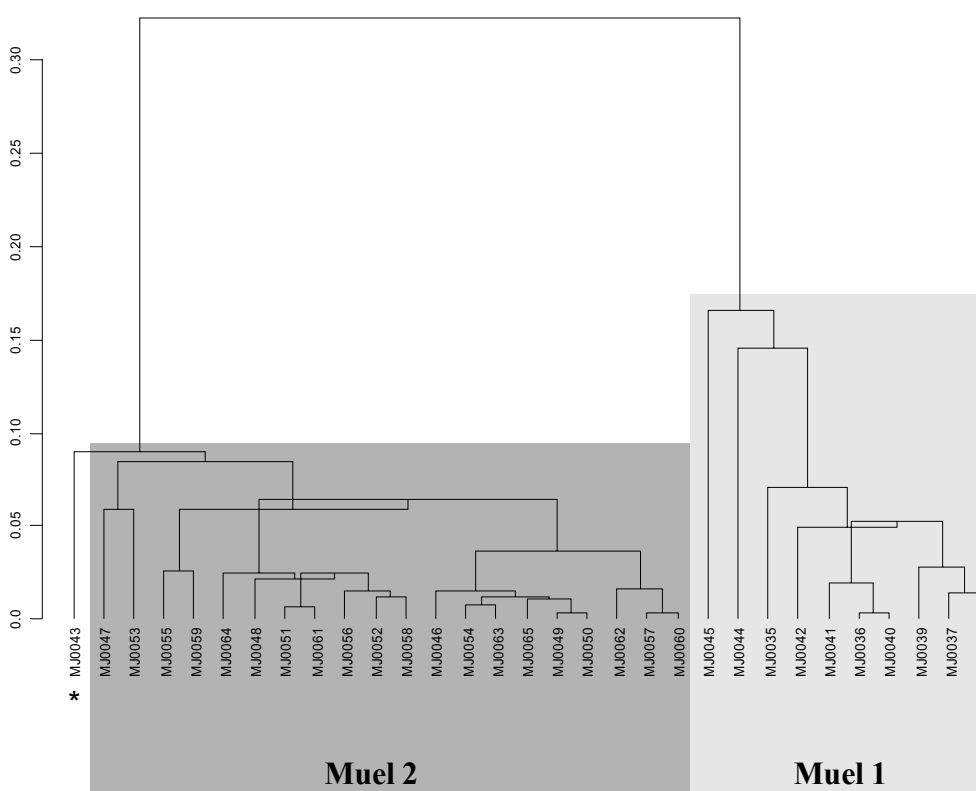
pogut suposar una alteració dels continguts originals de  $P_2O_5$ . D'aquesta manera, en calcular una nova matriu de variació composicional, aquest cop sense tenir en compte el  $P_2O_5$ , el  $Na_2O$ , el  $K_2O$  i el  $Cu$ , obtenim una nova  $vt$  de només 0.107333 (Taula 79), valor significatiu per a un conjunt de dades amb una alta similitud química, tot i que no necessàriament ha de significar un caràcter monogenètic del conjunt de les dades, ja que es poden donar factors tecnològics que impliquin una baixa variabilitat entre els Ic estudiats, però els quals són discriminants entre sí (Buxeda i Kilikoglou 2003).

D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és el Nb ( $vt/\tau_i = 0.8201$ ). Conseqüentment, el Nb s'ha escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons. A més a més, en aquesta nova matriu de variació composicional els elements que més variabilitat aporten al conjunt de les dades són el  $SiO_2$ , el Zr, el Ce i el Ni ( $vt/\tau_i < 0.4$ ) (Taula 79).

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia, sense tenir en compte el  $P_2O_5$ , el  $Na_2O$ , el  $K_2O$  i el  $Cu$ , emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide realitzat amb el programa S-plus2000 (MathSoft 1999).

L'estudi del dendrograma permet determinar una estructura en dues agrupacions amb fusions realitzades a una distància ultramètrica d'aproximadament 0.3 (Figura 83). Pel que respecta a l'estructura principal, organitzada en dues grans agrupacions (Muel 1 i Muel 2), trobem que les seves diferències químiques són notables pel que respecta als seus continguts en  $Fe_2O_3$  i  $Al_2O_3$ . En aquest sentit, Muel 1 presenta una fase argilosa més alta, mentre que contràriament és el grup de Muel 2 qui mostra una fase sorrenca més elevada, fet deduïble pels seus continguts més elevats en  $SiO_2$  i Zr. A més a més, el Ba, el Sr, el Zn i el Ni dels Ic que pertanyen al grup de Muel 1 mostren uns continguts més elevats (Taula 80). Els Ic MJ043 i MJ053, químicament semblants al grup Muel 2, presenten diferències en els seus continguts en MgO i Ba respecte de Muel 2. Aquestes diferències, degut a valors més alts (3.12 i 3.35% en MgO i 558 i 610 ppm de Ba respectivament) resulten en la seva fusió a una distància ultramètrica més gran respecte de la resta d'Ic, al voltant de 0.18 (Figura 83). L'Ic MJ044 es troba ubicat a una distància ultramètrica més propera al grup de Muel 2 que no pas a l'altre. Això és degut als seus continguts més semblants al grup Muel 2 en MgO, sobretot. Aquest darrer Ic, juntament amb l'individu MJ045, s'agrupa amb el conjunt d'Ics que formen el grup Muel 1, tot i presentar lleugeres diferències en les seves composicions. Aquestes

diferències es troben especialment en el CaO i Sr (més alts per MJ0044 i més baixos per MJ0045 que la mitjana del grup). Tal i com es pot suggerir a partir del càlcul de les distàncies de Mahalanobis i la seva probabilitat de pertinença al grup Muel 2 realitzat sobre els Ic del grup Muel 1 (Taula 81), cap dels individus agrupats en el grup Muel 1 es troba ubicat en aquest com a resultat d'una mala adscripció. Aquests hi són com a conseqüència de les seves similituds químiques, diferenciades a l'espai ultradimensional dels Ic de Muel 2. El fet que a la Figura 83 l'Ic MJ0043 s'agrupi amb Muel 2 és degut, possiblement, a una falta de potència de la tècnica per FRX, així com la semblança en la seva fase sorrenca i argilosa respecte de Muel 2.



**Figura 83.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX del centre productor de Muel utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroides sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  i  $\text{Cr}$ , transformada en logaritmes de raons utilitzant el Nb com a divisor. \* Ic MJ0043 corresponent a Muel 1 (veure text).

Els resultats químics obtinguts de la caracterització química mitjançant l'AAN sobre 22 individus seleccionats de Muel, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, permeten determinar una concordança amb els resultats de FRX pel que respecta a la homogeneïtat química dels individus i la diferenciació de dos grups, tot i les diferències d'elements determinats.

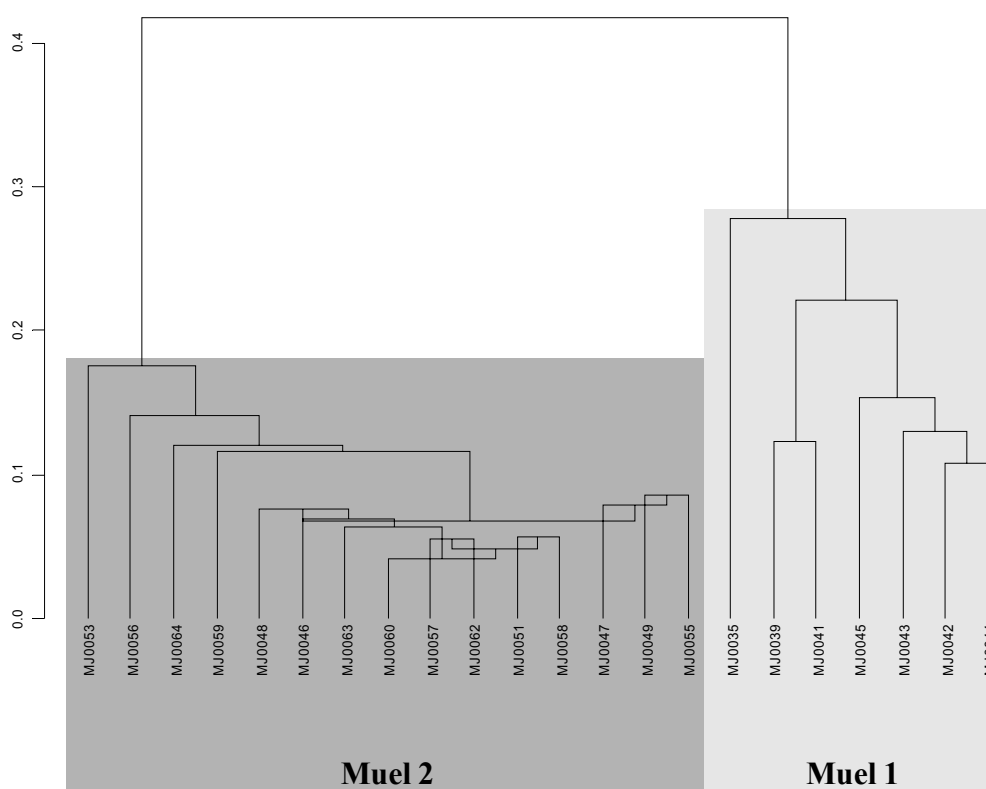
Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, La, Lu, Nd, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el Sm com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.324019, valor que evidencia una variabilitat baixa en el conjunt de les dades, suggerint així una agrupació força homogènia químicament per al conjunt de les dades. En aquest sentit, els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot As, Hf, Zr i Na ( $vt/\tau_i < 0.3$ ) (Taula 82). A més, també s'ha de tenir en compte l'efecte pertorbador que provoca la cristal·lització d'analcima en 8 dels individus analitzats per AAN. En calcular una nova matriu de variació composicional sense tenir en compte els elements que mostren una variació més ampla (As, Rb, K i Na) bé natural o bé per falta de precisió de la tècnica analítica, obtenim una variació total de 0.183828 (Taula 83). No s'ha eliminat ni el Hf ni el Zr del càlcul de la nova matriu de variació composicional, ja que aquestes variables són discriminants entre els Ic de les respectives agrupacions determinades. Aquesta  $vt$  es pot considerar com a significativa per a una producció monogènica força homogènia, no obstant es pot suggerir l'existència de certes diferències químiques entre els individus. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la nova matriu de variació calculada és el Sm ( $vt/\tau_i = 0.9576$ ). Conseqüentment, el Sm és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

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

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada en 2 grans grups (Figura 84), els quals es fusionen a una distància ultramètrica de 0.4. Els Ic que formen ambdós grups mostren una alta homogeneïtat química, tal i com es pot desprendre's de les fusions entre els individus realitzades a una distància ultramètrica baixa, la majoria inferior a 0.2, fet que està d'acord amb les dades de FRX estudiades. Els grups establerts en l'estudi dels individus procedents de Muel presenten certes

diferències químiques força significatives. En aquest sentit, el grup de Muel 1 mostra uns continguts lleugerament més elevats en Cs, Fe, Al, Sc i Sr que no pas Muel 2. El fet que el Fe i l'Al del grup Muel 1 sigui més alt coincideix amb les dades obtingudes per FRX, fet que es pot relacionar clarament amb una fase argilosa més important. Mentrestant, Muel 2 exhibeix uns valors més alts en Hf i Zr (Taula 84), elements altament discriminants en aquest conjunt de dades. Els valors més alts de Zr en el grup de Muel 2 indiquen, tal i com succeïa per FRX, una fase sorrenca més alta en els Ic d'aquest grup. L'Ic MJ0043, al contrari com succeïa amb les dades obtingudes per FRX, s'agrupa clarament amb el grup de Muel 1. D'aquesta manera es confirma la seva provenença, corroborant així també els resultats obtinguts mitjançant el càlcul de les distàncies de Mahalanobis del centroide de cada grup i la seva probabilitat de pertinença.



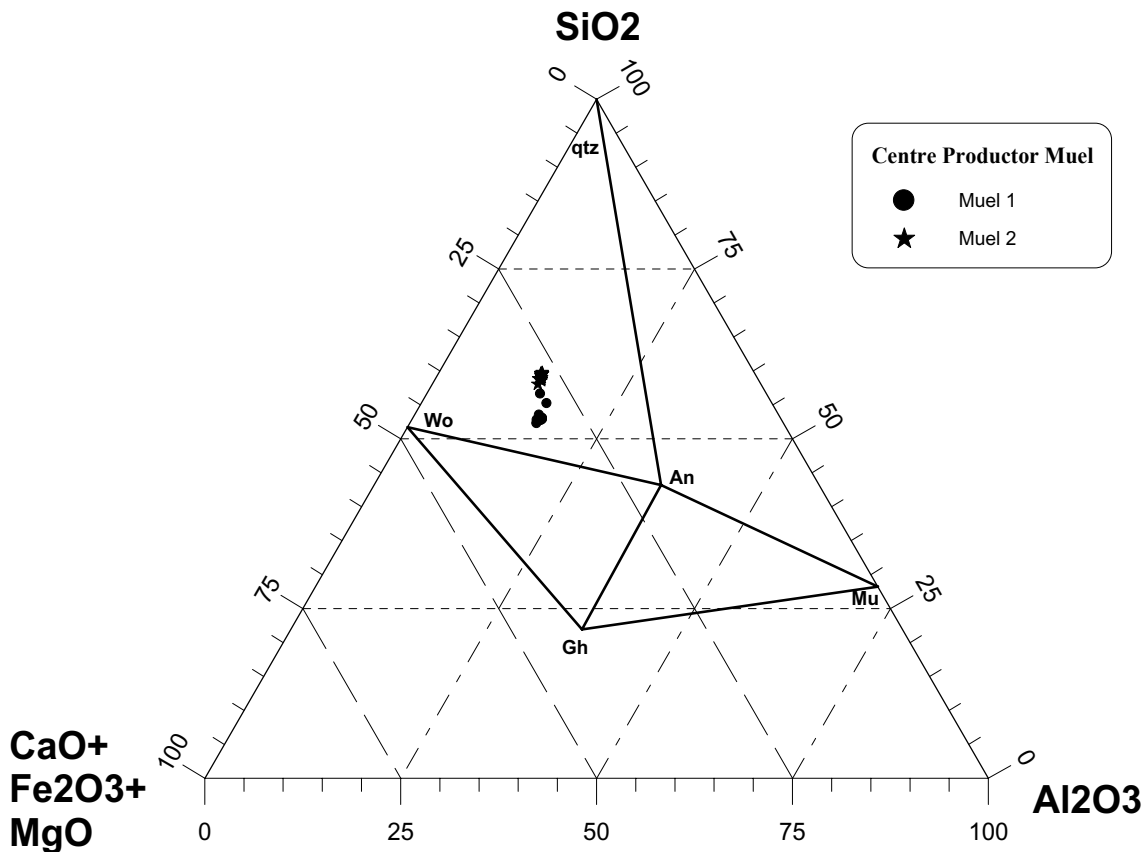
**Figura 84.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Muel utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició La, Lu, Nd, Yb, Cr, Cs, Eu, Ce, Fe, Hf, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el Sm com a divisor.

Com s'ha pogut observar, la producció caracteritzada del centre productor de Muel presenta, *a priori*, una estructura en dues grans agrupacions d'individus, cadascuna de la qual amb una alta homogeneïtat química, evidenciada tan per FRX com per AAN. No obstant, cal aclarir que les petites variacions químiques presents entre els diferents Ic estudiats, les quals tenen com a resultat les lleugeres alçades de fusió entre els individus han de considerar-se com a normals en un procés tecnològic quasi industrial, tot i que encara amb un gran component artesanal. Igualment, cal pensar que, tot i que els gremis de ceramistes proporcionessin generalment les matèries primeres, la pasta a emprar per a la fabricació de les ceràmiques seria preparada pel propi ceramista segons la seva pròpia tradició artesana. A més a més, en l'estudi d'aquest centre productor es ressalta la importància de l'AAN per a discriminar entre produccions sovint complicades procedents del mateix centre productor, les quals tenen tendència a mostrar una semblança geoquímica similar deguda a una mateixa història geològica de la zona. En aquest sentit, i podent determinar un nombre major d'elements, l'AAN es converteix en una gran eina per aquestes tasques, oferint tot el seu potencial.

Tot i no disposar d'un gran nombre de majòliques analitzades de Muel amb diferents decoracions i tipologies, així com tampoc d'una llarga seqüència cronològica, segons els resultats obtinguts podem suggerir que la pasta emprada per a la majòlica produïda al centre productor de Muel, tan pel grup 1 com pel 2, seria la mateixa a cada grup indistintament del tipus de decoració aplicada. En aquest sentit, i tal i com s'ha documentat en altres centres productors, s'ha pogut caracteritzar una composició química molt similar per a totes les ceràmiques estudiades amb independència de la seva tipologia i/o funcionalitat. Per tal d'aprofundir en el coneixement de les produccions de majòlica de Muel caldria augmentar el número de ceràmiques analitzades, així com diversificar la seva procedència. En aquest sentit, seria bàsic caracteritzar els diferents centres productors o tallers documentats a la ciutat de Muel, podent així determinar possibles diferències geoquímiques com a resultat de diferents llocs d'aprovisionament d'argila i/o diferents processos tecnològics resultants en pastes diferenciades. En aquest sentit també seria interessant per al coneixement de les produccions de Muel realitzar un estudi de caracterització englobant tot l'arc cronològic de producció de ceràmica majòlica, podent així determinar l'ús de diferents pastes i/o canvis tecnològics en el seu procés productiu.

### 9.8.2 Caracterització mineralògica

La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Muel 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 85). En aquest diagrama triangular s'observa com tots els individus d'aquesta producció es situen en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita.



**Figura 85.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Muel. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

L'estudi dels difractograms de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Muel permet realitzar una separació inicial en 3 fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades i d'acord amb els dos grups químics establerts per provenença (Taules 85 i 86).

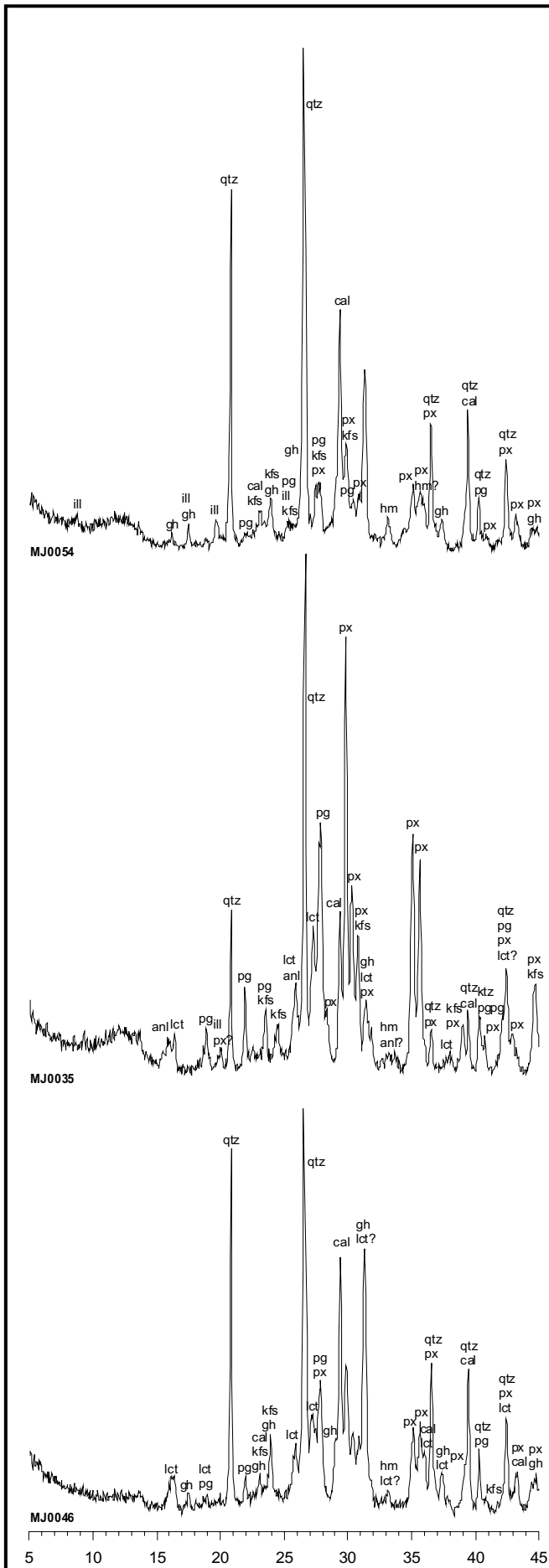
El subgrup identificat químicament com a Muel 1 només permet realitzar la caracterització d'una fàbrica, la F1a que queda exemplificada a través del difractograma de l'individu MJ0035 (Figura 86 superior). El difractograma d'aquest individu mostra l'absència d'il·lites-muscovites, que faria pensar en que va superar la temperatura de 950/1000°C durant la cocció. Igualment hi ha una absència molt marcada de la

crystal·lització de gehlenita, que pot indicar que s'hagués realitzat una cocció a altes temperatures, segurament arribant als voltants dels 1100°C, o suficientment continuada com per a que la possible gehlenita que hagués cristal·litzat prèviament es descomposés en altres fases cristal·lines de més altes temperatures. D'altra banda, la cristal·lització de piroxens i plagiòclasi, així com el fet del gran desenvolupament de leucita, la qual no permet identificar amb claredat si tot el feldspat potàssic s'ha descompost, permeten corroborar el rang de temperatures anteriorment suggerits. A més a més, aquesta fàbrica mostra la presència d'analcima, que és una zeolita sòdica d'origen secundari, és a dir, no pot tractar-se d'una fase de cocció ni en principi, encara que no tant rarament, d'una fase mineral original a les argiles. Com a resultat de la identificació d'aquestes fases minerals d'alta temperatura i, en concret, de l'analcima, podem suggerir una TCE estimada al voltant dels 1100°C. Cal esmentar l'existència de dos individus, MJ0044 i MJ0045, que presenten el que sembla ser una possible contaminació per cristal·lització com a fase secundària de talc, com poden ésser l'alberena o l'esteatita, tot i que són difícils d'identificar amb claredat.

Del subgrup Muel 2 podem identificar dos extrems diferenciats de TCE estimades. D'una banda es troba la fàbrica F2a amb dos individus, representada pel difractograma de l'individu MJ0054 (Figura 86 centre). presentant il·lites-muscovites, tot i que la seva presència no és alta, especialment al pic 10Å (8.84°2θ), el qual no s'observa gaire desenvolupat, tot i que sí és clarament identificable al pic de 4.5 Å (19.6°2θ). Les fases cristal·lines del quarz, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè i gehlenita són presents també en el difractograma. Aquesta associació de fases minerals permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè com a probables fases minerals de cocció, indica que durant la cocció original es va superar la temperatura dels 850°C. A més, la presència de les il·lites-muscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950/1000°C.

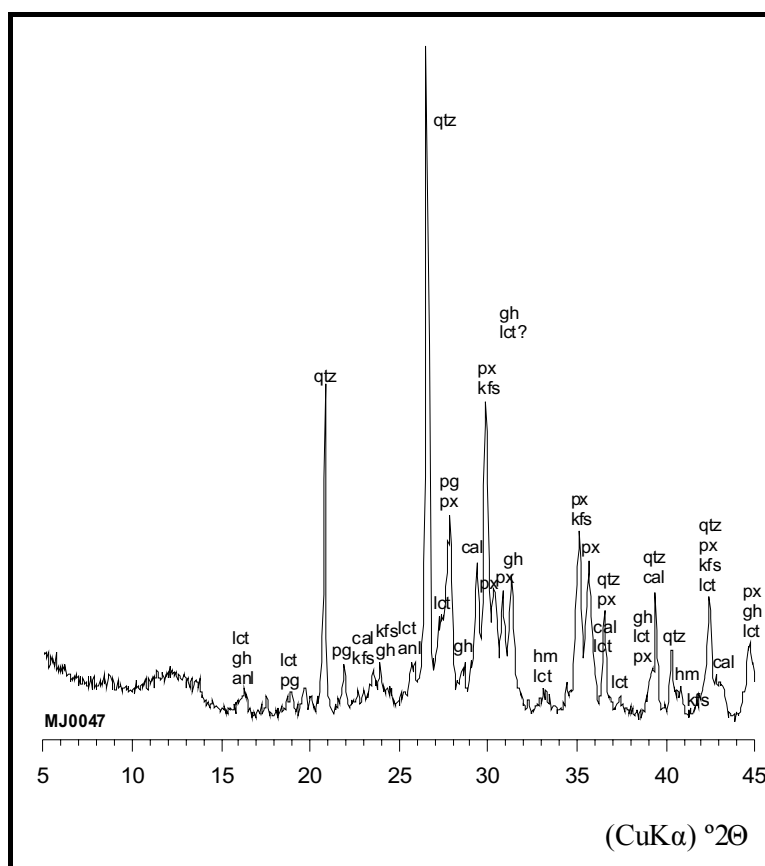
D'altra banda s'ha identificat la fàbrica F2b del subgrup Muel 2, composta per 10 individus i representada pel difractograma de l'individu MJ0046 (Figura 86 inferior). Aquesta fàbrica caracteritzada mostra diferències significatives respecte la fàbrica F2a del grup Muel 2. Així, presenta una lleugera baixada de la intensitat dels pics del quarz, el que podria indicar que aquest mineral comença a descompondre's degut a les elevades temperatures aconseguides durant la cocció original. També és remarcable la gairebé absència d'il·lites-muscovites, les quals ja es troben gairebé descompostes a





aquesta alta temperatura. La presència de leucita, així com el gran desenvolupament assolit per la gehlenita, permet estimar una TCE en el rang 1050/1100°C com a màxim. A més a més, s'ha identificat un subgrup d'aquesta fàbrica ja esmentada, anomenat F2b-anl, compost per 8 individus que presenten analcima com a fase secundària, podent així suggerir una TCE estimada al voltant dels 1100°C. Aquest darrer subgrup es troba representat pel difractograma de l'individu MJ0047 (Figura 87).

**Figura 86.** Superior: difractograma de l'Ic MJ0035, representant la fàbrica F1a. Centre: difractograma de l'Ic MJ0054 representant la fàbrica F2a. Inferior: difractograma de l'Ic MJ0046, representant la fàbrica F2b. ill: il-lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites; lct: leucita; anl: analcima.



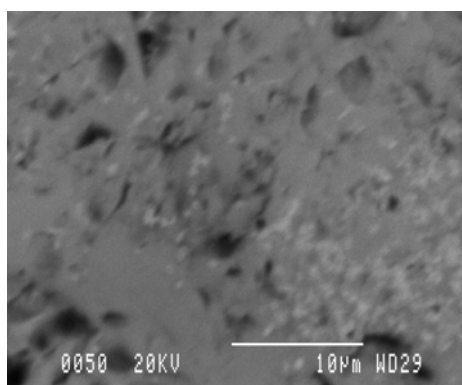
**Figura 87.** Difractograma de l'Ic MJ0047, representant la fàbrica F2b-anl. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcali; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites; lct: leucita; anl: analcima.

### 9.8.3 Caracterització dels vidrats

L'estudi dels vidrats i decoracions de les majòliques de Muel s'ha dut a terme sobre 3 individus, 2 dels quals (MJ0045 i MJ0046) presenten una decoració en blau sobre fons blanc, mentre que el Ic MJ0043 presenta una decoració en blau, verd i negre sobre blanc. Malauradament, només s'ha pogut realitzar microfotografies de dos dels tres individus estudiats, els Ic MJ0045 i MJ0046.

L'anàlisi dels vidrats mitjançant MER-ER-DEX permet determinar una que ambdós individus presenten una coberta vidrada d'aproximadament 150-200  $\mu\text{m}$ . Els vidrats, tal i com succeïa en altres centres, estan bàsicament compostos per silici, plom i, en menor mesura, potassi, tal i com es pot desprendre's de l'estudi de les microanàlisis realitzades sobre el vidrat sense decoració (Taula 87). Igualment, també s'aprecia la presència d'alumini, ferro i calci, probablement difosos de la matriu argilosa durant la cocció. Així mateix, s'han identificat partícules d'òxid d'estany ( $\text{SnO}_2$ )

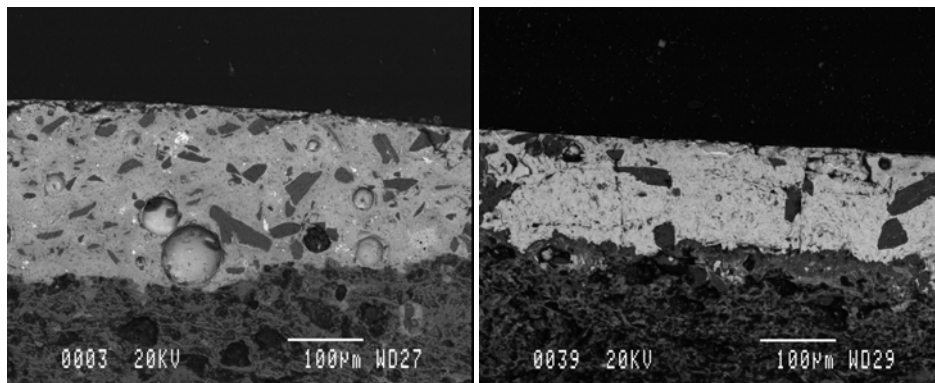
dispersedes en el vidrat, com a inclusions amb una mida màxima de fins a 5 µm, tot i que la majoria tenen una mida màxima aproximada de 2 µm (Figura 88). Aquestes partícules, conjuntament amb bombolles ja siguin intencionals o accidentals i inclusions de quars i feldspats alcalins, són les responsables de l'opacitat dels vidrats, tal i com ha quedat exposat anteriorment per diversos autors (Mason i Tite 1997b, Molera *et al.* 1997e). En el present cas, els vidrats dels dos Ic microfotografiats presenten lleugeres diferències pel que respecta a les partícules opacifitzants visibles. En aquest sentit s'observa que, d'una banda, l'Ic MJ0045 mostra una densitat de partícules i bombolles immerses en el vidrat més alta, la majoria d'elles compostes de SiO<sub>2</sub> (Figura 89 esquerra). D'altra banda, l'Ic MJ0046 (Figura 89 dreta) exhibeix una densitat de partícules lleugerament més baixa, la majoria d'elles també compostes de SiO<sub>2</sub>. En ambdós individus les partícules existents presenten una morfologia força angulosa, fet que es podria relacionar amb una molturació prèvia de sorra per tal d'ésser afegits com a agents opacifitzants en el vidrat. Aquestes lleugeres diferències correspondrien possiblement amb lleugeres variacions en la quantitat d'opacifitzants afegits al vidrat, fruit probablement de petites fluctuacions existents en les produccions pre-industrials, com són les ceràmiques majòlica, més que no pas a una diferència tecnològica intencional.



**Figura 88.** Microfotografia realitzada per MER-ER de l'Ic MJ0046 en la que es poden apreciar els cristalls d'òxid d'estany (en gris clar) responsables de gran part de l'opacitat blanca del vidrat.

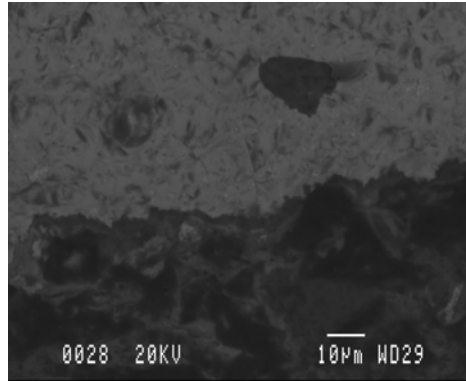
Els vidrats de les tres peces estudiades presenten composicions químiques molt semblants, pròpies d'un procés tecnològic molt semblant. Aquesta similitud tecnològica no es correspon amb la caracterització química de pasta entre els individus, ja que tots els Ic MJ0043 i MJ0045 pertanyen al mateix grup químic identificat com a Muell,

mentre que l'Ic MJ0046 pertany al grup Muel 2. En aquest sentit, tots tres Ic presenten continguts d'SnO<sub>2</sub>, PbO i SiO<sub>2</sub> molt similars (Taula 87), fet que es veu recolzat per la semblança en la presència i densitat de les comentades partícules opacifitzants.



**Figura 89.** Esquerra: Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic MJ0045. Dreta: Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic MJ0046. En aquestes figures es pot apreciar la similitud de densitat d'inclusions immersos en el vidrat (part brillant inferior).

Tal i com es pot apreciar a partir de l'observació de les microfotografies obtingudes per MER-ER de les peces analitzades es pot suggerir que l'aplicació del vidrat sobre el cos ceràmic es realitzaria segurament després d'una primera cocció o bescuitat de la peça, fet que evitaria defectes en el vidrat com a conseqüència dels processos físics que ocorren durant la seva maduració, tals com formació de bombolles degut a la formació de gas procedent de la matriu, així com problemes derivats de l'encongiment i la porositat de la matriu ceràmica crua. Aquesta hipòtesi es veu recolzada per la baixa interacció entre la matriu i la coberta vidrada en la seva interfase, fet evidenciat per la baixa formació de cristalls en aquesta zona, tal i com apunta Molera *et al.* (1997d). Conseqüentment, aquesta interfase entre el vidrat i la matriu és força prima, inferior a 10 µm (Figura 90).



**Figura 90.** Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic MJ0045, en la que es pot apreciar la interfase entre la matriu (part inferior més fosca) i el vidrat (part brillant superior) amb un desenvolupament de cristalls baix.

El color blau, present en tots els individus analitzats, està compost, bàsicament, per CoO, tal i com es pot apreciar en el seu microanàlisi (Taula 87). Aquest està difós en el vidrat, de tal manera que no es pot distingir visualment per MER. Malauradament, degut amb problemes amb el recobriment de carboni aplicat sobre la mostra, el blau només va poder ésser determinat en els individus MJ0045 i MJ0046, quantificant-se uns continguts de CoO de 0.92 i 1.75% respectivament.

El color negre emprat per a delimitar les decoracions cromàtiques de l'Ic MJ0043 està compost bàsicament per MnO, tal i com es pot apreciar en el seu microanàlisi (Taula 87). Així mateix, el color verd d'aquest mateix individu presenta una composició química sobretot de CuO (Taula 87).

#### **9.8.4 Conclusions**

L'estudi arqueomètric de les ceràmiques de Muel ha posat de relleu l'existència de dos grups composicionals de pasta, els quals presenten una alta homogeneïtat. Cal tenir en compte que en treballar amb produccions pre-industrials de ceràmiques vidrades d'estany i plom s'hauria de considerar que la majoria de les matèries primeres necessàries eren proporcionades pels gremis ceramistes, tal i com està documentat, tant històricament com arqueomètricament en aquest treball. D'aquesta manera, un grup químic podria donar-se per a diversos tallers només amb petites diferències químiques, fet que permet incidir en que la diversitat de producció entre els tallers donats en un centre de producció podria determinar-se només a partir de les seves diferències o similituds tecnològiques.

L'estudi tecnològic de les ceràmiques estudiades del centre productor de Muel ha permès d'una banda identificar les alteracions produïdes pels processos deposicionals, com l'analcima. D'una altra banda, s'ha pogut establir una TCE al voltant de 1000°C per a tots els individus analitzats. Aquesta uniformitat en la TCE observada permet pensar en la utilització d'una tecnologia amb uns límits molt estrictes i un control molt precís del procés de cocció, així com amb un coneixement acurat de la complexa producció i maduració dels vidrats característics de les majòliques. Pel que respecta a la tecnologia dels vidrats de les majòliques de Muel es pot incidir en la seva semblança, tant a nivell composicional com a nivell microestructural. Pel que respecta al darrer aspecte, cal posar de relleu la semblança en la utilització de les inclusions com a opacifitzants del vidrat, tant les d'SnO<sub>2</sub> com els grans de quars i feldspats. Aquests fets es poden relacionar amb una tradició de fabricació dels vidrats semblant.

## **9.9 El centre productor de Villafeliche**

Per a la caracterització del centre productor de Villafeliche es va realitzar una mostra amb 21 individus ceràmics procedents del fons del Museu de la Ceràmica de Barcelona, tots ells decorats en blau i datats en el segle XVIII. Aquests individus havien estat recuperats gràcies a les excavacions realitzades per Llubia als anys 50 en els abocadors dels antics tallers de Villafeliche, concretament en la zona dels obradors de "Los Portillos" (Taula 88). Aquests materials es consideren com de producció local, ja que van ésser recuperats en un context d'abocador de material de ceramista (peces deformades, trespeus de terrisser, etc.).

### **9.9.1 Caracterització química**

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.294146, la qual permet suggerir una agrupació monogènica (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsable per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Sr, Cer i Cu ( $vt/\tau_i < 0.6$ ) (Taula 89). A més a més, l'individu MJ0068 proporciona una alta variació a la variable del Ca en el càlcul de la matriu de variàncies – covariàncies, degut essencialment a un valor molt alt de CaO (23.71%) (Taula 91). D'aquesta manera, en calcular una nova matriu de variació composicional, aquest cop sense tenir en compte el Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O el Cu, obtenim una nova  $vt$  de només 0.098324 (Taula 90), valor que es pot considerar clarament com a

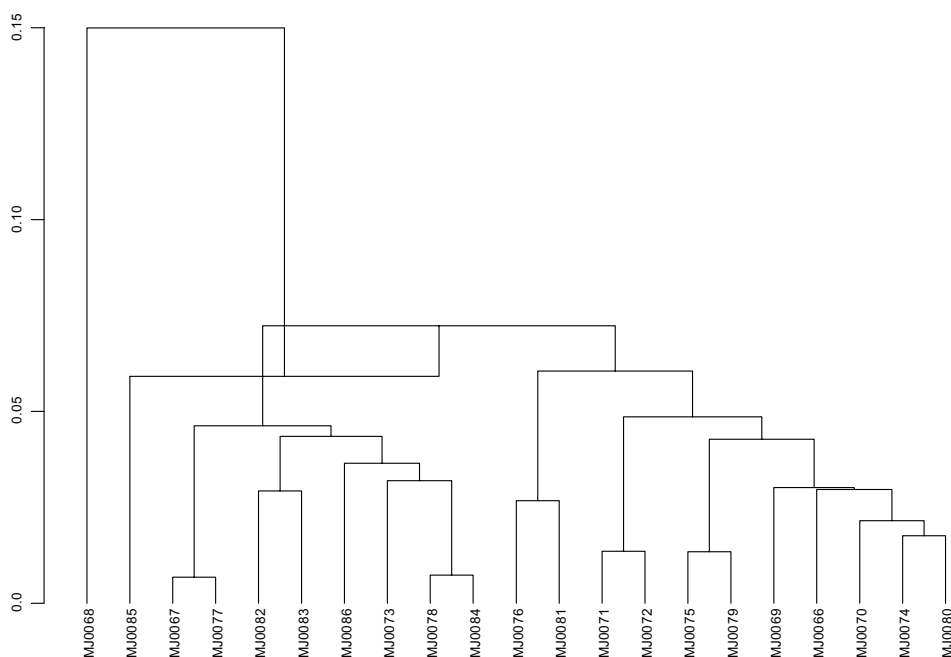
representatiu d'un grup monogenètic molt homogeni (Buxeda i Kilikoglou 2003). Això s'hauria de posar en relació amb el més que possible fet de tractar-se d'unes matèries primeres iguals, que donarien una pasta argilosa molt similar, la qual, juntament amb una manipulació similar, podria evidenciar el fet de que les produccions analitzades haguessin estat preparades d'acord a una recepta o una mateixa tradició de manufactura. Això podria venir recolzat per les dades conegudes sobre el que sembla ésser l'únic lloc de recollida de les ceràmiques de Villafeliche, conegut com "*Los Portillos*". D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és el Nb ( $vt/\tau_i = 0.9491$ ), aportant així només un 5% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el Nb s'ha escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons. A més a més, en aquesta nova matriu de variació composicional els elements que més variabilitat aporten al conjunt de les dades són el MgO, el CaO, el Sr i el Ce ( $vt/\tau_i < 0.4$ ) (Taula 90).

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 centroides realitzat amb el programa S-plus2000 (MathSoft 1999). No s'han tingut en compte el Na<sub>2</sub>O i el K<sub>2</sub>O, 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 dels individus analitzats, comporta la pèrdua de K<sub>2</sub>O i Rb, i la subsegüent cristal·lització d'analcima, amb un enriquiment de Na<sub>2</sub>O (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).

En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>, Ba, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el Nb com a divisor ja que, segons la matriu de variació composicional, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades (Buxeda i Kilikoglou 2003).

L'estudi del dendrograma permet determinar una estructura en dues agrupacions amb fusions realitzades a una distància ultramètrica molt baixa ( $< 0.05$ ) (Figura 91). Aquesta estructura en dos grups es deu bàsicament a les diferències entre els Ic estudiats sobretot en Zr, Ba i Ce. Els Ic agrupats a l'esquerra del dendrograma presenten uns continguts en Ba lleugerament més alts, així com també una fase argilosa més abundant. L'individu MJ0068 es fusiona a la resta d'Ic a una distància major (0.15), degut sobretot al seu alt contingut en CaO (23.71%), un 6% per sobre de la mitjana de la resta d'Ic i Ce

(Taula 91). Malgrat aquesta estructura en dos subgrups, la composició química de tots els individus presenta una gran homogeneïtat, fet evidenciat per la baixa *vt* observada (Taula 90). En aquest sentit, les petites variacions químiques observades entre els Ic de Villafeliche no semblen correspondre, aparentment, a dues produccions diferenciades, sinó que es podrien deure a les petites oscil·lacions químiques existents en una producció quasi-estandarditzada d'un moment pre-industrial, com és la producció de majòlica en el segle XVIII. Aquesta hipòtesi es trobaria recolzada per les dades arqueològiques que, tot i tractar-se de remocions de terres sense gaire criteri arqueològic fetes als abocadors de Villafeliche als anys 50, ens informen que les ceràmiques analitzades procedeixen dels abocadors d'un conjunt de forns i/o obradors concrets ubicats a la zona de “*Los Portillos*” a les afores de la ciutat.



**Figura 91.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX del centre productor de Villafeliche utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Ba, Zn, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el Nb com a divisor. \* Ic MJ0068 amb Ca alt.

Els resultats químics obtinguts de la caracterització química mitjançant l'AAN sobre 11 individus seleccionats de Villafeliche, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, permeten determinar una concordança amb els resultats de FRX pel que respecta a la homogeneïtat química dels individus, tot i les diferències d'elements determinats. La *vt* observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.438349, valor que, tot i no considerar-se com a massa alt per a tractar-se d'una



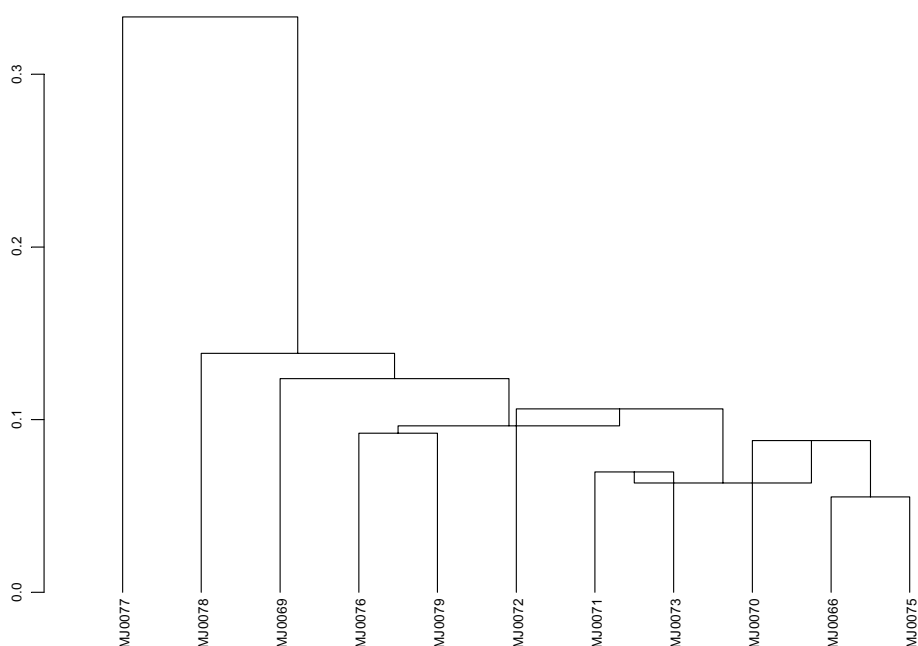
agrupació monogènica, evidencia l'existència d'una variabilitat no gaire forta en el conjunt de les dades. En aquest sentit, els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot As, U, Rb, Sb, Zn, K i Na ( $vt/\tau_i < 0.4$ ) (Taula 92). La major part de la variació introduïda pel Zn es troba, no obstant, introduïda pel valor alt en aquest element de l'Ic MJ0077 (102 ppm) (Taula 94). En realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte els elements responsables de la major part de la variabilitat del conjunt de les dades, així com tampoc l'Ic MJ0077 per tal de comprovar el seu grau de perturbació en les dades, obtenim una variació total de només 0.072658 (Taula 93), valor significatiu per a una producció monogènica molt homogènia.. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la nova matriu de variació calculada és el Th ( $vt/\tau_i = 0.9197$ ). Conseqüentment, el Th és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el Th com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia sense tenir en compte el As, U i Sb, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide realitzat amb el programa S-plus2000 (MathSoft 1999). No s'han tingut en compte tampoc el Na, el K i el Rb, ja que 8 dels 11 Ic estudiats per AAN presentaven analcima en els seus difractogrames. La cristal·lització d'aquest mineral, molt probablement com a fase secundària, pot indicar una alteració i posterior contaminació de la matriu ceràmica, tal i com ha estat exposat anteriorment. D'aquesta manera és prudent no prendre en consideració aquests elements en el tractament estadístic de les dades, a més de presentar una alta variació, en especial el Na ( $vt/\tau_i = 0.2185$ ) (Taula 93).

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada molt homogènia en 1 grup (Figura 92), tal i com es pot desprendre's de les fusions entre els individus realitzades a una distància ultramètrica baixa ( $< 0.15$ ), fet que està d'acord amb les dades obtingudes per FRX. L'Ic MJ0077, emplaçat marginalment a l'esquerra

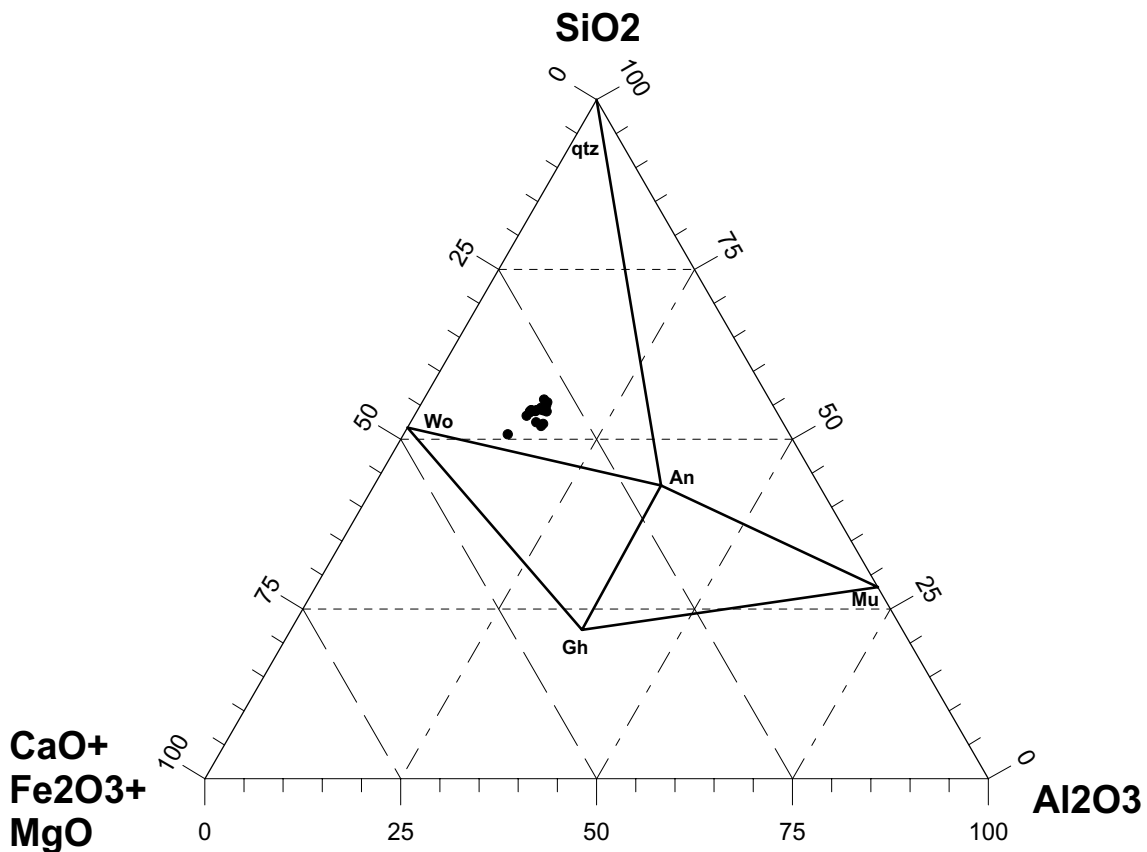
del dendrograma, es fusiona amb la resta d'individus a una distància superior (0.3) com a resultat del seu valor més alt en Zn (110 ppm), tot i que per FRX s'ha determinat un valor més baix (67 ppm) (Taula 94). Cal apuntar que les diferències observades entre els Ic analitzats per FRX no queden reflectides en l'estudi per AAN, obtenint-se una agrupació homogènia químicament. D'aquesta manera es veu recolzada la hipòtesi que els Ic analitzats de Villafeliche poguessin mostrar una mateixa provenença, com a resultat d'un mateix origen geoquímic i tecnològic.



**Figura 92.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Villafeliche utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició La, Lu, Nd, Sm, Yb, Cr, Cs, Eu, Ce, Fe, Hf, Sc, Sr, Ta, Tb, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el Th com a divisor.

### 9.9.2 Caracterització mineralògica

La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Villafeliche 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 93). En aquest diagrama triangular s'observa com tots els individus d'aquesta producció es situen en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita.



**Figura 93.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Villafeliche. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

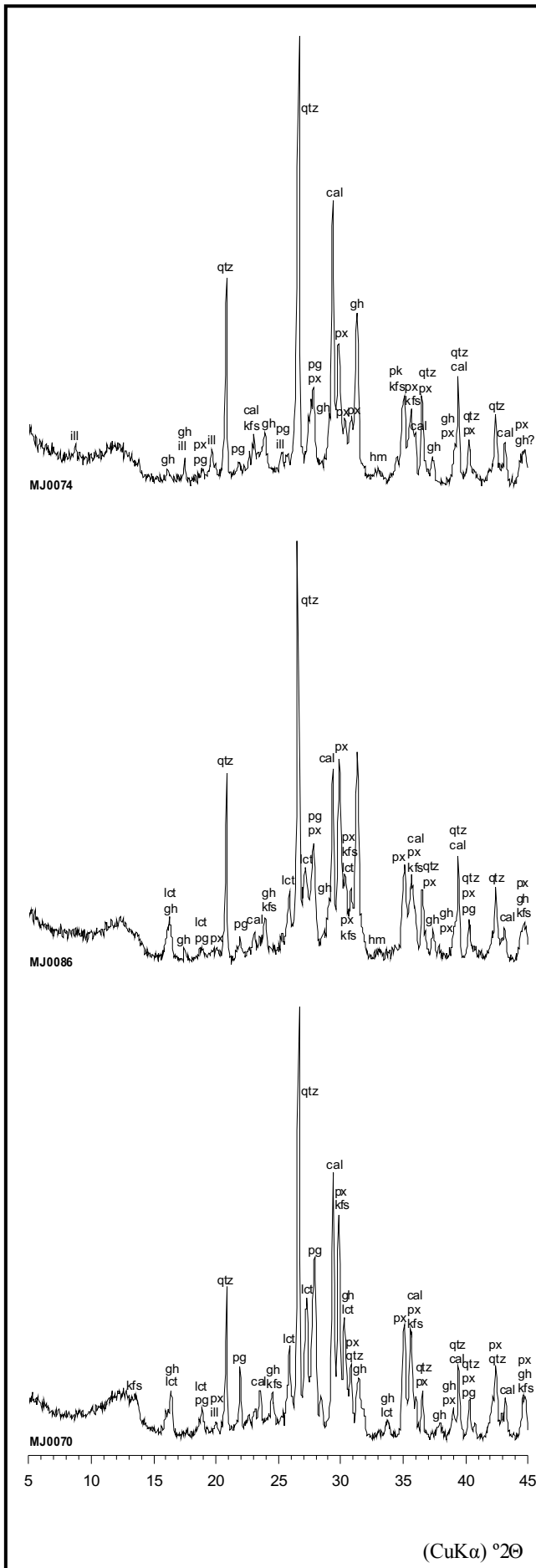
L'estudi dels difractograms obtinguts per DRX permet definir quatre fàbriques d'acord amb les associacions de fases cristal·lines presents (Taulas 95 i 96).

La fàbrica F1a de Villafeliche, representada pel difractograma de l'individu MJ0074 (Figura 94 superior), presenta una associació de fases cristal·lines d'il·lites-muscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè i gehlenita. Aquesta associació de fases minerals permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè com a probables fases minerals de cocció, indica que durant la cocció original es va superar la temperatura dels 850°C. A més, la presència de les il·lites-muscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950/1000°C, ja que a aquesta temperatura es descomponen. La presència de calcita a aquestes temperatures pot deure's a l'existència de restes de calcita primària que no es va descompondre durant la cocció originària. Així mateix, pot tractar-se de calcita secundària, formada després de la cocció com a recombinació del CaO que no hagués format part de cap fase mineral secundària, o com a calcita de neoformació per precipitació des de les aigües de

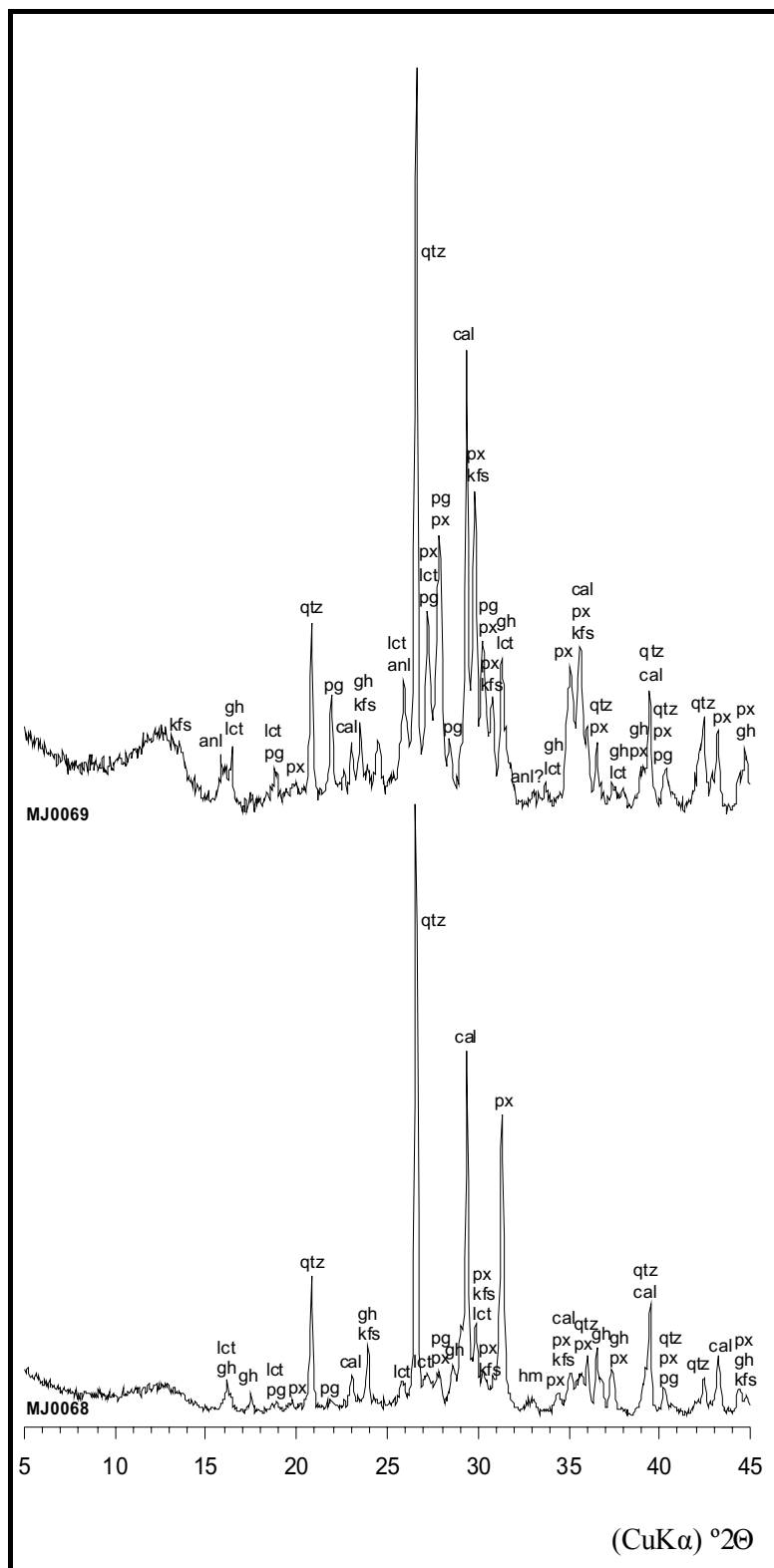
circulació durant l'enterrament o per l'alteració de diverses fases minerals després de la cocció (Buxeda i Cau 1995, Cau *et al.* 2002). D'aquesta manera, aquesta associació de fases minerals permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C.

La fàbrica F1b de Villafeliche inclou només un individu, MJ0086 (Figura 94 centre). Aquesta fàbrica presenta diferències marcades amb les altres fàbriques. Inicialment presenta una lleugera baixada de la intensitat dels pics del quarz, el que podria indicar que aquest mineral comença a descompondre's degut a les elevades temperatures. També és remarcable l'absència d'il·lites-muscovites, ja descompostes a aquesta temperatura. La presència de leucita no permet observar adequadament si tot el feldspat potàssic inicial s'ha descompost o no. D'aquesta manera, la presència de leucita, amb la presència encara de gehlenita i la cristallització de plagiòclasi i piroxens, permet estimar una TCE al voltant dels 1050°C. D'altra banda, l'individu ceràmic MJ0068, que forma llavors la fàbrica F2a (Figura 95 inferior), tot i que en principi sembla no formar part del grup químic de Villafeliche, presenta una semblança força alta amb aquesta fàbrica degut a les seves fases cristal·lines, tot i que la presència de gehlenita és una mica més alta.

Una altra fàbrica del centre productor de Villafeliche, en aquest cas la F1c representada per l'individu MJ0070 (Figura 94 inferior), està composta per 6 Ic. Aquesta fàbrica mostra diferències significatives respecte la F1a, anteriorment esmentada. En aquest sentit, presenta una lleugera baixada de la intensitat dels pics del quarz, el que podria indicar que aquest mineral comença a descompondre's degut a les elevades temperatures aconseguides durant la cocció original. Igualment és remarcable l'absència d'il·lites-muscovites al difractograma, les quals ja es troben gairebé descompostes a aquesta alta temperatura. A tot això, sumada a la presència de leucita, així com l'inici de la descomposició de la gehlenita, permet estimar una TCE en el rang 1050/1100°C com a màxim. A més a més, s'ha identificat un subgrup d'aquesta fàbrica ja esmentada, anomenat F1c-anl i compost per 10 individus que presenten analcima com a fase secundària, tot i que no gaire desenvolupada. Igualment, la descomposició de la gehlenita és evident, podent així situar la temperatura de cocció per sobre dels 1050°C. D'aquesta manera es pot suggerir una TCE al voltant dels 1100°C. Aquest darrer subgrup es troba representat pel difractograma de l'individu MJ0067 (Figura 95).

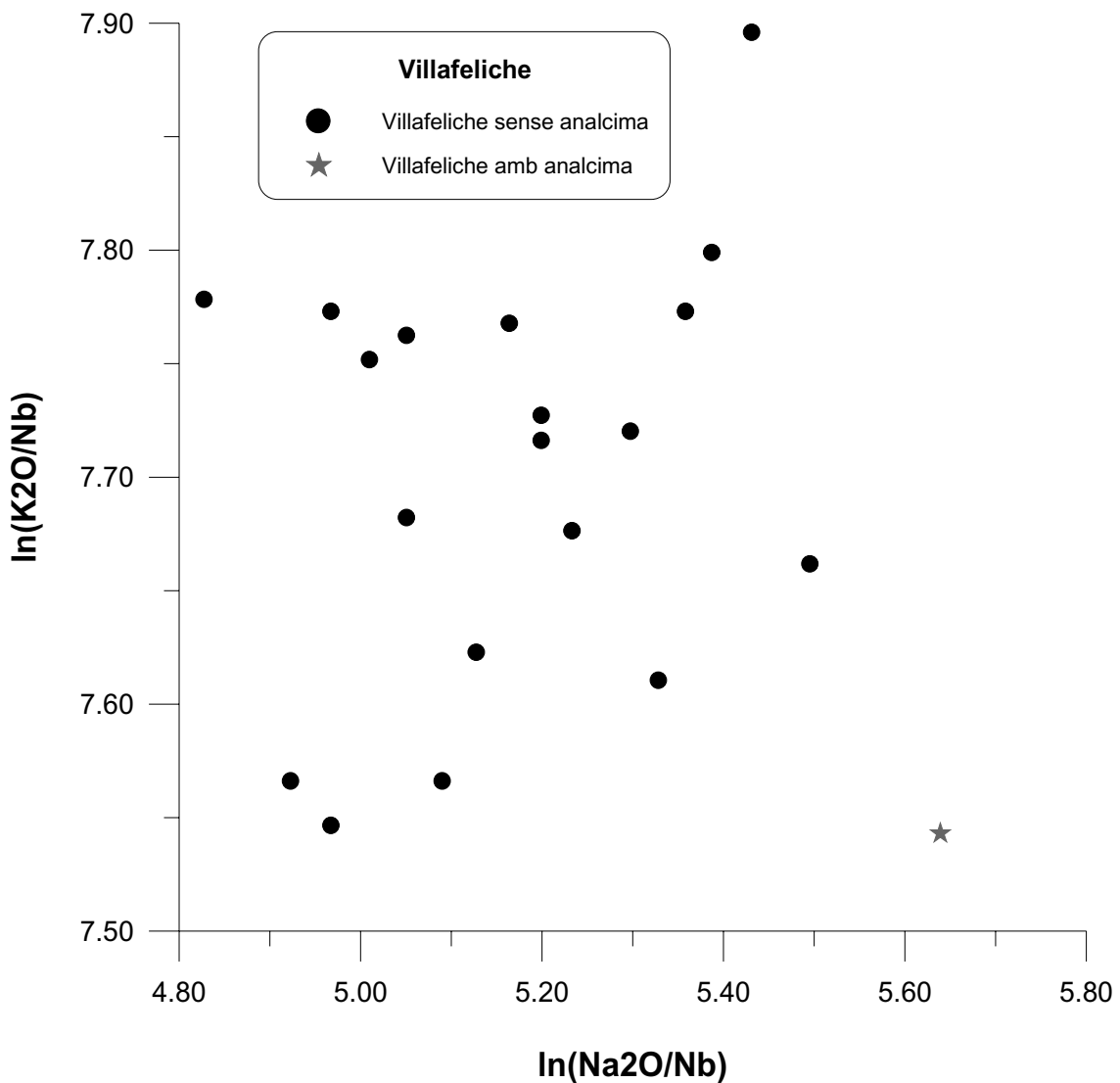


**Figura 94.** Superior: difractograma de l'Ic MJ0074, representant la fàbrica F1a. Centre: difractograma de l'Ic MJ0086 representant la fàbrica F1b. Inferior: difractograma de l'Ic MJ0070, representant la fàbrica F1c. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcali; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites.



**Figura 95.** Superior: difractograma de l'Ic MJ0069, representant la fàbrica F1c-anl. Inferior: difractograma de l'Ic MJ0068, representant la fàbrica F2a. ill: il·lita-moscovita; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; hm: hematites; lct: leucita; anl: analcima.

La influència del doble procés d'alteració de la fase vítria, amb lixiviació de potassi i rubidi, i la subseqüent cristal·lització d'analcima, amb la fixació de sodi de les aigües circulars, es pot observar al 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 96). En aquest gràfic es pot observar clarament com la majoria dels individus no es troben afectats per aquest procés, presentant així valors normals dins del seu grup de referència, plasmant-se gràficament una relació aleatòria. D'altra banda, l'únic individu amb analcima identificada per DRX (MJ0069) presenta valors relatius més baixos de potassi i més alts de sodi, mentre que aquests valors són més alts en potassi i més baixos en sodi per aquells individus sense alteracions.



**Figura 96.** Diagrama bivariant amb els valors per FRX del  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb})$  a les abscisses i del  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Nb})$  a les ordenades dels individus de Villafeliche separats segons la presència o absència d'analcima en els seus difractograms.

### **9.9.3 Conclusions**

Com s'ha pogut observar, la producció caracteritzada del centre productor de Villafeliche presenta una alta homogeneïtat química, evidenciada tant per FRX com per AAN. No obstant, cal aclarir que les petites variacions químiques presents entre els diferents Ic estudiats, les quals tenen com a resultat les lleugeres alçades de fusió entre els individus, i a la possible creació de dos subagrupacions per FRX, han de considerar-se com a normals en un procés tecnològic quasi industrial, tot i que encara amb un gran component artesanal. Igualment, cal pensar que, tot i que els gremis de ceramistes proporcionessin generalment les matèries primeres, la pasta a emprar per a la fabricació de les ceràmiques seria preparada pel propi ceramista segons la seva pròpia tradició artesana.

Tot i no disposar d'un gran nombre de majòliques analitzades de Villafeliche amb diferents decoracions i tipologies, així com tampoc d'una llarga seqüència cronològica, segons els resultats obtinguts, podem suggerir que la pasta emprada per a la majòlica produïda al centre productor de "*Los Portillos*" a Villafeliche seria la mateixa indistintament del tipus de decoració aplicada. En aquest sentit, i tal i com s'ha documentat en altres centres productors, s'ha pogut caracteritzar una composició química molt similar per a totes les ceràmiques estudiades amb independència de la seva tipologia i/o funcionalitat. Per tal d'aprofundir en el coneixement de les produccions de majòlica de Villafeliche caldria augmentar el nombre de ceràmiques analitzades, així com diversificar la seva procedència. En aquest sentit, seria bàsic caracteritzar els diferents centres productors o tallers documentats a la ciutat de Villafeliche, podent així determinar possibles diferències geoquímiques com a resultat de diferents llocs d'aprovisionament d'argila i/o diferents processos tecnològics resultants en pastes diferenciades.

### **9.10 El centre productor de Talavera**

Per a la caracterització del centre productor de Talavera es va realitzar una mostra amb 18 individus ceràmics cedits pel Sr. Sánchez Cabezudo, així com amb 3 fragments de majòlica classificada com de Talavera procedents del fons del Museu de la Ceràmica de Barcelona. Aquests individus havien estat recuperats gràcies a les excavacions realitzades per Llubí als anys 50 en els abocadors dels antics tallers de Talavera, considerats així com a produccions locals.



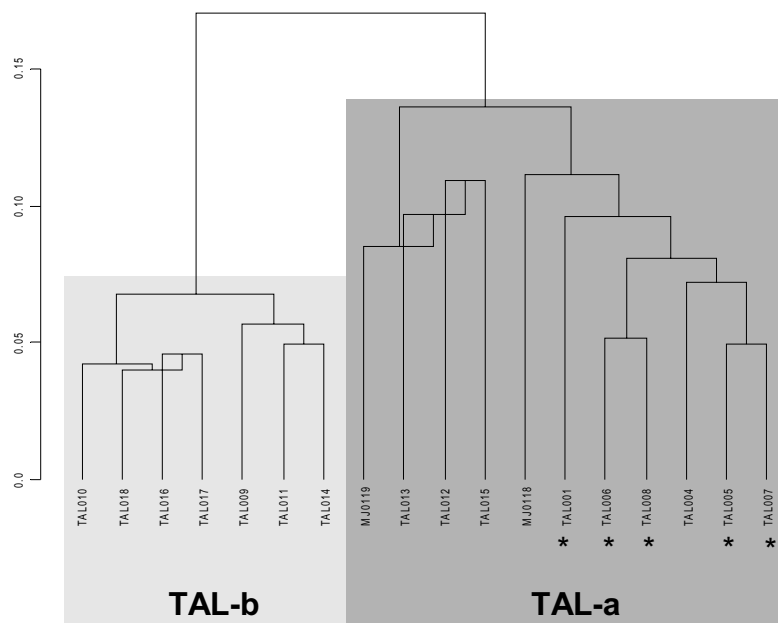
### 9.10.1 Caracterització química

Es van seleccionar per a la seva caracterització química 21 individus ceràmics, no obstant, un individu no tenia suficient pes com per a ésser analitzat per FRX. A més, malauradament 2 individus més (TAL002 i TAL003) no disposaven de suficient pes com per a ésser analitzats els seus elements traces per FRX, per tant, només han estat determinats els seus elements majors i menors, així com la seva caracterització mineralògica. Tots aquests fragments de majòlica presenten una cronologia del segle XVI-XVII (Taula 97).

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.66, la qual és una mica superior del que es podria suggerir per a una agrupació monogènica molt homogènia (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot el  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$ , el  $K_2O$  i el Cu ( $vt/\tau_i < 0.5$ ) (Taula 98). Pel que respecta al  $Na_2O$  i el  $K_2O$ , s'ha d'apuntar, com ja s'ha comentat anteriorment, 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 7 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). Tal i com succeïa en altres casos estudiats en aquest treball, 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 continguts originals de  $P_2O_5$ .

En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició:  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO,  $TiO_2$ , MgO, CaO,  $SiO_2$ , Ba, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el Nb com a divisor ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades ( $vt/\tau_i = 0.98$ ), aportant així menys del 1% de la variabilitat del conjunt de les dades (Buxeda i Kilikoglou 2003).

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).



**Figura 97.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX del centre productor de Talavera utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  i  $\text{Cr}$ , transformada en logaritmes de raons utilitzant el Nb com a divisor. \* Ic amb analcima en els seus difractograms.

L'estudi del dendrograma permet determinar una estructura en dos grups (Figura 97), anomenats TAL-a i TAL-b, les mitjanes i desviacions dels quals es poden veure en la Taula 100. En el grup TAL-a hi ha 5 individus que presenten analcima en els seus difractograms, deguda al procés d'alteració i contaminació prèviament explicat. Aquest fet, però, no afecta a la separació en dos grups dels individus procedents del centre productor de Talavera. Tot i que existeixen, les diferències entre aquests dos grups no són gaire clares, i la seva relativa similitud química de pastes és evident com a resultat de les seves fusions en l'escala ultramètrica, a només 0.15. Aquesta similitud química entre els individus queda palesa per la matriu de variació composicional quan no s'utilitzen els elements suposadament relacionats amb una alta variabilitat deguda a diferents possibles contaminacions, com són el  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , el  $\text{K}_2\text{O}$  i el  $\text{Cu}$  ( $v_t/\tau_i < 0.5$ ) que mostra una  $v_t$  de només 0.10, clarament relacionada amb un origen geològic i una manipulació similars (Taula 99). Les similituds existents entre els grups TAL-a i TAL-b bàsicament es deuen a lleugeres diferències en els seus continguts de Zr i Ni (Taula 100).

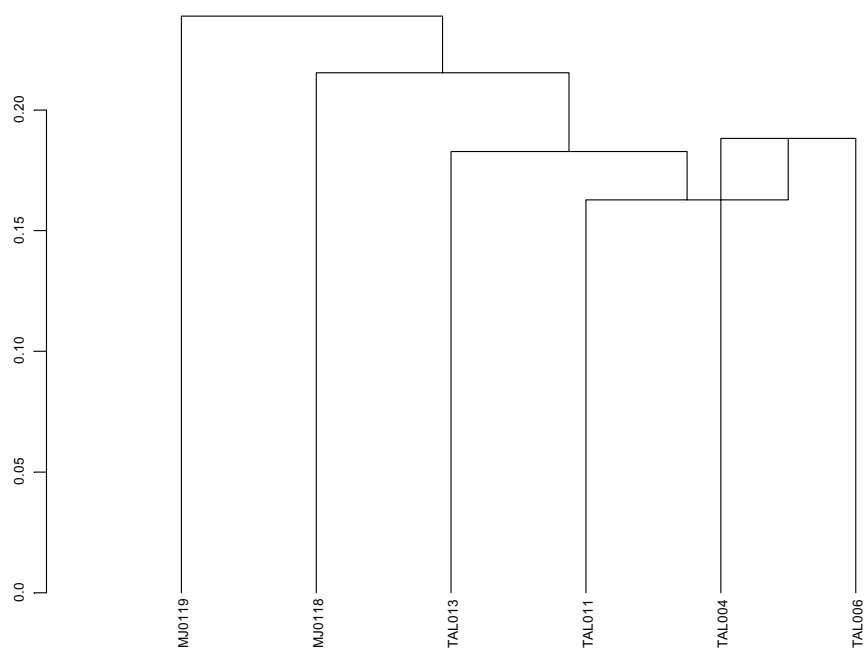
Els resultats obtinguts mitjançant la caracterització química per AAN sobre 7 individus de Talavera de la Reina, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, posen de relleu la concordança amb els resultats de FRX, tot i les diferències d'elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el Eu com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.212354, valor que pot indicar clarament una agrupació monogènica, tot i que cal tenir present el baix nombre d'Ic analitzats per AAN en aquest centre productor, només 6. La major part de la variabilitat del conjunt de dades ve introduïda pels elements As, Rb, Sr, Zr, Ca, K i Na ( $vt/\tau_i = 0.3$ ) (Taula 101). D'aquesta manera, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que bé major variació introdueixen a les dades o bé són susceptibles d'estar alterades degut a l'etapa deposicional de la ceràmica, com són As, Rb, Sb, Sr, K i Na, obtenim una variació total de només 0.135376 (Taula 102), valor altament significatiu per a una producció monogènica. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte aquestes variables és l'Eu ( $vt/\tau_i = 0.9519$ ), aportant així menys del 5% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, l'Eu és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia sense tenir en compte el As, Sb i Sr, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroid realitzat amb el programa S-plus2000 (MathSoft 1999). Tampoc s'han tingut en compte el 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 es troba documentat en l'Ic TAL006 (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura homogènia en un grup (Figura 98), tal i com es pot veure a partir de les fusions entre els individus realitzades a

una distància ultramètrica baixa ( $<0.2$ ), fet que està d'acord amb les dades obtingudes per FRX. Tot i la gran homogeneïtat química existent entre els Ic de Talavera analitzats per AAN, existeixen lleugeres diferències entre ells, degut sobretot a petites diferències en els seus continguts en, principalment, Zr i Ca (Taula 103). Malauradament, les diferències químiques detectades entre els individus analitzats per FRX, les quals han proposat l'establiment d'almenys dos grups (TAL-a i Tal-b), no es poden determinar per AAN. Això és degut bàsicament al baix nombre d'Ic analitzats, només 6 per a tot el centre productor. A més, la major part d'Ic analitzats per AAN es corresponen amb el grup TAL-a, mentre que només 1 Ic (TAL011) es correspon amb el grup TAL-b. A més a més, els elements més discriminants entre els dos grups establerts a Talavera eren el Zr i el Ni, quan els continguts en Ni per a les majòliques analitzades per AAN es troba normalment per sota del nivell de detecció de la tècnica, fet que obliga a descartar-lo en el tractament estadístic. Per aquests motius, i en espera de poder ampliar les anàlisis per AAN sobre els Ic de Talavera de la Reina, només es pot dir que la diferenciació en dos o més grups a Talavera no és encara possible a partir de les dades de que disposem per AAN.

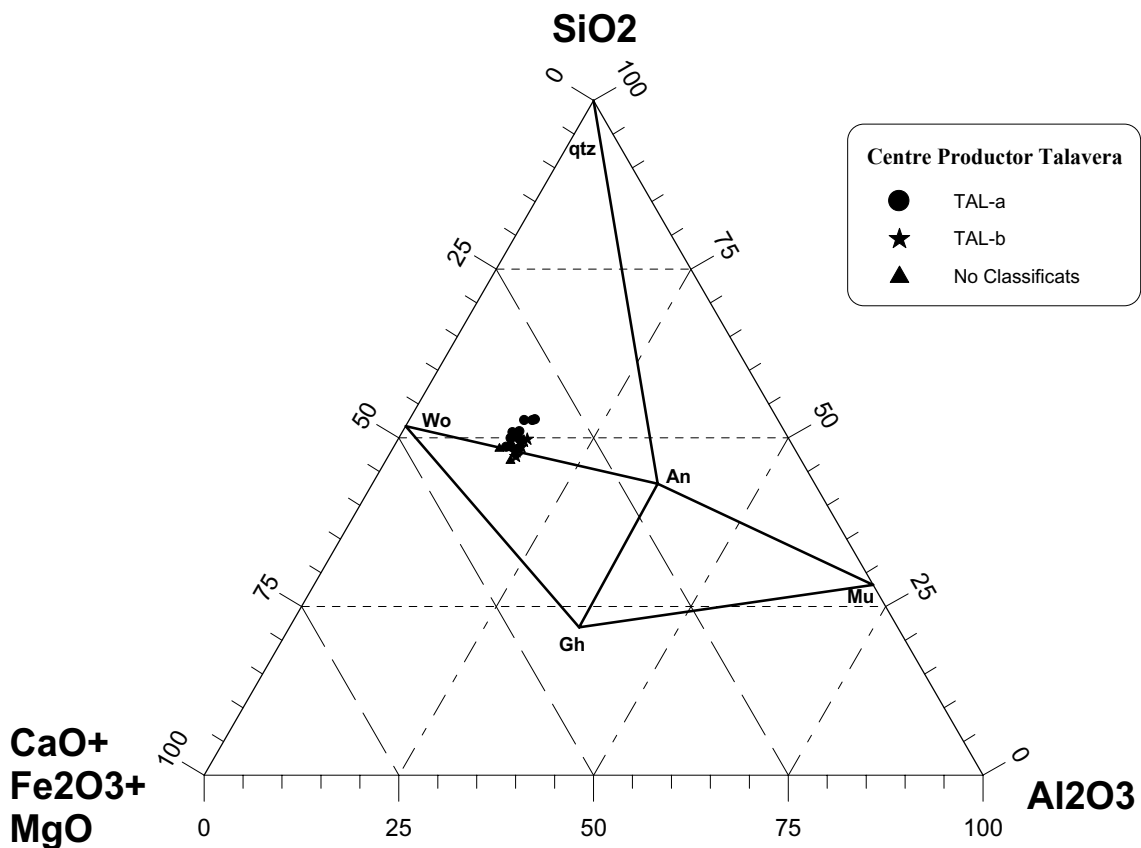


**Figura 98.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Talavera de la Reina utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el Eu com a divisor.

### 9.10.2 Caracterització mineralògica

Els resultats obtinguts mitjançant FRX mostren que tots els individus de Talavera es corresponen a ceràmiques definides tecnològicament com a calcàries. La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Talavera 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 99). En aquest diagrama triangular es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita.

L'estudi dels difractogrames de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Talavera permet realitzar una separació inicial en quatre fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades i d'acord amb els dos grups químics establerts per provinença, TAL-a i TAL-b. Aquestes fàbriques es corresponen amb diferències tecnològiques relacionades amb diferents temperatures de cocció per a cada fàbrica (Taula 104).



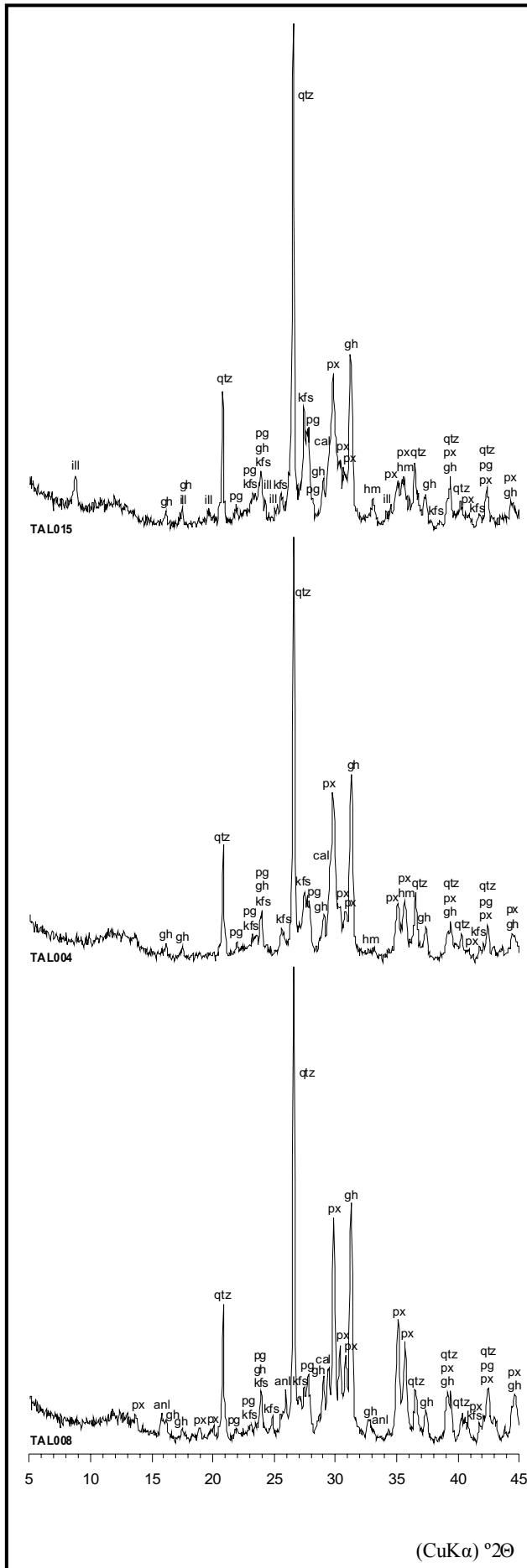
**Figura 99.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Talavera. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

La fàbrica Fa (Figura 100 superior), representada pel difractograma de l'individu TAL015, presenta una associació de fases cristal·lines de fil·losilicats, o minerals d'argila, del grup de les il·lites-moscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè i gehlenita. Aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè, probables fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C, mentre que la presència encara de les il·lites-moscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950-1000°C. En aquest rang de temperatures, la presència de calcita pot deure's a l'existència de restes de calcita primària no descomposta durant la cocció. No obstant, també pot tractar-se de la presència d'algun tipus de calcita secundària, formada després de la cocció com a recombinació del CaO que no hagués participat en la formació de fases de cocció, així com també com a neoformació per precipitació des de les aigües circulants o per alteració de diverses fases minerals després de la cocció (Buxeda i Cau 1995, Cau *et al.* 2002). En qualsevol cas, la presència d'una possible calcita secundària no implicaria, en aquest cas, un problema significatiu de contaminació per calci per a la interpretació dels resultats. En aquesta fàbrica es classifiquen els Ic TAL012, TAL013 i TAL015 del subgrup TAL-a.

La fàbrica Fb, de la qual es diferencia la fàbrica Fb-anl per la presència d'analcima, està representada en el difractograma de l'Ic TAL004 (Figura 100 centre), i del TAL008 (Figura 100 inferior) per a la variant Fb-anl. L'associació de fases cristal·lines és similar a l'observada a la fàbrica Fb, tot i que amb la significativa diferència que no es pot observar la presència d'il·lites-moscovites. Aquest fet permet inferir la total descomposició d'aquests minerals d'il·lites-moscovites, fet que permet estimar una TCE superior als 950-1000°C. Aquesta TCE s'ha de situar per sota dels 1050°C degut a la presència de gehlenita, la qual es descompon al voltant d'aquesta temperatura. En el cas de l'individu TAL008 de la fàbrica Fb-anl, s'observa la presència d'analcima. Aquesta fase mineral és una zeolita sòdica que en aquestes ceràmiques no pot constituir mai una fase de cocció, sinó que ha d'ésser una fase secundària. És a dir, una fase que cristal·litza després de la fabricació de la ceràmica, molt probablement durant el període d'enterrament d'aquesta.

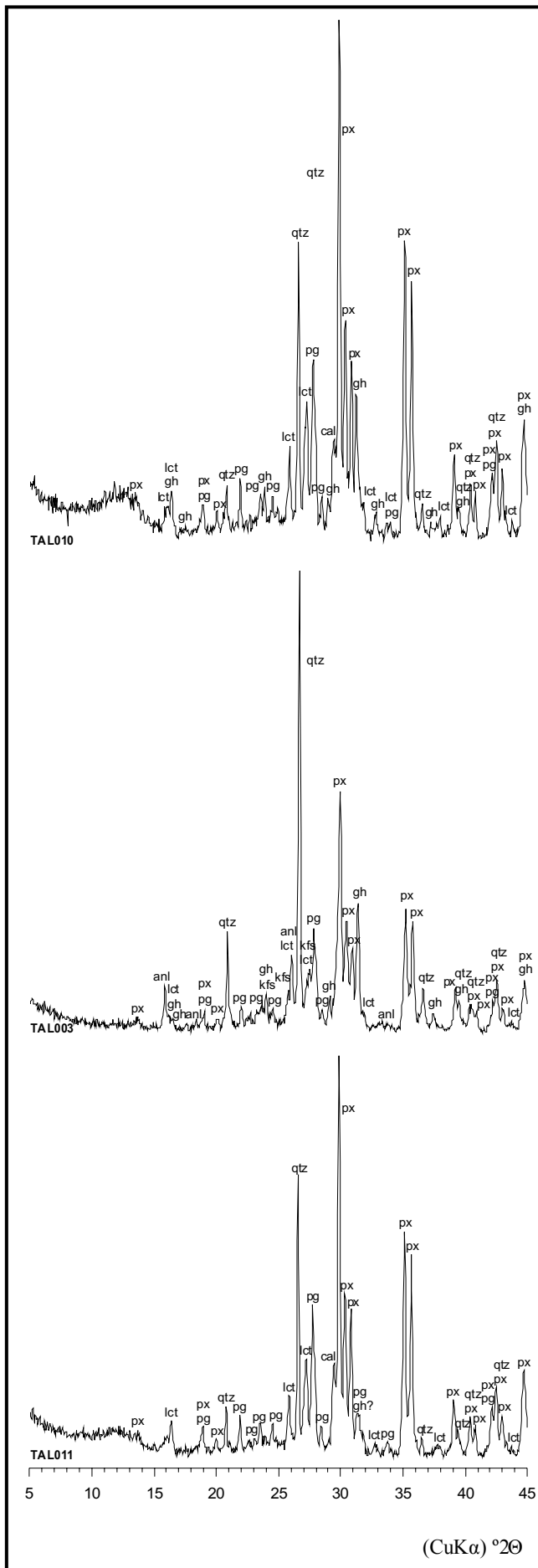
La fàbrica Fc presenta dues grans diferències amb la fàbrica Fb, les quals poden ésser observades en el difractograma de l'individu TAL010 (Figura 101 superior). La primera diferència és la baixa intensitat dels pics de quars, fet que indica que aquest

mineral comença a descomposar-se degut a les altes temperatures. En segon lloc, s'ha de destacar la presència de leucita, feldspatoide potàssic la cristal·lització del qual no permet observar adequadament si tot el feldspat potàssic inicial s'ha descompost o no. La cristal·lització de la leucita, amb la presència encara de gehlenita, permet estimar una TCE al voltant dels 1050°C, possiblement en el rang 1050-1100°C. Aquesta fàbrica també presenta una variació, anomenada Fc-anl, degut a que alguns dels individus presenten analcima, tal i com es pot apreciar en el difractograma de l'individu TAL003 (Figura 101 centre). A aquesta fàbrica se li associen els individus TAL009, TAL010, TAL014, TAL016, TAL017 i TAL018, del subgrup TAL-b, així com els individus MJ0118 i MJ0119 pertanyents al subgrup TAL-a. La variant amb analcima, Fc-anl, inclou els individus TAL001, TAL005 i TAL006, tots ells del subgrup TAL-b. A més, a aquesta variant també s'associa l'individu TAL003, el qual no està classificat en cap subgrup degut a no haver-se pogut determinar tots els elements químics en el seu anàlisi per FRX.



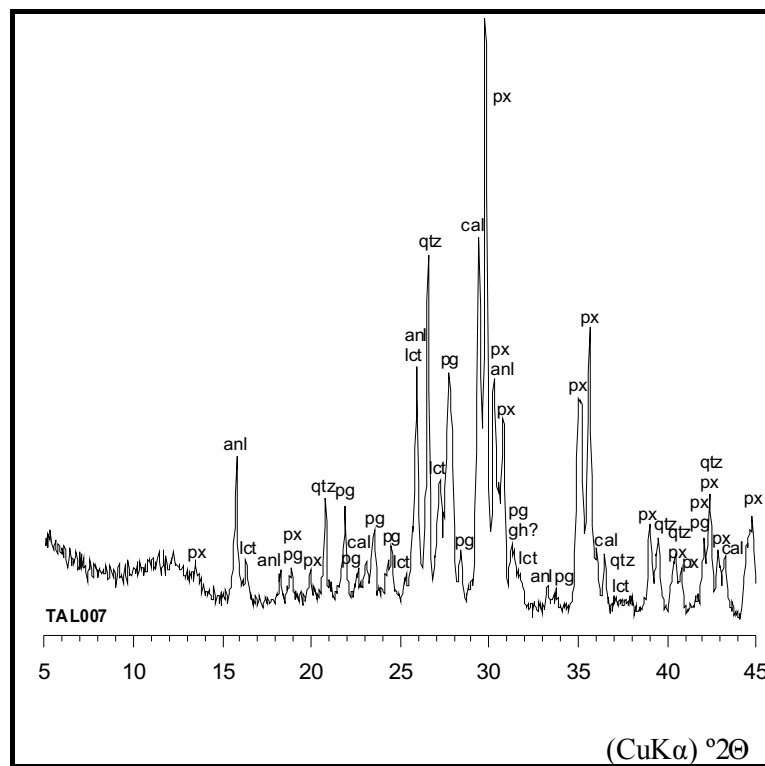
**Figura 100.** Superior: difractograma de l'individu TAL015, representant la fàbrica Fa. Centre: difractograma de l'individu TAL004, representant la fàbrica Fb. Inferior: difractograma de l'individu TAL008, representant la fàbrica Fb-anl. qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; anl: anacima; leu: leucita.





**Figura 101.** Superior: difractograma de l'individu TAL010, representant la fàbrica Fc. Centre: difractograma de l'individu TAL003, representant la fàbrica Fd. Inferior: difractograma de l'individu TAL011, representant la fàbrica Fd-anl. qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcali; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; anl: anacima; leu: leucita.

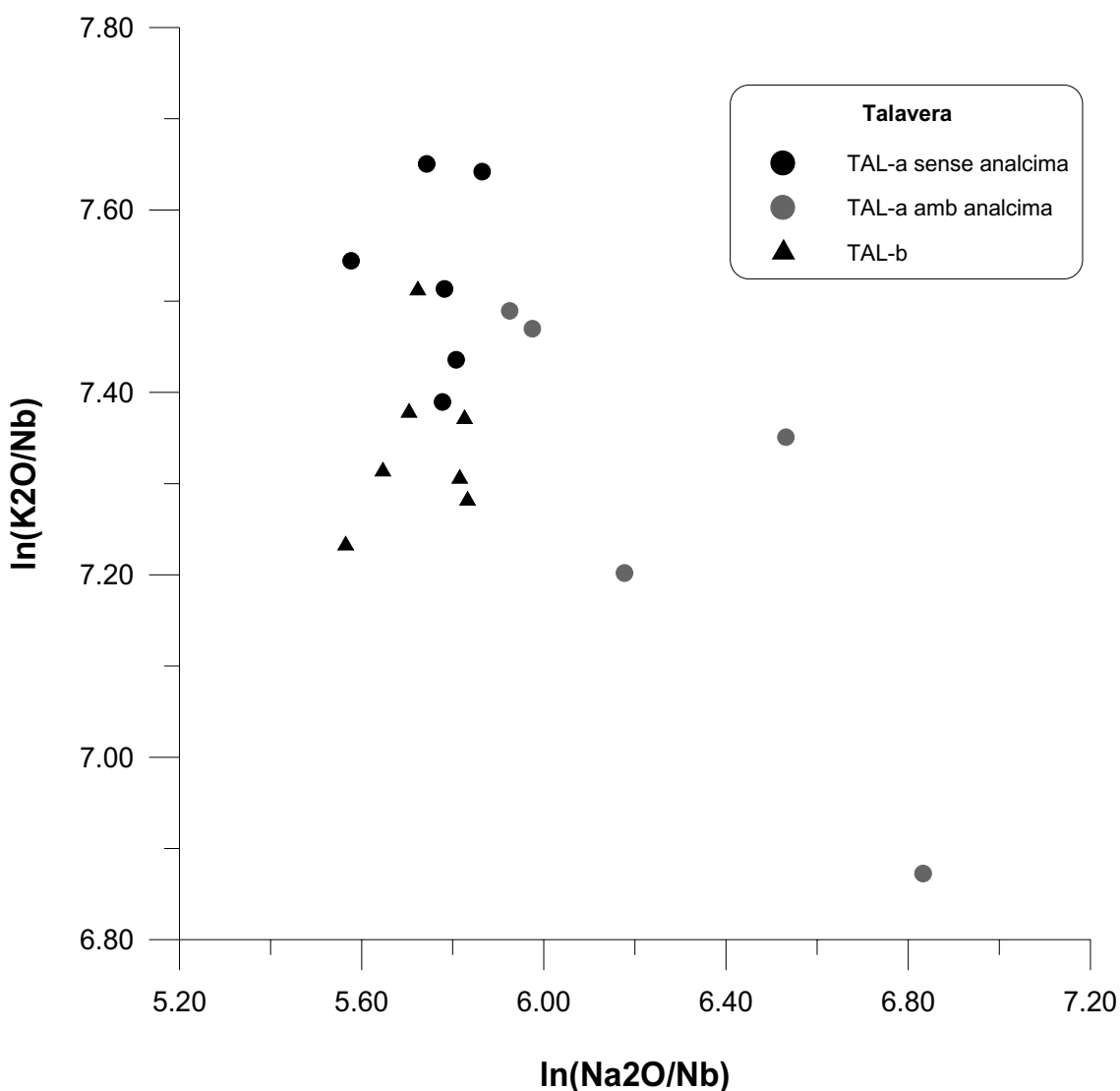
Finalment, la fàbrica Fd, representada pel difractograma de l'individu TAL011 (Figura 101 inferior), es caracteritza per no presentar gehlenita. Degut a això, es pot estimar una TCE al voltant dels 1100°C o lleugerament superior, en la qual s'hagi completat la descomposició d'aquesta fase. A aquesta fàbrica s'associa l'individu TAL011 del subgrup TAL-b. Tal i com en les fàbriques anteriors, aquesta fàbrica també presenta una variant amb la presència d'analcima, representada pel difractograma de l'individu TAL007 (Figura 102). A aquesta variant s'associen els individus TAL007, del subgrup TAL-a, i TAL002, no associat a cap subgrup degut a la manca de la totalitat dels seus anàlisis.



**Figura 102.** Ic TAL007 representant la fàbrica Fd. qtz: quars; cal: calcita; fks: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; anl: analcima; leu: leucita.

La influència d'aquest doble procés d'alteració de la fase vítria, amb lixiviació de potassi i rubidi, i la subseqüent cristal·lització d'analcima, amb la fixació de sodi de les aigües circulars, es pot observar al 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 103). En aquest gràfic es pot observar clarament com els individus no afectats per aquest procés presenten 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

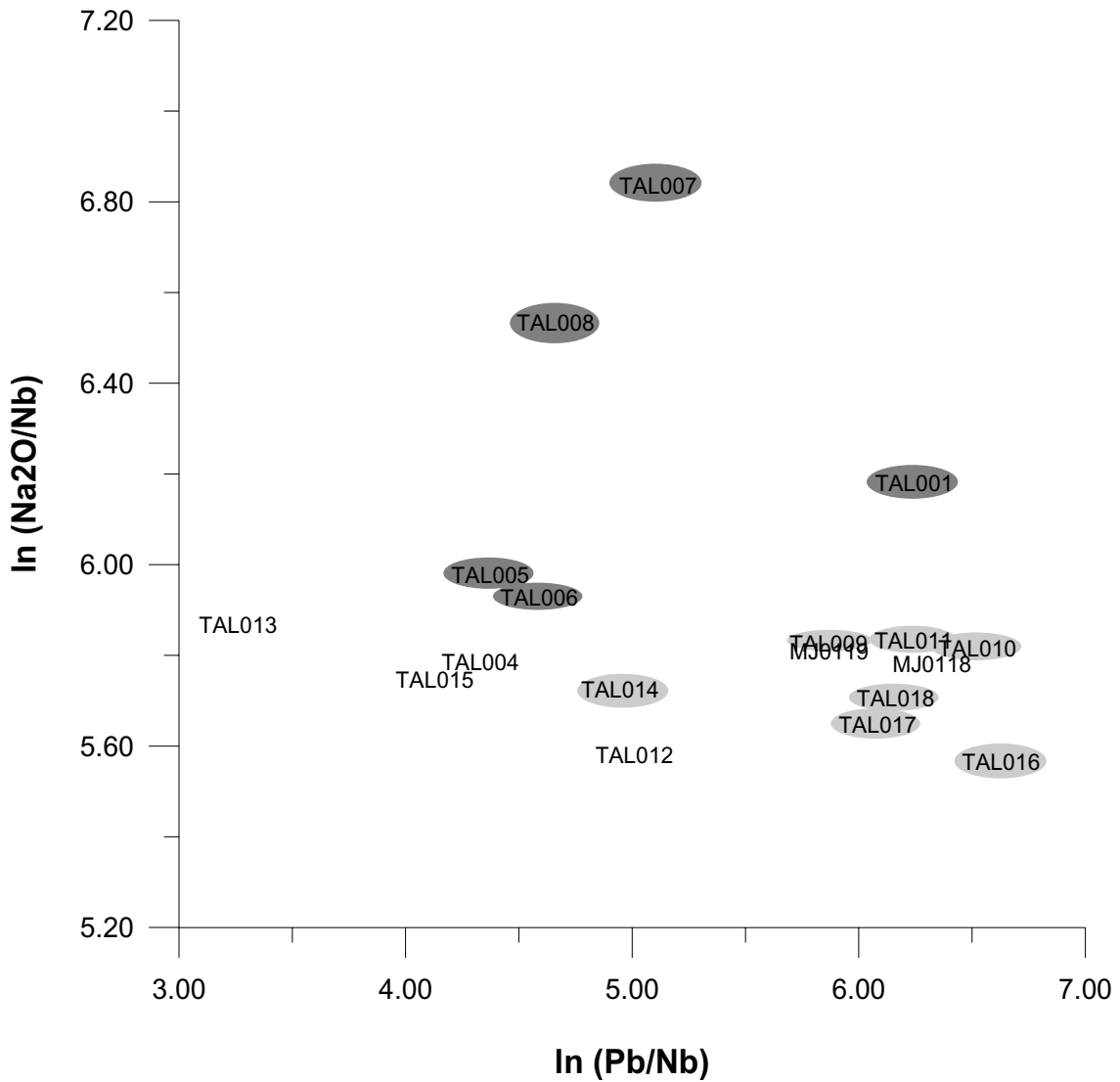
estrella). El gràfic mostra una clara tendència a una correlació inversa, la qual s'ha d'interpretar com amb major incidència en aquells individus més afectats (Taula 104).



**Figura 103.** Diagrama bivariant amb els valors per FRX del  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb})$  a les abscisses i del  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Nb})$  a les ordenades dels individus de Talavera separats segons les respectives agrupacions químiques establertes i la presència o absència d'analcima en els seus difractogrames.

A més a més, es pot observar com cap dels individus classificats dins del subgrup TAL-b presenta analcima. Contràriament, sí que presenten analcima els individus de més alta temperatura del grup TAL-a, així com aquells Ic no classificats, TAL002 i TAL003 (Taula 104). Els valors de Pb i Sn del subgrup TAL-b són superiors als del subgrup TAL-a. Això queda reflectit a la Figura 100, a la qual s'observa com els individus del subgrup TAL-b, excepte l'individu TAL001, presenten valors relatius de Pb més elevats (Figura 104). Una possible explicació per a aquest fet és que, a

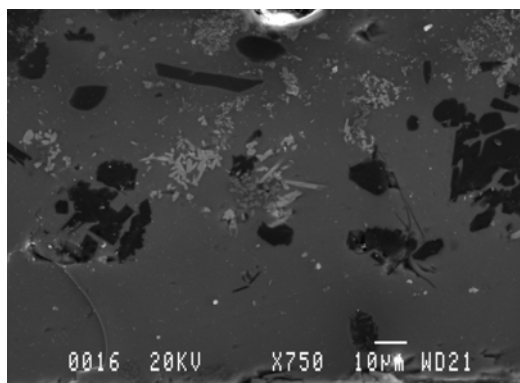
temperatures de cocció similars, aquesta difusió més alta dels vidrats en la matriu, responsable dels alts valors de Pb i Sn observats, es doni com a conseqüència d'una duració de la cocció més llarga. Aquesta possible cocció més llarga podria haver contribuït a una estabilitat més gran de les fases cristal·lines i vítries produïdes durant la cocció. Aquest fet, alhora podria ésser una possible explicació per a l'absència de cristal·lització secundària d'analcima en els individus del subgrup TAL-b.



**Figura 104.** Diagrama bivariant amb els individus analitzats per FRX del centre productor de Talavera. Dins de cercle gris clar, individus del subgrup TAL-b; dins del cercle gris fosc, individus del subgrup TAL-a amb analcima; sense cercle, individus del subgrup TAL-a sense analcima.

### 9.10.3 Caracterització dels vidrats

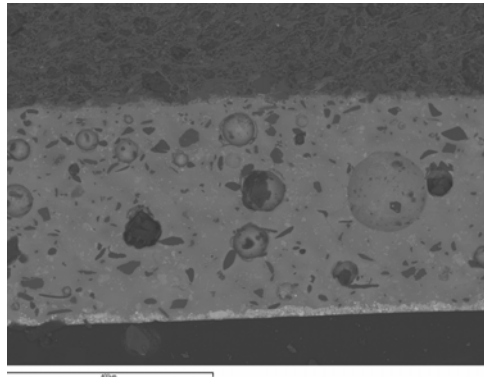
L'estudi dels vidrats i decoracions de les majòliques de Talavera de la Reina s'ha dut a terme sobre 1 individu, l'Ic TAL006, el qual presenta una decoració vidrada realitzada en groc i blau sobre la coberta opaca blanca que fa les funcions de fons. Tot i la baixa significança que implica el fet d'analitzar únicament un individu del centre productor de Talavera de la Reina, l'anàlisi del seu vidrat mitjançant MER-ER-DEX permet determinar que el seu gruix és aproximadament de 400  $\mu\text{m}$ . Aquest gruix és força gran en comparació amb vidrats pertanyents a d'altres centres estudiats, presentant aquests un gruix normal entre 100 i 200/250  $\mu\text{m}$ . És també evident que el vidrat està bàsicament compost per silici, plom i, en menor mesura, potassi. Així mateix, també s'aprecia la presència d'alumini i calci, probablement difosos de la matriu argilosa durant la cocció. Igualment s'han identificat partícules d'òxid d'estany ( $\text{SnO}_2$ ) disperses en el vidrat, com a inclusions amb una mida màxima de fins a 8-10  $\mu\text{m}$ , tot i que la majoria d'inclusions presenten una mida inferior a 2  $\mu\text{m}$  (Figura 105). Aquestes partícules, conjuntament amb bombolles, ja siguin intencionals o accidentals, i inclusions de quars i feldspats alcalins, són les responsables de l'opacitat dels vidrats. Aquest efecte es deu a la dispersió de la llum incident causada per aquestes partícules, proporcionant un color blanc opac al vidrat (Mason i Tite 1997b, Molera *et al.* 1997e).



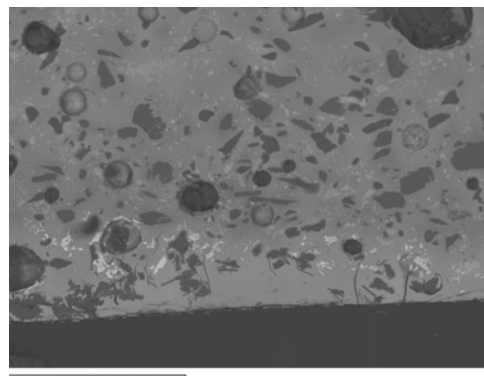
**Figura 105.** Microfotografia realitzada per MER de l'Ic TAL006, en la que es poden apreciar els cristalls d'òxid d'estany (en gris clar) responsables de gran part de l'opacitat blanca del vidrat.

L'aplicació del vidrat sobre el cos ceràmic es donaria un cop bescuitada la peça ceràmica, tal i com es pot suggerir a partir de la microfotografia de la Figura 106 en la que s'aprecia un baix desenvolupament de cristalls en la zona de contacte entre la matriu ceràmica i la coberta vidrada, de no més de 20  $\mu\text{m}$  (Molera *et al.* 1997e). El

present cas d'estudi mostra una diferència significativa respecte de la resta de ceràmiques estudiades. En aquest sentit, l'Ic TAL006 mostra el que sembla correspondre's amb una estructura en el vidrat de dues capes diferenciades, fet conegut com a “*coperta*”. Aquesta tècnica, l'origen de la qual caldria cercar-lo a Itàlia, consisteix en aplicar la decoració en una capa externa del vidrat lliure d'òxid d'estany i partícules opacitzants. D'aquesta manera, la decoració no es veu interferida per la coberta opaca blanca, presentant, a més, unes línies decoratives amb una definició més nítida i brillant (Kingery 1993). A la Figura 107 es pot apreciar com la decoració es troba ubicada en una capa clarament diferenciada de la resta del vidrat, ja que no mostra cap inclusió responsable de la opacitat del vidrat.



**Figura 106.** Microfotografia general realitzada per MER de l'Ic TAL006, en la que es pot apreciar la interfase matriu-vidrat i la decoració aplicada en la part externa del vidrat amb un color més clar i brillant (inferior).



**Figura 107.** Microfotografia realitzada per MER de l'Ic TAL006, en la que es pot apreciar la tècnica de la “*coperta*”, ja que la decoració groga d'antimoniat de plom es troba emplaçada en una capa exterior de vidrat sense inclusions opacitzants.

Les dades obtingudes mitjançant l'estudi per MER (Taula 105) ens permeten observar que els pigments responsables de les decoracions estudiades de les majòliques

de Talavera de la Reina eren aplicats a sobre del vidrat en una capa diferenciada sense partícules opacitzants, fet que s'ajusta amb la coneguda tècnica de la “*coperta*”. No obstant, no es pot assegurar la utilització d'aquesta tècnica decorativa per a tota la producció de majòlica de Talavera, ja que seria necessari ampliar el nombre d'individus estudiats per MER. Aquest fet podria ajudar a distingir produccions diferenciades segons la tècnica decorativa emprada, ja que la “*coperta*” resultaria més costosa de fabricar.

D'altra banda, la identificació del cobalt en els microanàlisis de la decoració blava permet assegurar la utilització d'aquest element com a pigment, mentre que el groc correspondria a l'antimoniat de plom, conegut a l'antiguitat com a “Groc de Nàpols” (Taula 105).

#### **9.10.4 Conclusions**

Tot i no disposar d'un gran nombre de majòliques analitzades de Talavera, tant per FRX com per AAN, amb diferents decoracions i tipologies, així com tampoc d'una llarga seqüència cronològica, segons els resultats aconseguits, podem suggerir que la pasta emprada per a la majòlica produïda a cada grup caracteritzat de Talavera seria molt homogènia, fins i tot entre els dos grups establerts. Per tal d'explorar si aquestes diferències es corresponen a dos o, potser, a més produccions diferents en el centre productor de Talavera caldria realitzar un estudi més aprofundit sobre les seves produccions, englobant diferents possibles produccions amb diferents cronologies. A més a més, es pot concloure que les pastes emprades per a les majòliques talaveranes eren les mateixes indiferentment del tipus ceràmic realitzat o de la decoració emprada.

L'estudi tecnològic de les ceràmiques estudiades del centre productor de Talavera de la Reina ha permès identificar les alteracions produïdes pels processos deposicionals, com són la lixiviació de potassi i rubidi amb la conseqüent cristallització d'analcima incorporant sodi procedent, probablement, de les aigües circulants, tal i com ha estat exposat anteriorment. D'una altra banda, s'ha pogut establir una TCE al voltant de 950/1000-1050°C per a tots els individus analitzats, amb una fluctuació de tan sols  $\pm 100^\circ\text{C}$ . Aquesta uniformitat en la TCE observada sembla reflectir la utilització d'una tecnologia amb un control molt precís del procés de cocció, així com amb un coneixement acurat de la complexa producció i maduració dels vidrats característics de les majòliques.

## **9.11 El centre productor de Puente del Arzobispo**

Per a la caracterització del centre productor de Puente del Arzobispo es va realitzar una mostra amb 16 individus de ceràmica majòlica procedents del fons del Museu de la Ceràmica de Barcelona. Aquests individus havien estat recuperats gràcies a les excavacions realitzades per Llubí als anys 50 en els abocadors dels antics tallers de Puente del Arzobispo, considerats així com a produccions locals.

### **9.11.1 Caracterització química**

Es van seleccionar per a la seva caracterització química 16 individus ceràmics per a ésser analitzat per FRX. Tots aquests fragments de majòlica presenten una cronologia del segle XVII-XIX (Taula 106).

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.26, la qual pot suggerir que el conjunt de les dades pertany a una agrupació monogènica molt homogènia (Buxeda i Kilikoglou 2003). En el cas dels individus procedents de Puente el component que més variabilitat aporta al conjunt de les dades és el Cu ( $vt/\tau_i < 0.08$ ) (Taula 107).

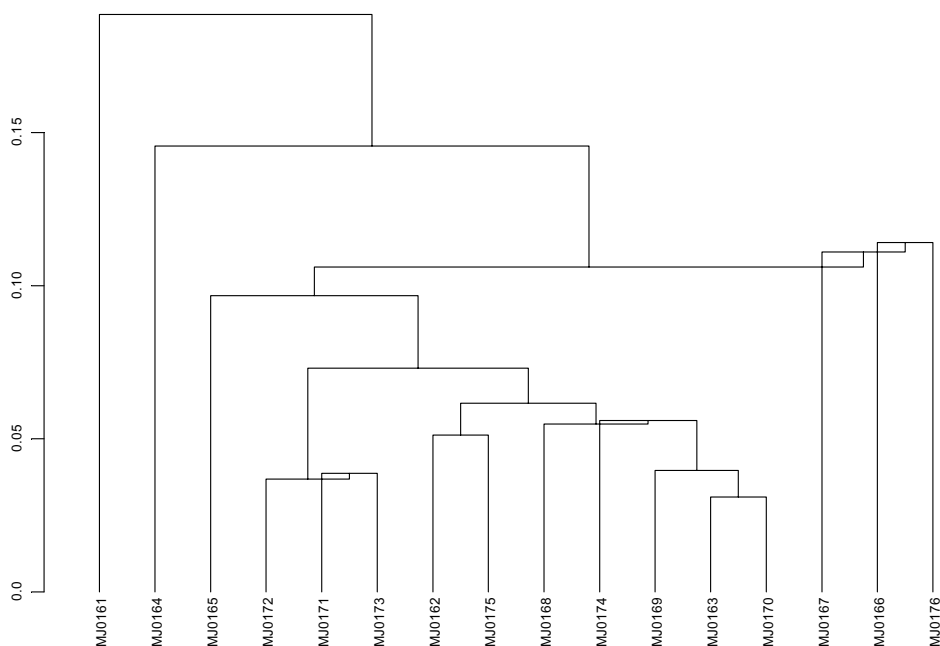
En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el TiO<sub>2</sub> com a divisor ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química del conjunt de dades ( $vt/\tau_i = 0.94$ ), aportant així menys del 6% de la variabilitat del conjunt de les dades (Buxeda i Kilikoglou 2003).

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 centroides realitzat amb el programa S-plus2000 (MathSoft 1999).

L'estudi del dendrograma permet determinar una estructura en un grup homogeni (Figura 108), tal i com es pot veure a partir de les fusions entre els diferents individus, les quals són a una escala ultramètrica força baixa (al voltant de 0.10). Tot i el probable caràcter monogènic dels individus estudiats, evidenciat per una  $vt$  molt baixa (0.07), cinc individus presenten lleugeres variacions en les seves composicions químiques. Dos d'aquests individus, ubicats a l'esquerra del dendrograma (MJ0161 i MJ0164), tenen els continguts més elevats en SiO<sub>2</sub> i Zr del conjunt de les dades, tot i que no són aberrants (Taula 108). A més d'aquesta relativa alta fase sorrenca, l'individu



MJ0161 també presenta, per contra, una fase argilosa més baixa que tots els individus estudiats de Puente. Els tres individus restants, emplaçats a la dreta del dendrograma, presenten la fase sorrenca més baixa del conjunt de les dades, mentre que, per contra, tenen el CaO i el Sr més alts. Aquests fets fan, principalment i tot i no ésser greus per a l'establiment de la seva provenença, que aquests dos individus es fusionin a una distància ultramètrica lleugerament més gran amb la resta d'individus.



**Figura 108.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX del centre productor de Terol utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algorisme aglomeratiu del centroides sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el TiO<sub>2</sub> com a divisor.

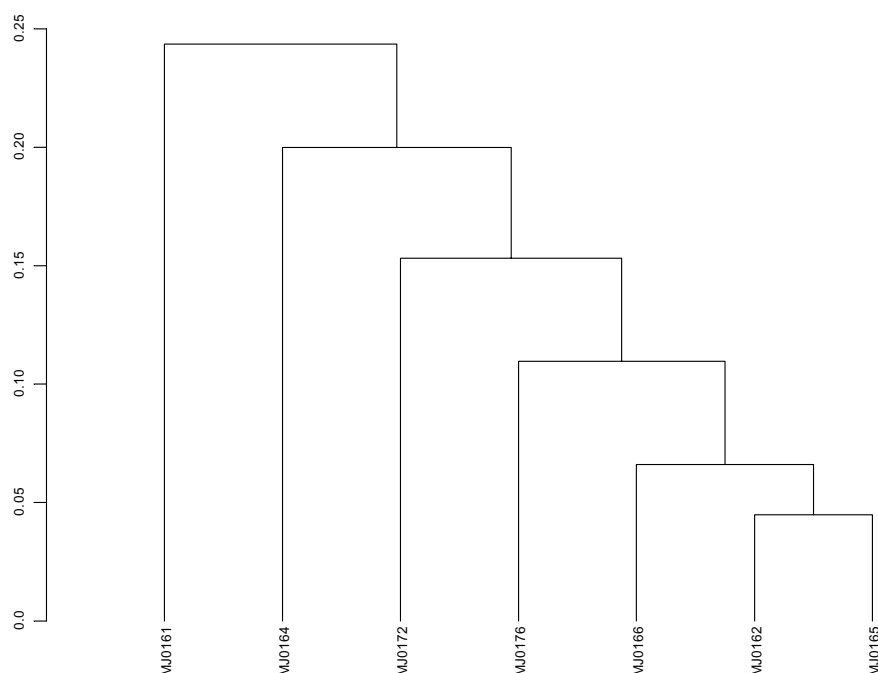
Els resultats químics obtinguts de la caracterització química mitjançant l'AAN sobre 7 individus seleccionats de Puente del Arzobispo, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, posen de relleu una alta concordança amb els resultats de FRX, tot i les diferències d'elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el La com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.279620, valor que pot indicar clarament una agrupació monogènica, tot i que cal tenir present el baix nombre d'Ic analitzats per AAN en aquest centre productor, només 7. No obstant, cal aclarir que la major part de la variabilitat del conjunt de dades ve introduïda per la alta variació acumulada pel Sb (t.i. = 4.109534). Aquesta alta variació respon en gran mesura al contingut diferenciat de Sb que exhibeix l'Ic MJ0165 (3.22 ppm), mentre que la mitjana de la resta d'individus és de 1.38 ppm (Taula 111). Tot i així, també altres elements presenten una variació relativament alta, com és el cas del As, Hf, Rb, Sr, Zr, Ba, K, Na i Ti ( $vt/\tau_i = 0.5$ ) (Taula 109). D'aquesta manera, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que bé major variació introdueixen a les dades o bé són susceptibles d'estar alterades degut a l'etapa deposicional de la ceràmica, com són As, Rb, Sb, Sr, K i Na, obtenim una variació total de només 0.103507 (Taula 110), valor significatiu per a una producció monogènica molt homogènia. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte aquestes variables és el La ( $vt/\tau_i = 0.9605$ ), aportant així menys del 4% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el La és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia sense tenir en compte el As, Sb i Sr, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide realitzat amb el S-plus2000 (MathSoft 1999). Tampoc s'han tingut en compte el 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 l'Ic MJ0161, comporta la pèrdua de K i Rb, i la subsegüent cristal·lització d'analcima, amb un enriquiment de Na. 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).

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura identificada homogènia en 1 grup (Figura 109), tal i com es pot desprendre's de les fusions entre els individus realitzades a una distància ultramètrica força baixa (<0.25), fet que està d'acord amb les dades obtingudes per FRX. Tot i la gran homogeneïtat química existent entre els Ic de

Puente, existeixen lleugeres diferències entre ells, degut sobretot a petites diferències en els seus continguts en, principalment, Hf, Zr i Ba (Taula 111).

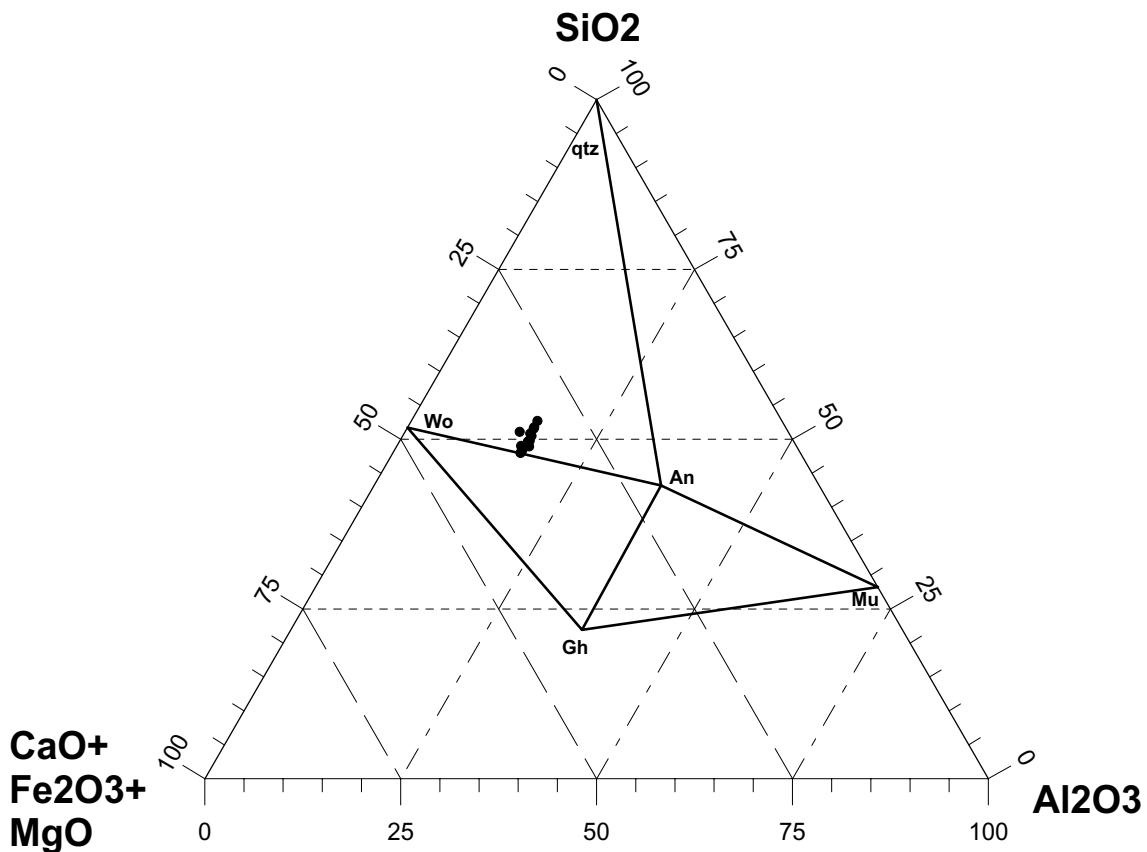


**Figura 109.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Puente del Arzobispo utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroides sobre la subcomposició Lu, Nd, Sm, U, Yb, Cr, Cs, Ce, Eu, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el La com a divisor.

### 9.11.2 Caracterització mineralògica

Els resultats obtinguts mitjançant FRX mostren que tots els individus de Puente del Arzobispo es corresponen amb ceràmiques definides tecnològicament com a calcàries. La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Puente del Arzobispo 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 110). En aquest diagrama triangular es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita.

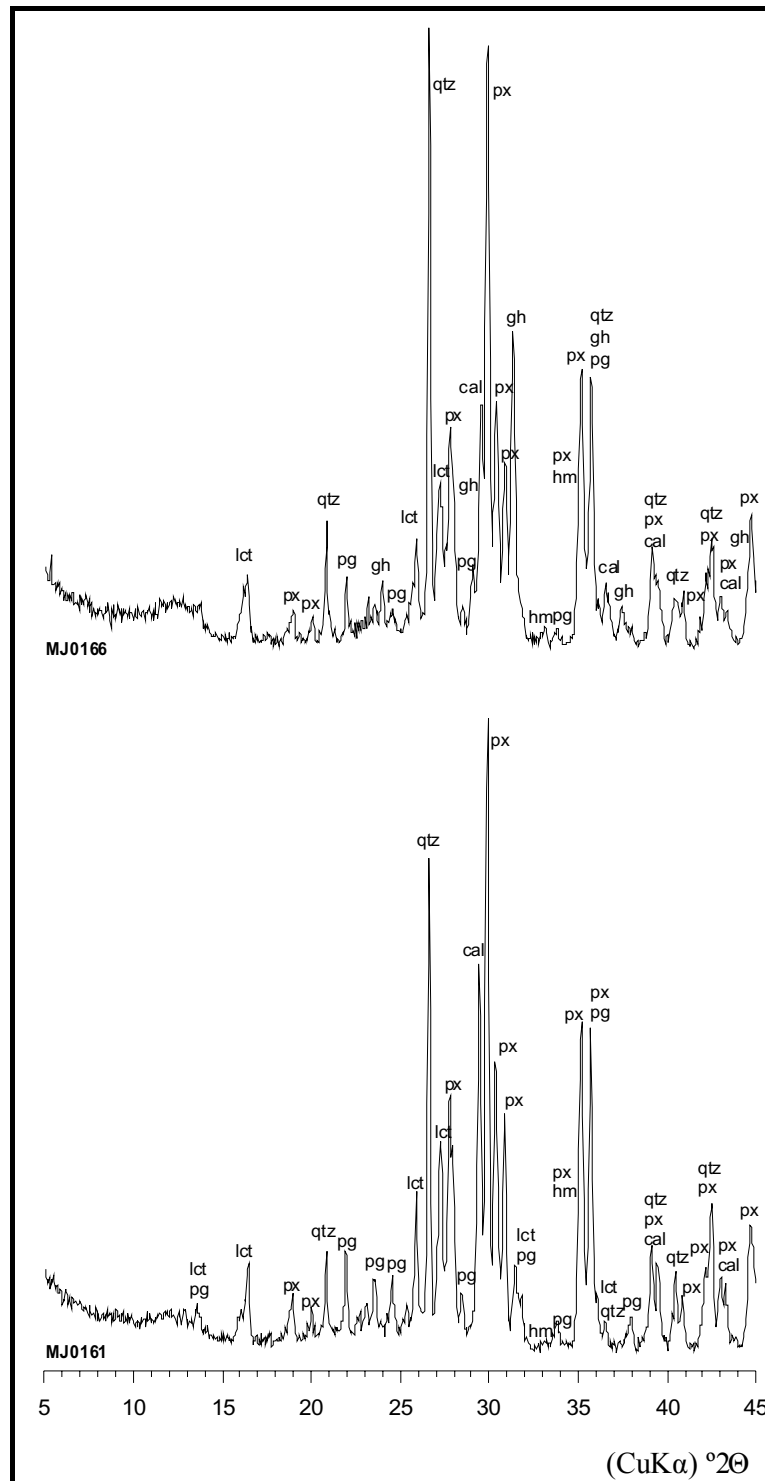
L'estudi dels difractograms de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Puente del Arzobispo permet realitzar una separació inicial en dues fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades. Aquestes fàbriques es corresponen amb diferències tecnològiques relacionades amb diferents temperatures de cocció per a cada fàbrica (Taula 112).



**Figura 110.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Puente del Arzobispo. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

La fàbrica Fa (Figura 111 superior), representada pel difractograma de l'individu MJ0166, presenta una associació de fases cristal·lines quars, plagiòclasi, calcita, hematites, leucita, piroxè i gehlenita. Cal afegir que no es pot observar la presència d'il·lites-moscovites, fet que permet inferir la total descomposició d'aquests minerals i estimar així una TCE superior als 950-1000°C. Igualment, s'ha de destacar la presència de leucita, feldspatoide potàssic, la cristal·lització del qual no permet observar adequadament si tot el feldspat potàssic inicial s'ha descompost o no. La cristal·lització de la leucita, amb la presència encara de gehlenita, permet estimar una TCE al voltant dels 1050°C, possiblement en el rang 950/1000-1050°C. En aquest rang de temperatures, la presència de calcita pot deure's a l'existència de restes de calcita primària no descomposta durant la cocció. No obstant, també pot tractar-se de la presència d'algun tipus de calcita secundària, formada després de la cocció com a recombinació del CaO que no hagués participat en la formació de fases de cocció, així com també com a neoformació per precipitació des de les aigües circulants o per alteració de diverses fases minerals després de la cocció (Buxeda i Cau 1995, Cau *et al.*

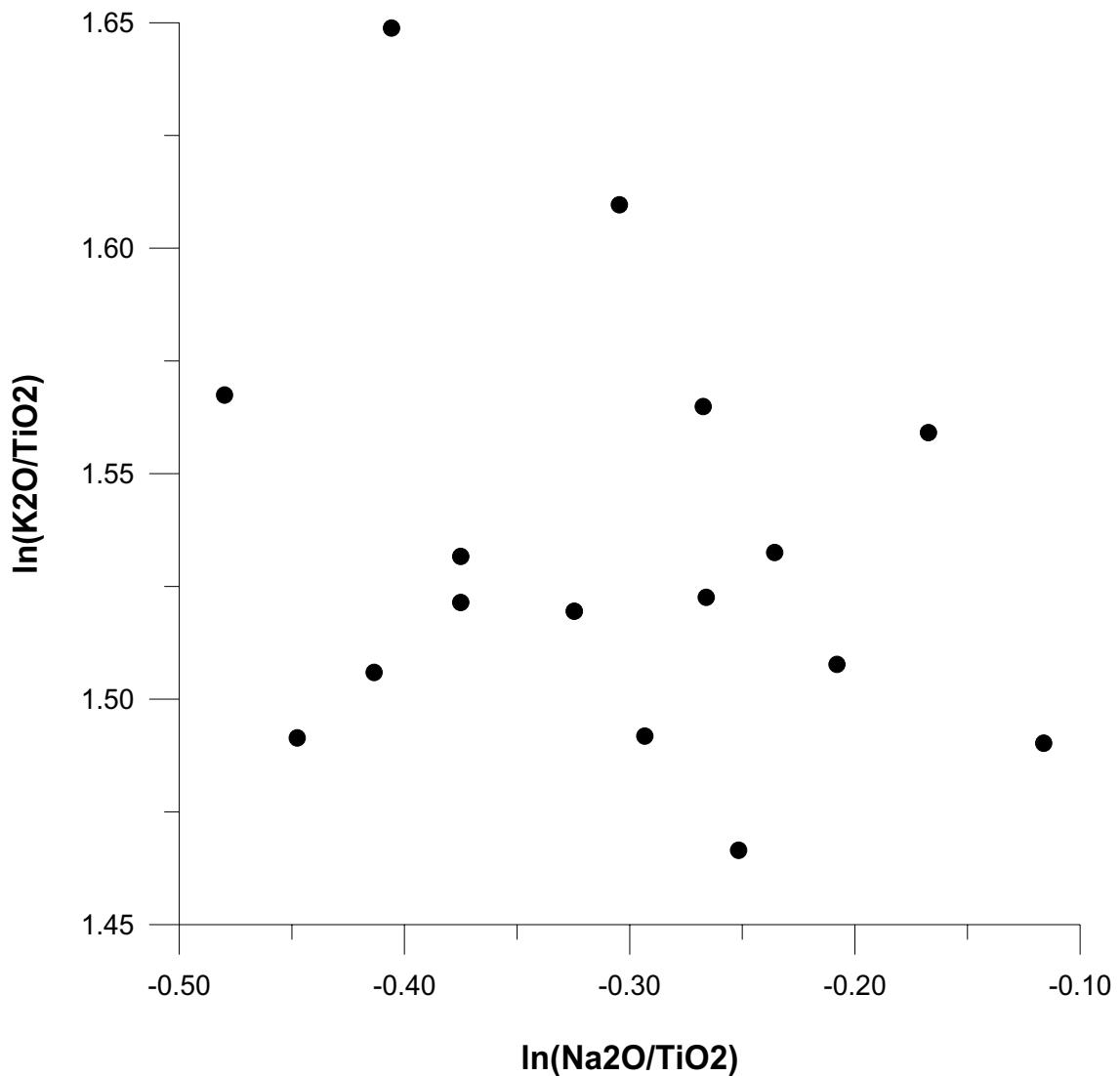
2002). En qualsevol cas, la presència d'una possible calcita secundària no implicaria, en aquest cas, un problema significatiu de contaminació per calci per a la interpretació dels resultats.



**Figura 111.** Superior: difractograma de l'individu MJ0166, representant la fàbrica Fa. Inferior: difractograma de l'individu MJ0161, representant la fàbrica Fb. qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; leu: leucita.

La fàbrica Fb, representada pel difractograma de l'individu MJ0161 (Figura 111 inferior), és la que agrupa la majoria dels individus analitzats. Aquesta fàbrica presenta una associació de fases minerals semblant a la fàbrica anterior, tot i que presentant una diferència rellevant, com és l'absència de gehlenita. A més, es posa de relleu una intensitat més baixa dels pics de quars, deguda al començament de la descomposició d'aquest fruit de les altes temperatures assolides durant la cocció. Per aquests motius, es pot estimar una TCE al voltant dels  $>1050^{\circ}\text{C}$  o lleugerament superior, en la qual s'hagi completat la descomposició d'aquesta fase.

Tal i com s'ha comprovat mitjançant l'evaluació de les fases minerals, cap dels individus analitzats de Puente mostren analcima com a fase secundària. Aquest fet queda plasmat en la Figura 112, en la qual els individus es distribueixen aleatòriament en el gràfic bivariant  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2)$  a l'eix de les abscisses i  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2)$  a l'eix de les ordenades. En cas contrari, hauria estat suposada una dispersió correlacionada amb menor contingut de potassi i major de sodi en aquells individus amb presència d'analycima en les seves fases cristal·lines.



**Figura 112.** Diagrama bivalent 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 individus de Puente del Arzobispo.

### 9.11.3 Caracterització dels vidrats

L'estudi dels vidrats i decoracions de les majòliques de Puente del Arzobispo s'ha dut a terme sobre 2 individus, l'Ic MJ0172, amb decoració blava sobre fons blanc i datat del segle XVIII, i l'Ic MJ0176, amb decoració verda, negra, groga i blava sobre un fons de tonalitat cremosa datat del segle XIX. Malauradament, d'aquests individus només s'ha pogut realitzar microanàlisis dels seus vernissos, sense haver-se pogut completat el seu estudi amb l'adquisició de microfotografies i, per tan, no podent-se determinar part de les seves característiques tecnològiques, com són el gruix del vidrat

en si, el tipus de cocció realitzada o el nombre i mida d'inclusions, així com la seva naturalesa, entre d'altres.

L'anàlisi dels vidrats mitjançant MER-ER-DEX permet determinar una que ambdós individus presenten una coberta vidrada bàsicament composta per silici, plom i, en menor mesura, potassi, tal i com es pot desprendre's de l'estudi de les microanàlisis realitzades sobre el vidrat sense decoració (Taula 113). Així mateix, també s'aprecia la presència d'alumini, ferro i calci, probablement difosos de la matriu argilosa durant la cocció. En aquest sentit, els vidrats de les dues peces estudiades presenten composicions químiques semblants, tot i que amb lleugeres variacions en els continguts sobretot de  $\text{SiO}_2$  i  $\text{PbO}$ , així com de  $\text{K}_2\text{O}$ . D'aquesta manera, l'Ic MJ0172 mostra uns valors de  $\text{K}_2\text{O}$  més alts, més d'un punt per sobre dels valors de l'Ic MJ0176, així com també més  $\text{SiO}_2$ . Pel contrari, aquest darrer individu presenta continguts més alts de  $\text{PbO}$  que no pas el primer individu (Taula 113). Aquesta relativa semblança composicional es correspon amb la caracterització química de pasta entre els individus, ja que ambdós Ic estudiats pertanyen a una producció homogènia del centre productor de Puente del Arzobispo.

Pel que respecta a l'òxid d'estany ( $\text{SnO}_2$ ) s'ha quantificat un contingut de 3.53% a l'Ic MJ0172, mentre que l'Ic MJ0176 només presenta un valor de 0.59%. Aquest fet es pot relacionar amb les tonalitats i opacitat que mostren ambdós individus en els seus vidrats. Mentre que el primer individu, MJ0172, presenta una opacitat alta donant com a resultat un vidrat completament blanc continu, l'Ic MJ0176, com a resultat de la poca quantitat d'  $\text{SnO}_2$  que incorpora en el seu vidrat, aquest no és tant opac, provocant una senyal forta del color cremós de la matriu ceràmica en el vidrat, atorgant així aquest color cremós a la coberta vidrada de la peça. Aquesta hipòtesi hauria d'ésser corroborada mitjançant la comprovació de l'existència d'inclusions opacitzats, tals com quars o feldspats, i bombolles en la coberta vidrada, tot i que possiblement aquestes no hi siguin presents en gran quantitat, tal i com es pot suggerir a partir de la opacitat del vidrat. Igualment, s'hauria de tenir en compte el factor cronològic, ja que ambdós individus es troben distanciat per un segle de diferència, fet que pot haver comportat diferències en la utilització dels materials per a fer el vidrat, ja siguin degudes a una opció tecnològica o més de caire econòmic.

El color blau, present en ambdós individus analitzats, està compost, bàsicament, per  $\text{CoO}$ , tal i com es pot apreciar en el seu microanàlisi. D'altra banda, el color negre emprat per a delimitar les decoracions cromàtiques de l'Ic MJ0043 està



composat bàsicament per MnO, tal i com es pot apreciar en el seu microanàlisi. Així mateix, el color verd d'aquest mateix individu presenta una composició química sobretot de CuO, mentre que el groc es deu sobretot a la presència d'antimoniat de plom en el vidrat (Taula 105).

#### **9.11.4 Conclusions**

Com s'ha pogut observar, la producció caracteritzada del centre productor de Puente del Arzobispo presenta una homogeneïtat química molt alta, evidenciada tant per FRX com per AAN. D'aquesta manera, tot i no disposar d'un gran nombre de majòliques analitzades de Puente del Arzobispo amb diferents decoracions i tipologies, així com tampoc d'una llarga seqüència cronològica, podem suggerir, segons els resultats aconseguits, que la pasta emprada per a la majòlica produïda als individus de Puente del Arzobispo és molt homogènia. A més a més, podem dir que la mateixa pasta s'utilitzaria indistintament per a diferents tipologies ceràmiques, les quals podrien presentar així mateix diferents decoracions. Tal i com succeeix en altres centres productors, a Puente del Arzobispo es va utilitzar la mateixa pasta destinada a les majòliques per tal de fabricar els diferents estris necessaris pels ceramistes, com són els trespeus analitzats en aquest treball.

Segons els resultats obtinguts de l'anàlisi química, podem determinar l'existència de, com a mínim, una producció establerta al centre de Puente. No obstant, i segons les diferències químiques visibles en cinc dels setze individus estudiats, no es pot descartar l'existència d'un panorama productiu més complexe per a aquest centre productor, amb la possibilitat de trobar-se diverses produccions. Per tal d'aprofundir en aquest aspecte caldria un estudi analític amb més individus, fet que facilitaria la comprensió i millor coneixement d'un centre productor tant important com Puente del Arzobispo.

L'estudi tecnològic de les ceràmiques estudiades del centre productor de Puente del Arzobispo ha pogut establir una TCE al voltant de 1050°C o lleugerament superior per a tots els individus analitzats. Aquesta uniformitat en la TCE observada sembla reflectir la utilització d'una tecnologia amb un control molt precís del procés de cocció, així com amb un coneixement acurat de la complexa producció i maduració dels vidrats característics de les majòliques. Igualment, i segons els resultats obtinguts, sembla que les temperatures emprades per a la producció de majòlica al centre productor de Puente

del Arzobispo van ésser força homogènies i en un rang relativament alt, mai per sota dels 1000°C.

Gràcies a les microanàlisis efectuades mitjançant la MER, tot i no haver estat possible la realització de microfotografies, s'ha pogut caracteritzar els diferents pigments que componen les decoracions presents en els individus estudiats, els quals abracen totes les decoracions presents en els Ic procedents de Puente del Arzobispo. Igualment, s'ha pogut determinar diferències en la utilització de l'òxid d'estany, així com la seva influència directa en la opacitat de la coberta vidrada.

### **9.12 El centre productor de Sevilla**

Cinquanta-set individus han estat caracteritzats químicament i mineralògicament mitjançant FRX i DRX procedents de tres excavacions arqueològiques efectuades en tres jaciments diferents de la ciutat de Sevilla. Vint-i-un individus procedeixen de les excavacions realitzades en el solar ubicat en carrer Pureza núm. 44, les quals van posar al descobert un forn datat en el segle XVI, el qual produïa ceràmica majòlica decorada i ha estat atribuït al famós ceramista d'origen italià Niculoso Pisano. En una altra excavació arqueològica, realitzada al carrer de Valladares del barri de Triana, l'antic raval ceramista de la ciutat de Sevilla, es va localitzar un important dipòsit d'abocador de ceramista, així com estructures pertanyents a una zona industrial de producció ceràmica del segle XVII. Aquestes estructures s'han relacionat amb el taller de producció d'un altre gran ceramista de l'època daurada de la producció de majòlica sevillana com era Hernando de Valladares. Així com de Pureza, també es van agafar 21 individus del jaciment de Valladares per a la seva caracterització. A més a més, també es van agafar 15 ceràmiques procedents de les excavacions de la Plaza de Armas de Sevilla. Aquest jaciment arqueològic consistia en un gran abocador de materials relacionats amb la producció de ceràmica majòlica durant la segona meitat del segle XVI i la primera del segle XVII. Els indicis arqueològics i documentals han fet relacionar aquesta troballa amb els tallers dels italians Pesaro, els quals es pensa que van ésser els introductors de la majòlica decorada en blau sobre blau sevillana.

A banda dels materials procedent de les recents excavacions arqueològiques de la Sevilla Moderna, també s'han mostrejat 11 individus suposadament sevillans procedents del fons del Museu de la Ceràmica de Barcelona. D'aquests, però, només 2 poden ésser considerats com a majòliques del segle XVI, ja que 4 són del tipus “*cuerdas-*

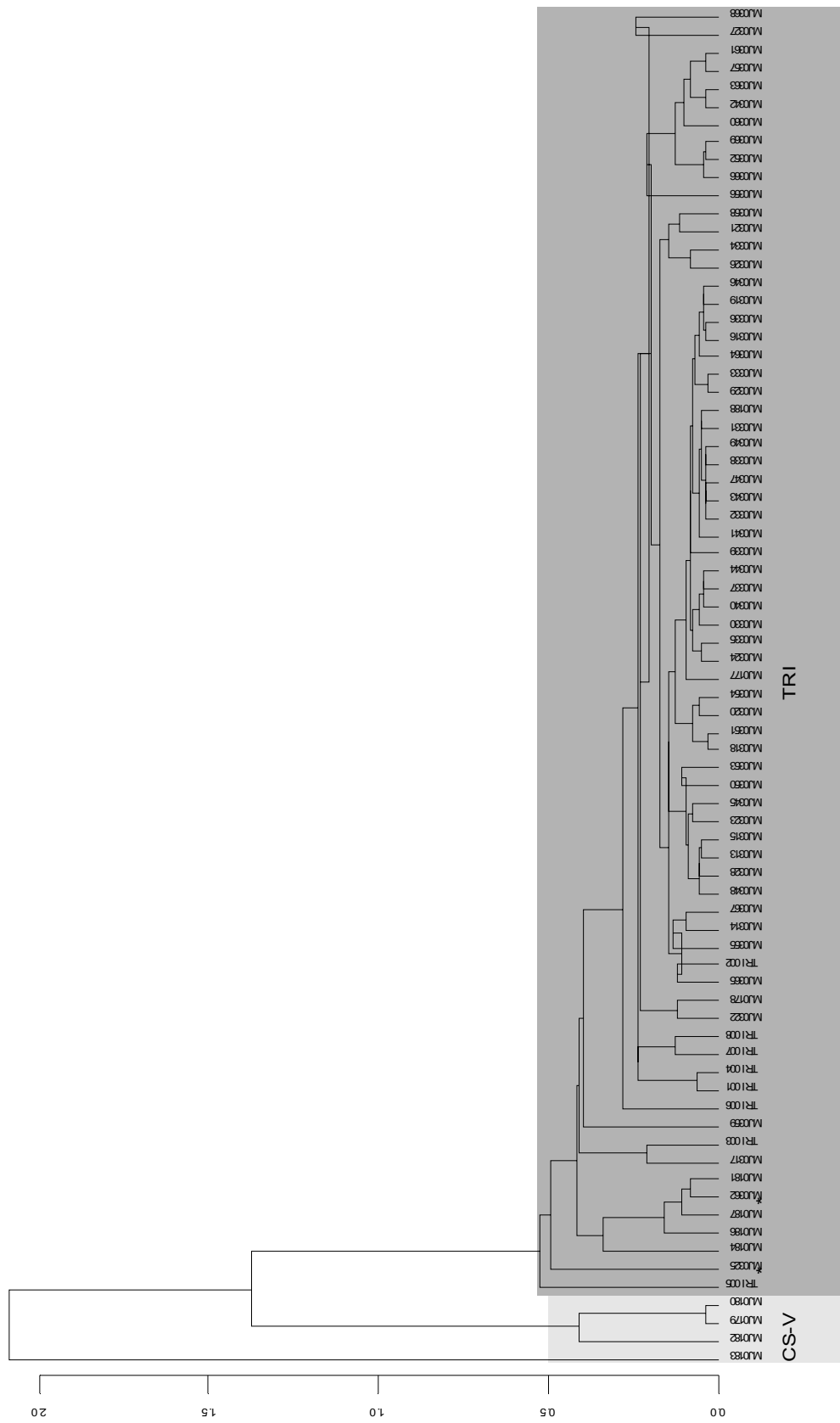
*seca*” datats en el segle XIII-XIV, mentre que els 5 restants són ceràmiques vidrades mudèjars amb una cronologia també del segle XIII-XIV. A més a més, 8 fragments de majòlica de diferents tipologies i decoracions van ésser cedits pel Sr. Sánchez Cabezudo. Aquests materials també presentaven una cronologia del segle XVI i XVII. (Taula 114)

### **9.12.1 Caracterització química**

En el tractament estadístic, les dades van ésser transformades en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni and Cr, emprant el TiO<sub>2</sub> com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total ( $vt$ ) de 0.77, la qual es pot considerar com a relativament alta per a una agrupació monogènica (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsables per a la majoria d’aquesta variabilitat són sobretot el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el Na<sub>2</sub>O, el K<sub>2</sub>O i el Cu ( $vt/\tau_i < 0.4$ ) (Taula 115). No obstant, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que major variació introdueixen a les dades obtenim una variació total de només 0.27 (Taula 116), essent aquesta molt més inferior i clarament relacionada amb un origen geològicament i, possiblement, també tecnològicament semblant. D’altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte les variables anteriors és el Nb ( $vt/\tau_i = 0.87$ ). Conseqüentment, el Nb s’ha escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons. A més a més, en aquesta nova matriu de variació composicional els elements que més variabilitat aporten al conjunt de les dades són el MnO, el MgO, el CaO i el Sr ( $vt/\tau_i < 0.4$ ).

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). No s’han tingut en compte el Na<sub>2</sub>O i el K<sub>2</sub>O, 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 dels individus analitzats, comporta la pèrdua de K<sub>2</sub>O i Rb, i la subsegüent cristal·lització d’analcima, amb un enriquiment de Na<sub>2</sub>O (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2002, Schwedt *et al.* 2006).



**Figura 113.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX del centre productor de Sevilla utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algorisme aglomeratiu del centroides sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, TiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Ba, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el Nb com a divisor. \* Ic del grup CS-V (veure text).

L'estudi del dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament, sense haver emprat els elements que presenten una variació més alta en el conjunt de les dades, mostra una clara estructura identificada en un gran grup força homogeni, amb les fusions entre els individus realitzades al voltant de 0.3 punts en l'escala ultramètrica. No obstant, aquest gran grup coexisteix amb una sèrie de petites agrupacions que es fusionen amb ell a 0.4, per al grup de la dreta del dendrograma, i a una distància superior a 0.5 i fins a 2, per a aquells individus ubicats a l'esquerra del dendrograma (Figura 113).

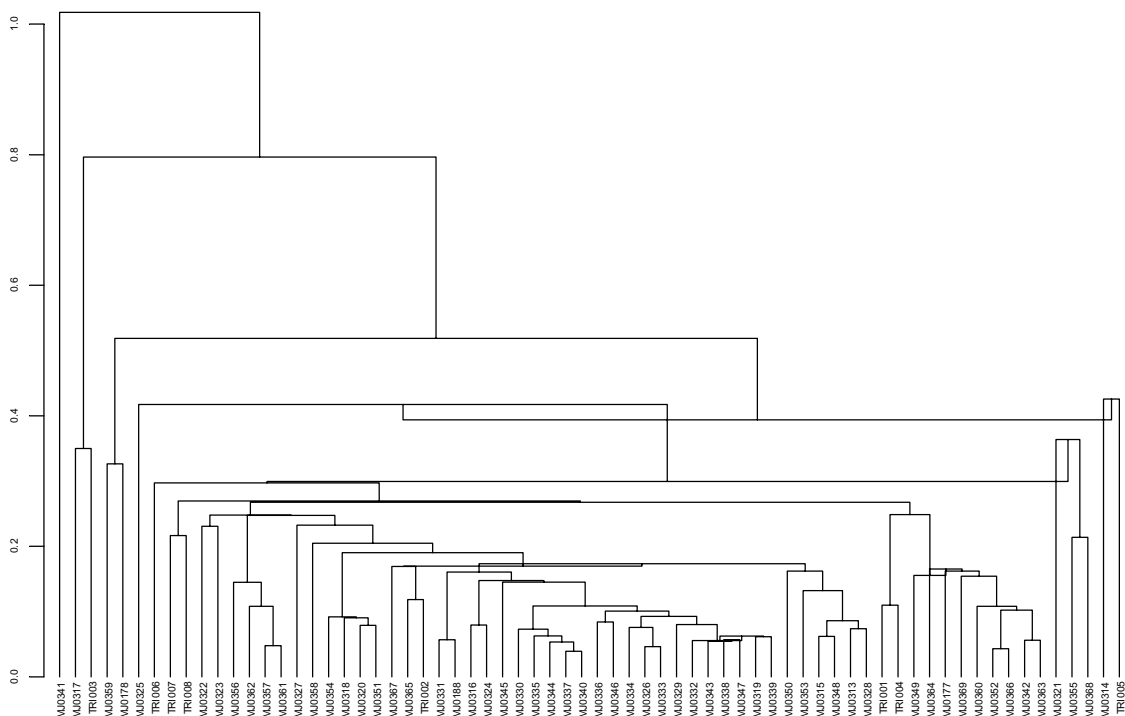
Aquesta diferenciació química entre els individus desplaçats i la resta d'individus que formen l'únic grup homogeni es troba relacionada directament amb el fet que algunes d'aquestes ceràmiques corresponen als individus classificats arqueològicament com a “*cuerda-seca*” i vidrades mudèjars. Aquestes presenten diferències tecnològiques que es corresponen a diferències químiques significatives amb les ceràmiques majòliques. En aquest sentit, s'ha comprovat com els individus de “*cuerda-seca*” i vidrades presenten, en general, uns valors més alts de  $\text{SiO}_2$ , així com també de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A més a més, els seus continguts en  $\text{CaO}$  són molt més baixos que no pas les majòliques (Taula 117). El fet que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sigui més alt, mentre que el contingut de  $\text{CaO}$  més baix, suposa que les pastes d'aquests individus presentin uns colors més vermellors que no pas els colors cremosos propis de les majòliques, amb un  $\text{CaO}$  més alt i un  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  més baix. A més, el contingut més elevat en  $\text{SiO}_2$  d'aquests individus suposa l'ús d'una fase sorrenca més alta en la matriu ceràmica, potser relacionada amb l'afegit de partícules desgreixants com el quars o amb l'ús d'una argila menys fina. Aquest comportaria l'aparença d'una matriu ceràmica més grollera que no pas les majòliques, fet que s'ha documentat en la majoria dels individus de “*cuerda-seca*” i vidrades. Cal esmentar la diferència de l'individu MJ0183 respecte de la resta del grup de ceràmiques del segle XIII deguda, sobretot, al seu baix contingut en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3.88% en valor normalitzat) i en  $\text{MgO}$  (1.96% en valor normalitzat) respecte de la mitjana del grup (5.52% i 2.81% respectivament) (Taula 117). L'única excepció en el grup discutit és l'individu MJ0188, el qual, a més de presentar un vidrat diferenciat amb la resta de vidrades mudèjars, compleix totes les característiques químiques de la resta d'individus classificats com a majòliques sevillanes, tal i com es pot suggerir a partir de la Figura 113. Aquesta hipòtesi sembla quedar corroborada a partir dels resultats de l'anàlisi estadístic mitjançant la distància de Mahalanobis calculada del centroide del grup, la qual, amb 13.55, proporciona una probabilitat de pertinença al grup superior al

77% (Taula 118). Cal afegir, a més, que l'individu MJ0362 queda fusionat amb el grup de CS-V degut als seus continguts similars en CaO i MgO, tot i que realment sembla pertànyer al grup majoritari de majòliques (Figura 113).

L'agrupació principal identificada, anomenada TRI, està formada per 68 individus procedents dels 3 jaciments sevillans i 3 més procedents del Museu de la Ceràmica de Barcelona, així com per 8 individus cedits pel Sr. Sánchez Cabezudo. Podem determinar que els elements que major variació aporten en calcular una nova matriu de variació per al subconjunt de les dades són els mateixos que en la matriu de variació general, tal i com es preveia. Llavors, aquests són el  $P_2O_5$ , el  $Na_2O$ , el  $K_2O$  i el Cu, amb una  $vt/\tau_i$  inferior a 0.35, i amb una  $vt$  per al conjunt del grup de 0.60 (Taula 119). El subgrup de majòliques definit presenta una homogeneïtat molt alta, tal i com es pot apreciar a partir de la baixa  $vt$  existent (0.18) un cop calculada una nova matriu de variació sense els elements més pertorbadors i susceptibles de contaminacions. A partir d'aquesta nova matriu obtenim un nou divisor, el  $TiO_2$  ( $vt/\tau_i=0.83$ ) per a aquest subgrup d'individus, ja que les variabilitats han estat canviades en eliminar el grup CS-V dels càlculs.

Tal i com es pot apreciar a partir de les fusions entre els diferents individus que formen el grup TRI (Figura 114), realitzades a una distància ultramètrica de 0.3 aproximadament, així com de la baixa variabilitat total existent entre els individus, es pot concloure que aquest grup representa un grup monogènic amb una gran homogeneïtat. Tot i això, també es donen algunes diferències, com són els 6 individus emplaçats a l'esquerra del dendrograma, així com els dos individus restants ubicats a l'extrem dret del mateix. Considerant els primers, l'individu MJ0341 presenta una alta concentració en Ba (935 ppm), mentre que els individus MJ0317 i TRI003 deuen la seva diferenciació bàsicament als seus alts continguts en MgO (6.18% i 5.60% respectivament), possiblement deguts a algun tipus de contaminació. De semblant manera, els individus MJ0359 i MJ0178 deuen principalment la seva diferenciació als seus continguts més baixos en CaO (17.52% i 18.85% respectivament) i Sr (345 i 361 ppm respectivament). Contràriament, l'individu MJ0325 es diferencia de la majoria d'individus degut als seus alts continguts en CaO (28.11%) i baixos en MgO (2.41%). Els dos individus ubicats a l'extrem dret del dendrograma es fusionen a una distància ultramètrica una mica més baixa (0.4) que els emplaçats a l'esquerra d'aquest. D'aquests, l'individu TRI005 presenta un Ce més baix (33 ppm), mentre que l'individu MJ0314 es diferencia per diferències en varies variables, com són un Zn el tercer més

alt (107 ppm) combinat amb continguts més baixos en Mn (0.06%), CaO (19.89%) i Ba (267 ppm), essent aquest darrer el valor de Ba més baix de tots els individus.



**Figura 114.** Dendrograma resultante de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX del subgrup TRI del centre productor de Sevilla utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroid sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el TiO<sub>2</sub> com a divisor.

Pel que respecta a la caracterització química per AAN dels Ic procedents de Sevilla, es va realitzar una selecció de 6 Ic de ceràmica majòlica, els quals havien estat prèviament analitzats per FRX, sense tenir en compte aquells Ic que corresponen a una producció de “cuerda-seca” o bé vidrada transparent. D'aquesta manera, els resultats obtinguts mitjançant la caracterització química per AAN posen de relleu la concordança amb els resultats de FRX, tot i les diferències d'elements determinats. Així com amb les dades obtingudes per FRX, en el tractament estadístic de les dades obtingudes de la caracterització per AAN es va realitzar una transformació d'aquestes en logaritmes de raons a partir de la següent subcomposició: As, La, Lu, Nd, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Ce, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V, emprant el Sm com a divisor, ja que, segons la matriu de variació, aquest mostra la contribució més petita a la variabilitat química (Buxeda i Kilikoglou 2003).

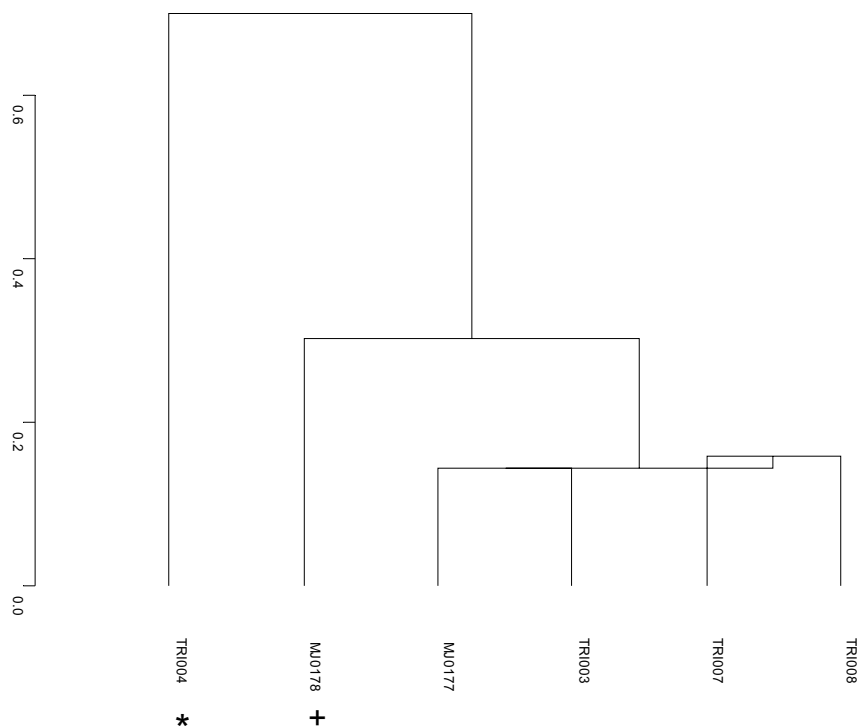
La  $vt$  observada en el càlcul de la matriu de variació composicional és de 0.758268, valor força alt com per a indicar clarament una agrupació monogènica per sí mateix, tot i que cal tenir present el baix nombre d'Ic analitzats per AAN en aquest centre productor. D'aquesta manera, la alta variabilitat calculada pot informar de possibles contaminacions i/o alteracions dels elements mesurats en l'anàlisi. En aquest sentit, la major part de la variabilitat del conjunt de dades ve introduïda pels elements As, Cs, Rb, Sr, Zr, Ca, K, Mn i Na ( $vt/\tau_i = 0.6$ ) (Taula 120). D'aquesta manera, en realitzar una nova matriu de variació sense tenir en compte les variables que bé major variació introdueixen a les dades o bé són susceptibles d'estar alterades degut a l'etapa deposicional de la ceràmica, com són As, Rb, Sb, Sr, K i Na, obtenim una variació total de només 0.221942 (Taula 121), valor suficientment significatiu com per a poder considerar que els Ic analitzats provenen d'una producció teòricament monogènica. D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa en la matriu de dades sense tenir en compte aquestes variables és el Sm ( $vt/\tau_i = 0.99$ ), aportant així menys del 1% de la variabilitat al conjunt de les dades. Conseqüentment, el Sm és la variable més idònia per tal d'ésser escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons del conjunt de les dades.

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat sobre la subcomposició prèvia sense tenir en compte el As, Sb i Sr, emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroides realitzat amb el S-plus2000 (MathSoft 1999). Tampoc s'han tingut en compte el 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 els Ic TRI007 i TRI008, comporta la pèrdua de K i Rb, i la subsegüent cristallització d'analcima, amb un enriquiment de Na. 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).

L'estudi del dendrograma mostra una clara estructura homogènia en un grup format per 4 Ic (Figura 115), tal i com es pot veure a partir de les fusions entre els individus realitzades a una distància ultramètrica baixa ( $<0.2$ ), fet que està d'acord amb les dades obtingudes per FRX. L'individu MJ0178 es fusiona a una alçada lleugerament més alta a la resta d'individus del grup degut a els seus continguts lleugerament més alts en Zr i més baixos en Ca. Igualment, l'individu TRI004 es fusiona a una alçada



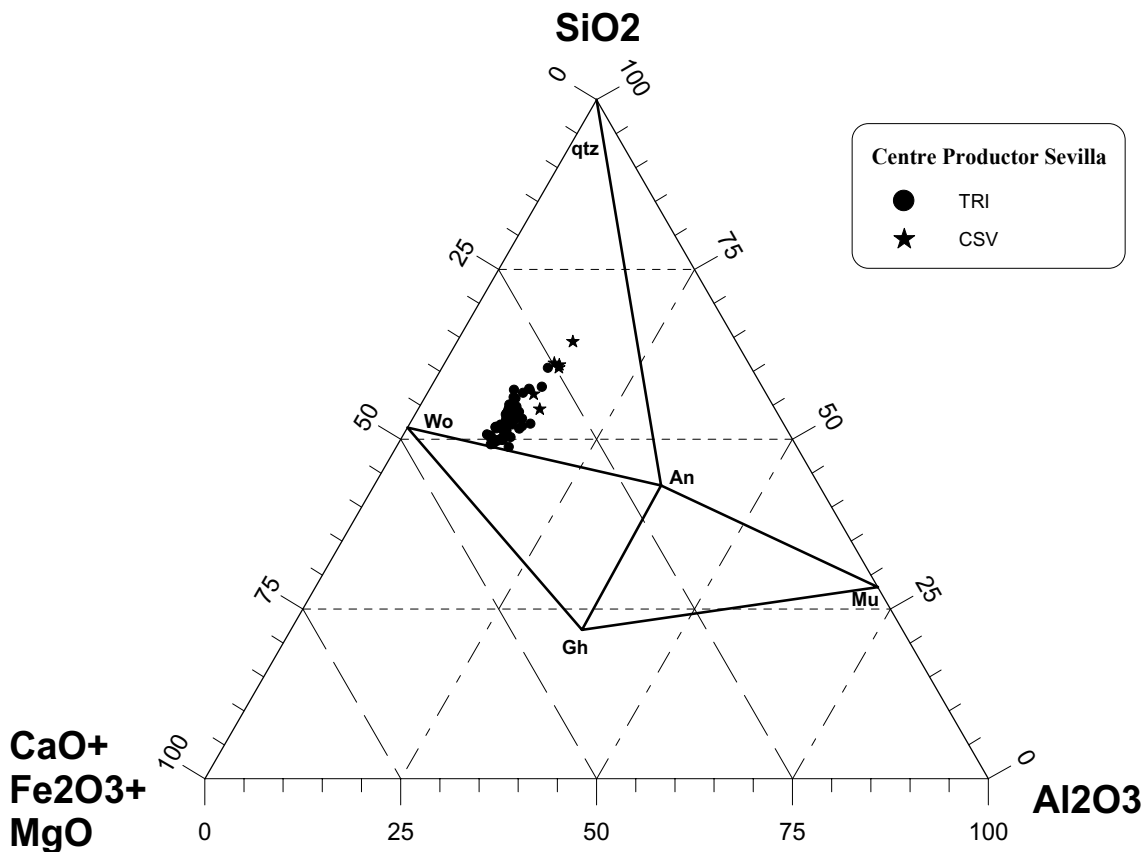
ultramètrica superior a 0.6 degut al seu baix valor en Cs. (Taula 122). Tot i aquestes diferències, segons els resultats es pot suggerir una alta homogeneïtat química per a les produccions sevillanes dels segles XVI i XVII. No obstant, caldria augmentar el número de ceràmiques analitzades per AAN procedents dels antics tallers de Triana per tal d'assolir un millor coneixement químic sobre aquestes.



**Figura 115.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN del centre productor de Triana utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algoritme aglomeratiu del centroides sobre la subcomposició La, Lu, Nd, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Ce, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el Sm com a divisor. \*Ic TRI004 amb contingut baix de Cs; + Ic MJ0178 amb contingut baix de Ca i alt de Zr.

### 9.12.2 Caracterització mineralògica

Els resultats obtinguts mitjançant FRX mostren que tots els individus de Sevilla es corresponen amb ceràmiques definides tecnològicament com a calcàries. La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Sevilla 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 116). En aquest diagrama triangular es pot observar com tots els individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri termodinàmic quars-anortita-wollastonita, a excepció d'un individu que es situa en el triangle quars-anortita-mullita.



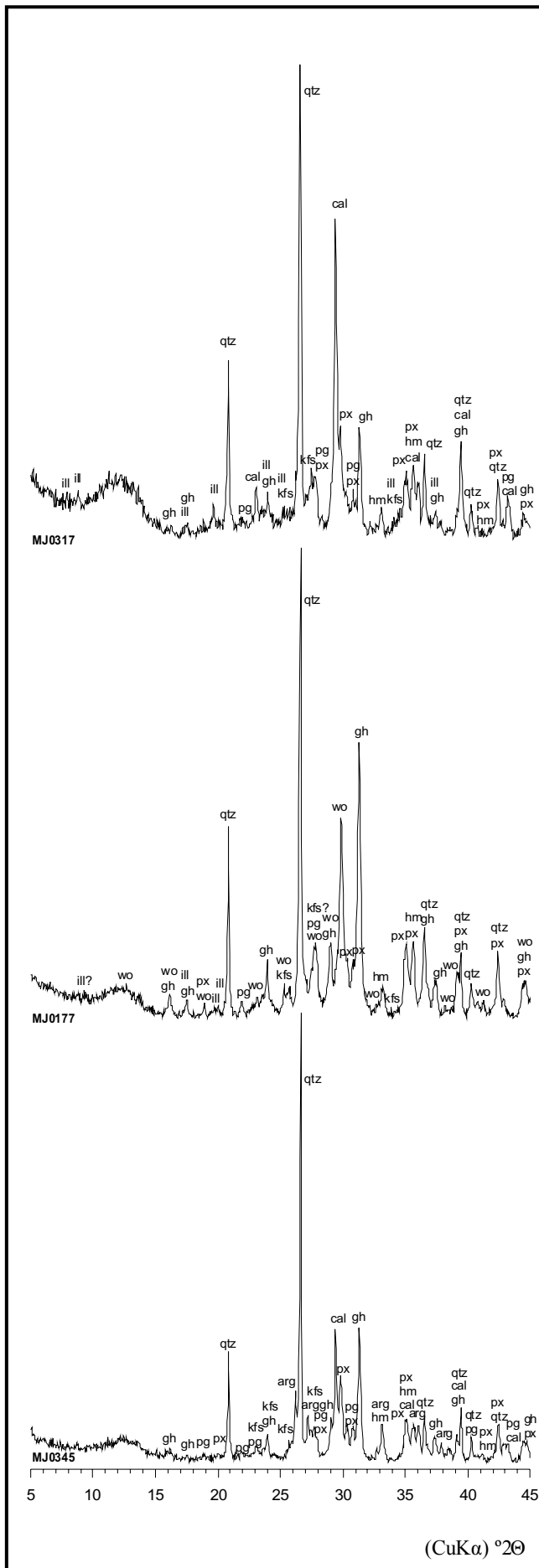
**Figura 116.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX de Sevilla. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

L'estudi dels difractograms de DRX de les ceràmiques que componen la mostra del centre productor de Sevilla permet realitzar una separació inicial en set fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades. Aquestes fàbriques es corresponen amb diferències tecnològiques relacionades amb diferents temperatures de cocció per a cada fàbrica, així com amb possibles alteracions i/o contaminacions observades, les quals no han pogut ésser interpretades satisfactòriament (Taules 123 i 124).

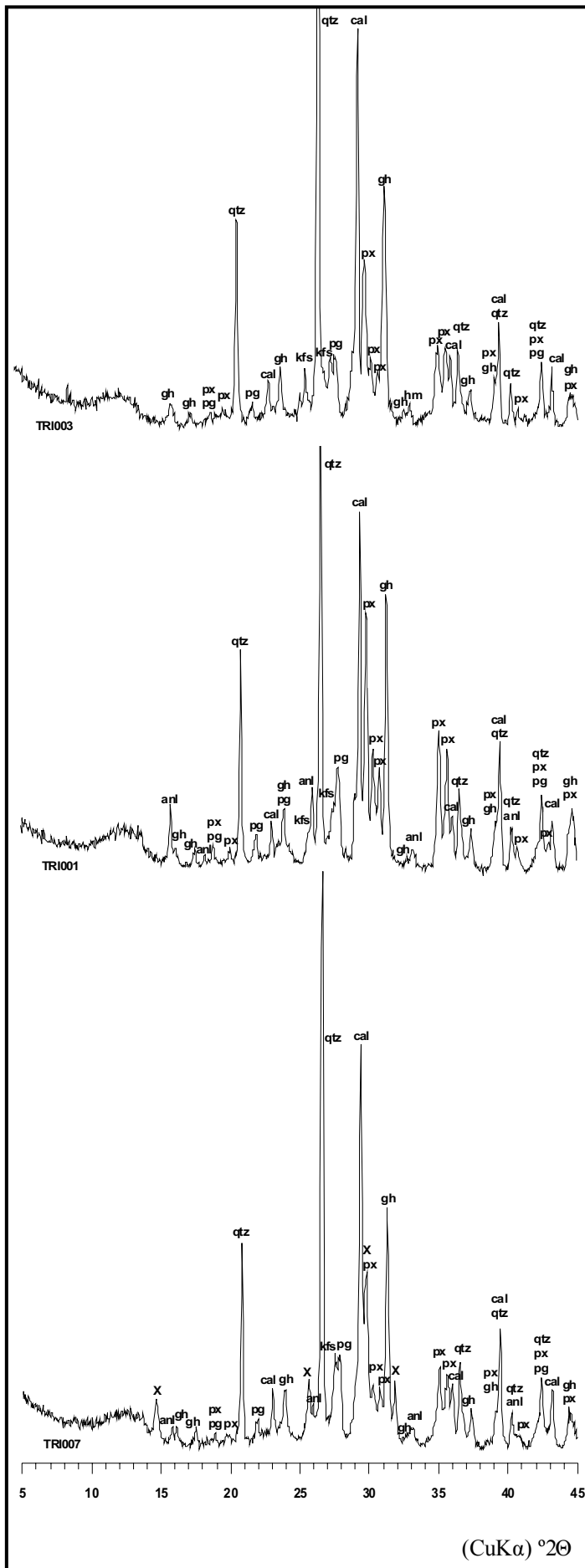
D'altra banda, la fàbrica F1a, representada per l'individu MJ0317 (Figura 117 superior), tot i presentar una similitud mineralògica força alta amb la fàbrica anterior, mostra una intensitat dels seus pics d'il·lites-moscovites més baixa, així com uns pics més significatius de gehlenita i piroxens. Aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè, probables fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C, mentre que la presència encara de les il·lites-moscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950-1000°C.

La fàbrica F1b, representada únicament per l'Ic MJ0177 (Figura 117 centre), presenta una total descomposició de la calcita juntament amb la presència de wollastonita. La TCE es pot estimar en el rang de 950-1000°C, mentre que possiblement la cristallització de la wollastonita es pugui posar en relació amb una durada més llarga de la cocció que permetria la total reacció del CaO produït per la descomposició de la calcita (Buxeda i Cau 1995).

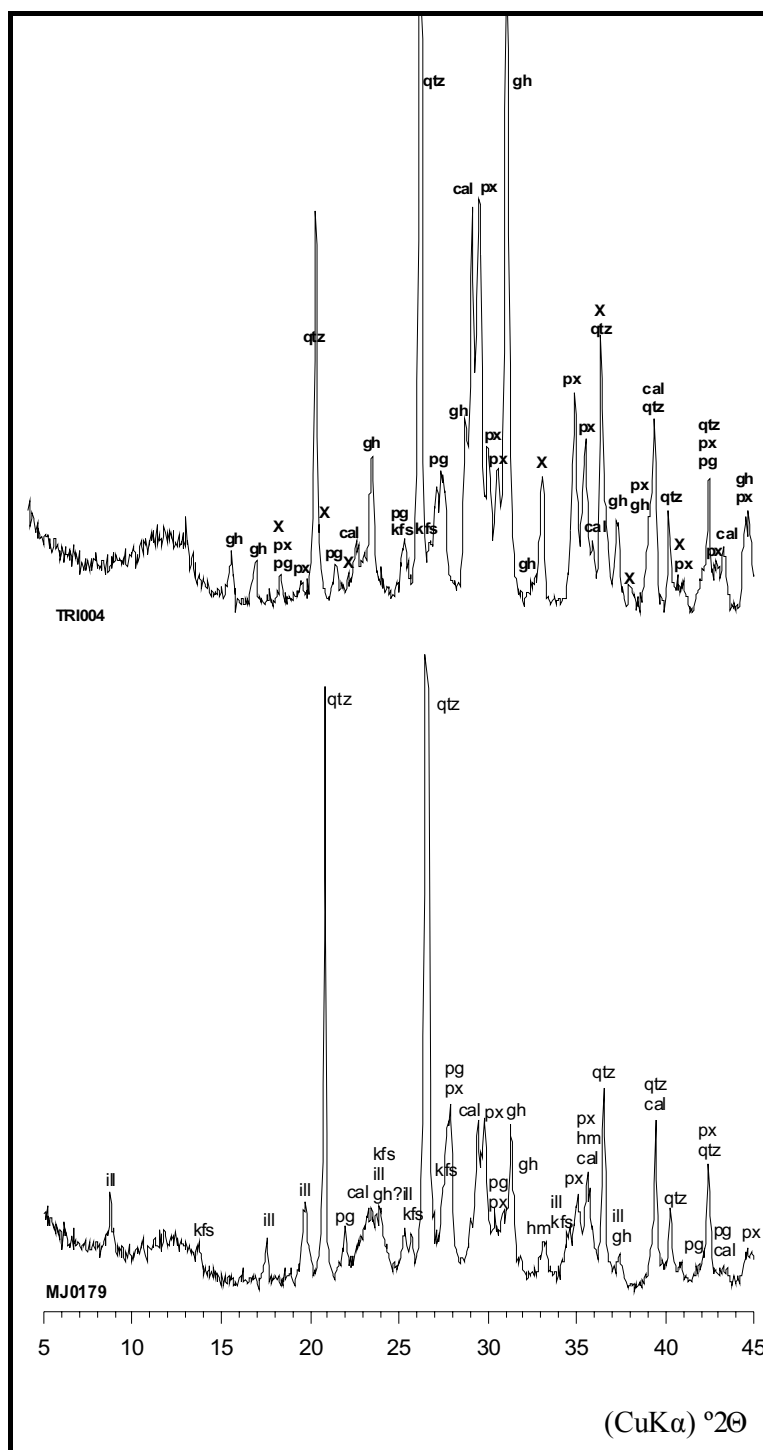
La fàbrica F1c, representada per l'Ic MJ0345 (Figura 117 inferior), mostra algunes diferències significatives respecte les fàbriques anteriorment esmentades. En aquest sentit, tot i presentar una associació de fases cristal·lines semblant en general a les anterior fàbriques, cal esmentar l'existència d'importants pics d'aragonita, un carbonat de calci no gaire comú en les produccions de majòlica estudiades fins ara. Igualment, aquesta fàbrica mostra uns pics de gehlenita i, especialment, de calcita amb una alta intensitat. L'individu MJ0327, presenta una associació de fases cristal·lines idèntica a la fàbrica Fd, tot i que sense l'aparició de cap pic de calcita. Per aquest motiu es suggereix la seva inclusió en aquesta mateixa fàbrica.



**Figura 117.** Superior: difractograma de l'individu MJ0317, representant la fàbrica F1a. Centre: difractograma de l'Íc MJ0177 corresponent a la fàbrica F1b. Inferior: difractograma de l'individu MJ0345, representant la fàbrica F1c. ill: illites-moscovites; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; leu: leucita; wo: wollastonita



**Figura 118.** Superior: difractograma de l'individu TRI003, representant la fàbrica F1d. Centre: difractograma de l'individu TRI001, representant la fàbrica F1d-anl. Inferior: difractograma de l'ic MJ0177 corresponent a la fàbrica F1b. qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; leu: leucita; anl: analcima; x: bassanita.



**Figura 119.** Superior: difractograma de l'individu TRI004, representant la fàbrica F1f. Inferior: difractograma de l'individu MJ0179, representant la fàbrica F2a. ill: illites-moscovites; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; leu: leucita; x: tychita.

La fàbrica F1d està representada per l'individu TRI003 (Figura 119 superior). Per a aquesta fàbrica es pot estimar una TCE en el rang dels 950/1000-1050°C degut a que no s'aprecia l'existència d'illites-moscovites, juntament amb la presència de piroxens i gehlenita. Trenta-dos dels 49 Ic que formen aquesta fàbrica mostren analcima

com a fase secundària en els seus difractogrames, amb menor o major intensitat, tal i com es pot apreciar en el difractograma de l'Ic TRI001 (Figura 119 centre). D'aquesta manera es pot suggerir la creació de la variant F1d-anl per a aquesta fàbrica agrupant aquests dos individus alterats. Entre les dues fàbriques queden agrupades la majoria dels individus del centre productor de Sevilla

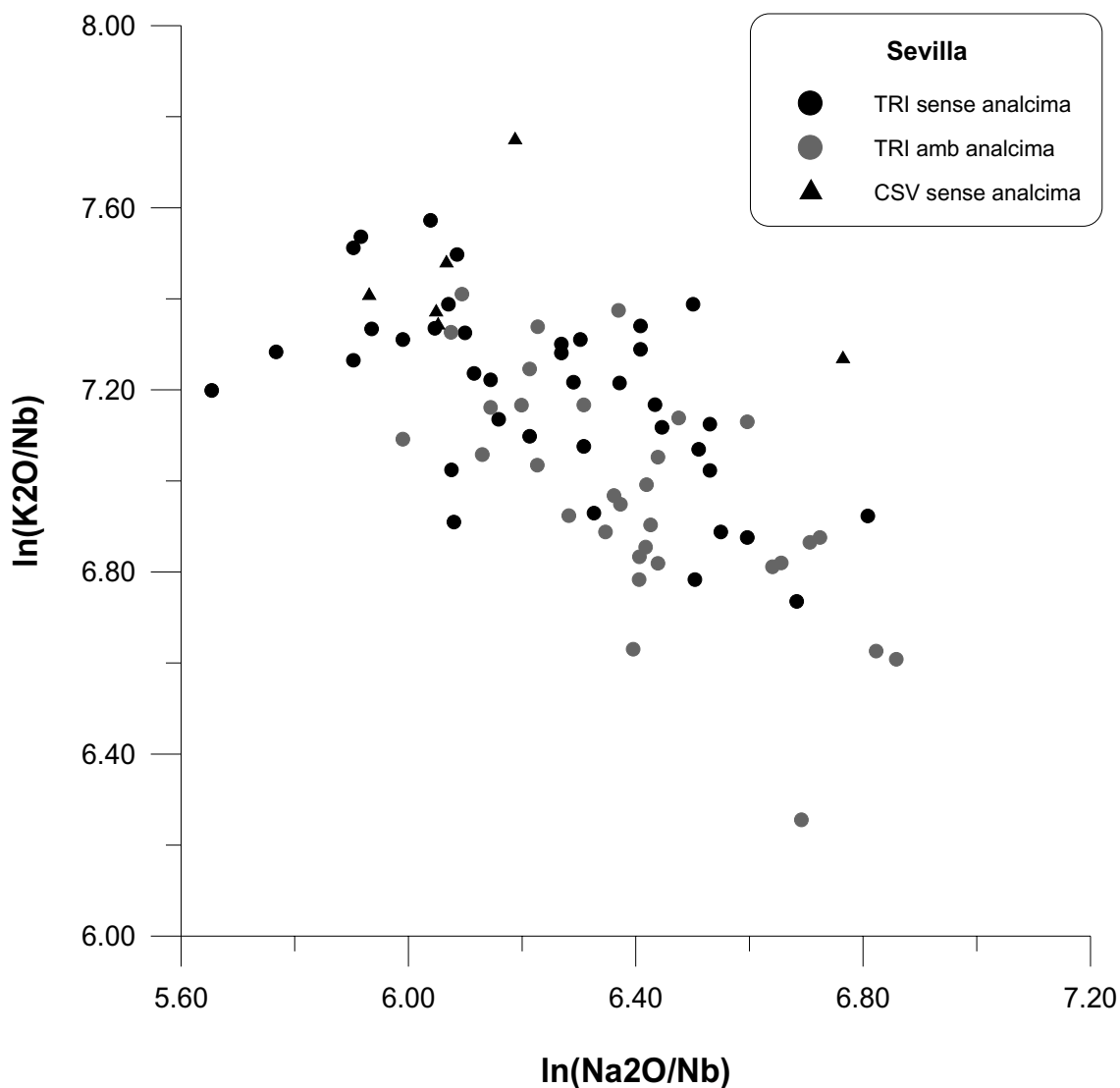
La fàbrica F1e es troba configurada pels individus TRI007 i TRI008 (Figura 119 inferior). Les fases cristal·lines observables són les mateixes que es poden apreciar a la fàbrica Fe, tot i que existeixen una sèrie de pics, indicats amb una creu, que semblen correspondre a bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ), sulfat de calci hemihidratat. De confirmar-se, la presència d'aquest mineral és difícil d'explicar, tot i que podria ésser una transformació de guix ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Aquests dos individus es corresponen amb rajoles i en la secció de les seves matrius s'observen fissures reblertes amb un material blanquinós. Com a hipòtesi es podria suggerir que aquest material que rebleix les fissures és guix precipitat a partir del material emprat per a fixar les rajoles a la paret. Durant el procés de preparació dels espècimens per al seu anàlisi químic i mineralògic el guix es podria haver transformat en bassanita per deshidratació. A aquest estadi s'arriba en escalfar el guix a 70-90°C, temperatura lleugerament inferior als 100°C a la que s'assecaren els espècimens previ al seu anàlisi. Per tal de confirmar aquesta hipòtesi caldria realitzar l'anàlisi del material que rebleix aquestes fissures. La TCE per a aquesta fàbrica és la mateixa que la fàbrica Fe.

Finalment, els individus TRI004 i TRI006 constitueixen la fàbrica F1f (Figura 120 superior). Les fases cristal·lines observades en aquests individus són les mateixes que les de la fàbrica Fe i la TCE estimada és, per tant, la mateixa. No obstant, existeixen una sèrie de pics, també indicats amb una creu, que no poden ésser identificats clarament. La presència d'aquests pics semblen correspondre's amb un sulfat de sodi ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) o amb el mineral Tychita ( $\text{Na}_6\text{Mg}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_4$ ), un carbonat de sulfat de sodi i magnesi poc freqüent. Aquestes fases hipotètiques haurien de considerar-se com secundàries, és a dir de contaminació o d'alteració de la ceràmica. No obstant, no podem explicar satisfactòriament quin procés ha provocat la cristal·lització d'aquesta fase. La fàbrica F2a (Figura 119 inferior), representada pel difractograma de l'individu MJ0179, agrupa sis individus presentant una associació de fases cristal·lines de fil·losilicats, o minerals d'argila, del grup de les il·lites-moscovites, quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè i gehlenita. Aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels

850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè, probables fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C, mentre que la presència encara de les il·lites-moscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950-1000°C. La TCE estimada s'hauria de situar, més aviat, en la banda baixa d'aquest rang de temperatures, ja que els pics de gehlenita són gairebé testimonials, tot i que cal tenir present el relatiu baix contingut en CaO d'aquests individus.

Així com succeeix en una part important dels individus analitzats, també es dona un important número de ceràmiques sevillanes amb possibles contaminacions i alteracions amb cristal·lització d'analcima com a fase secundària. Aquest fet es pot observar al 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 121). En aquest gràfic es pot observar clarament com els individus no afectats per aquest procés presenten 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.



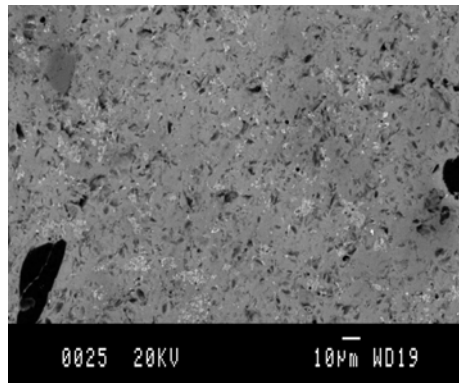


**Figura 120.** Diagrama bivariant amb els valors per FRX del  $\ln(Na_2O/Nb)$  a les abscisses i del  $\ln(K_2O/Nb)$  a les ordenades dels individus de Sevilla separats segons les respectives agrupacions químiques establertes i la presència d'analcima en els seus difractograms.

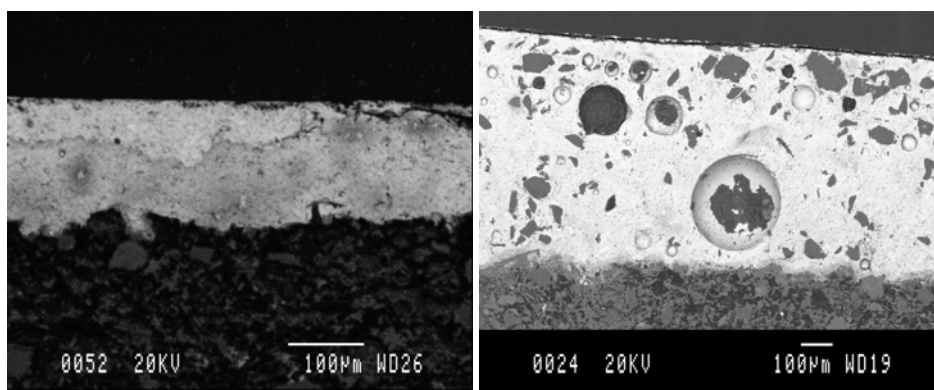
### 9.12.3 Caracterització dels vidrats

L'estudi dels vidrats i decoracions de les majòliques de Sevilla s'ha dut a terme sobre 3 individus, 1 dels quals (TRI008) presenta una decoració aplicada en taronja, verd i negre sobre fons blanc, la TRI007 mostra la mateixa decoració que l'anterior però substituint el taronja pel groc, mentre que la darrera peça (MJ0177) mostra una decoració de reflex metàl·lic amb una banda groguenca sobre blanc. Malauradament, només s'ha pogut realitzar microfotografies de dos dels tres individus estudiats, els Ic MJ0177 i TRI008.

Els vidrats, tal i com succeïa en altres centres, estan bàsicament compostos per silici, plom i, en menor mesura, potassi, tal i com es pot desprendre's de l'estudi de les microanàlisis realitzades sobre el vidrat sense decoració (Taula 125). En alguns casos també s'aprecia la presència d'alumini, ferro i calci, probablement difosos de la matriu argilosa durant la cocció. Igualment s'han identificat partícules d'òxid d'estany ( $\text{SnO}_2$ ) disperses en el vidrat, com a inclusions amb una mida màxima de fins a 10  $\mu\text{m}$ , tot i que la majoria tenen una mida de no més de 2  $\mu\text{m}$  (Figura 121). Aquestes partícules, conjuntament amb bombolles ja siguin intencionals o accidentals i inclusions de quars i feldspats alcalins, són les responsables de l'opacitat dels vidrats, tal i com ha quedat exposat anteriorment per diversos autors (Mason i Tite 1997b, Molera *et al.* 1997e). L'anàlisi dels vidrats mitjançant MER-ER-DEX permet determinar una diferència significativa en els seus gruixos, ja que l'Ic MJ0177 presenta una coberta vidrada relativament prima, d'aproximadament 150  $\mu\text{m}$ , mentre que l'Ic TRI008 mostra una capa vidrada d'unes 600  $\mu\text{m}$ , la més gruixa dels individus estudiats fins ara en aquest treball. En el present cas, els vidrats dels dos Ic microfotografiats presenten diferències pel que respecta a les partícules opacifitzants visibles. En aquest sentit s'observen dues tendències ben diferenciades. D'una banda, l'Ic MJ0177 mostra una densitat de partícules i bombolles immerses en el vidrat molt baixa, gairebé inexistents (Figura 122 esquerra). Contràriament, l'Ic TRI008 (Figura 122 dreta) exhibeix una alta densitat de partícules, la majoria d'elles compostes de  $\text{SiO}_2$ . Igualment, les partícules d'aquest darrer individu presenten una morfologia força angulosa, fet que es podria relacionar amb una molturació prèvia de sorra per tal d'ésser afegits com a agents opacifitzants en el vidrat. Aquestes dues tendències observades en els vidrats de les majòliques sevillanes es corresponen directament amb la quantitat de  $\text{SnO}_2$  present, ja que la MJ0177 presenta gairebé un 9%, mentre la TRI008 té un 5.5%, i menys de 4 la TRI007.



**Figura 121.** Microfotografia realitzada per MER-ER de l'Ic TRI008 en la que es poden apreciar els cristalls d'òxid d'estany (en gris clar) responsables de gran part de l'opacitat blanca del vidrat.



**Figura 122.** Esquerra: Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic MJ0177, en la que es pot apreciar la baixa densitat d'inclusions immersos en el vidrat (part brillant superior). Dreta: Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic TRI008, en la que es pot apreciar la gran densitat d'inclusions immersos en el vidrat (part brillant superior)

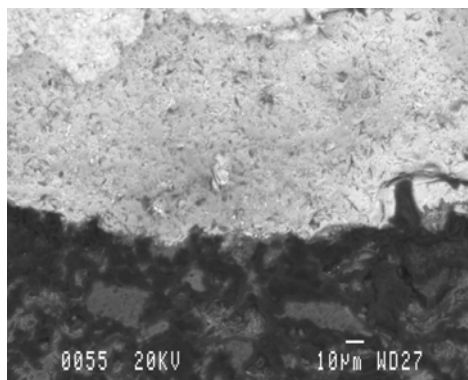
Igualment, la quantitat de  $\text{SiO}_2$  quantificat en aquests Ic és clarament superior en els Ic TRI007 i TRI008, mentre que la MJ0177 mostra uns continguts en  $\text{PbO}$  més elevats (Taula 125). En aquest sentit es pot relacionar el gruix del vidrat amb la quantitat d'inclusions i  $\text{SnO}_2$  visibles per MER-ER, ja que coincideix el fet que la peça amb un coberta vítria més prima, aproximadament  $150 \mu\text{m}$ , presenti una major quantitat d' $\text{SnO}_2$  i cap inclusió sorrenca, mentre l'Ic amb el vidrat més gruixut mostri una densitat d'inclusions alta i uns continguts en  $\text{SnO}_2$  menor. D'aquesta manera, la vaixella amb un vidrat poc gruixut necessita d'una aportació major en partícules opacifitzants petites, com són els cristalls d' $\text{SnO}_2$ , per tal de cobrir la manca d'inclusions sorrenques, fet que no succeeix amb un vidrat més gruixut. Aquesta informació s'hauria de complementar amb la tipologia i decoració que exhibeixen els individus analitzats. D'una banda, la MJ0177 és un plat decorat amb reflex metàl·lic, fet que la converteix en una vaixella de

qualitat i, per tan, força preuada. D'altra banda, la TRI008, així com la TRI007, són rajoles policromes. Per aquests motius, la utilització d'una quantitat d' $\text{SnO}_2$  superior en la primera peça podria ésser justificat, mentre que es podria deure a justificacions econòmiques el fet d'emprar una quantitat alta d'inclusions sorrenques en detriment de  $\text{SnO}_2$  per a la fabricació de les rajoles, tot i que també una quantitat major de  $\text{SiO}_2$  per a aconseguir un gruix de vidrat d'aquestes dimensions. Tot i aquesta visió economicista, tampoc es pot oblidar que aquestes diferències es podrien deure, indistintament, a la utilització de dues tecnologies diferents de vidrar les majòliques.

A partir de l'observació de les microfotografies obtingudes per MER-ER de les peces analitzades es pot suggerir que l'aplicació del vidrat sobre el cos ceràmic es realitzaria segurament després d'una primera cocció o bescuitat de la peça, fet que evitaria defectes en el vidrat com a conseqüència dels processos físics que ocorren durant la seva maduració, tals com formació de bombolles degut a la formació de gas procedent de la matriu, així com problemes derivats de l'encongiment i la porositat de la matriu ceràmica crua. Aquesta hipòtesi es veu recolzada per la baixa interacció entre la matriu i la coberta vidrada en la seva interfase, fet evidenciat per la baixa formació de cristalls en aquesta zona, tal i com apunta Molera *et al.* (1997d). Conseqüentment, aquesta interfase entre el vidrat i la matriu es força prima, inferior a  $10\ \mu\text{m}$  (Figura 123).

Pel que respecta a les decoracions observades caldria apuntar que l'Ic MJ0177, amb decoració en reflex metàl·lic, segurament hauria necessitat d'una tercera cocció, tot i que en aquest cas de caràcter reductora, tal i com demostren diversos autors (Malins i Tonge 1999, Padeletti i Fermo 2003a). La necessitat d'una cocció reductora, i probablement a una menor temperatura, impossibilitaria la fabricació de majòlica decorada en reflex metàl·lic en una única i darrera cocció, així com el fet que les majòliques decorades amb daurat suposaven un encariment de la seva producció i, per tant, probablement un preu més alt de venda (Sánchez Cortegana 1994). La decoració a reflex metàl·lic formaria d'aquesta manera, i segons diversos autors (Pérez-Arantegui *et al.* 2001, Galli *et al.* 2004), una capa diferenciada molt prima, al voltant de  $0.1 - 2\ \mu\text{m}$ , ubicada a la part més externa del vidrat. Malauradament, aquest extrem no ha pogut ésser determinat amb seguretat en les majòliques analitzades mitjançant la MER-ER. D'altra banda, generalment aquesta decoració pot ésser considerada com basada en òxids de coure amb l'adició, sovint, d'òxid de plata juntament amb ferro o argiles, tal i com ha estat documentada en les microanàlisis realitzades (Taula 125), fet que concorda

amb els estudis realitzats per altres autors (Padeletti i Fermo 2003a, Pradell *et al.* 2005, Roqué *et al.* 2006).



**Figura 123.** Microfotografia realitzada per MER-ER de l'Ic MJ0177, en la que es pot apreciar la interfase entre la matriu (part inferior més fosca) i el vidrat (part brillant superior) amb un desenvolupament de cristalls gairebé inexistent.

El color groc també és present en el Ic MJ0177, ja que presenta una franja pàl·lida de groc a la part exterior de la peça. Aquest groc està compost, bàsicament, per antimoni de plom, tal i com es pot apreciar en el seu microanàlisi (Taula 125). No obstant, l'antimoni de plom existent es troba present en una quantitat força menor a allò habitual per al groc (0.6%), fet pel qual aquest color presenta una tonalitat esmorteïda.

El color negre emprat per a delimitar les decoracions cromàtiques de l'Ic TRI008 està compost bàsicament per  $MnO$ , tal i com es pot apreciar en el seu microanàlisi (Taula 125). Així mateix, el color verd presenta una composició química sobretot de  $CuO$  (Taula 125). D'altra banda, el color ocre o ataronjat que decora gran part de l'Ic TRI008 presenta novetats pel que respecta a la seva composició química. Aquesta està composta bàsicament per  $Sb_2O_3$  i  $FeO$ , amb uns continguts de 14.2% i 3.3% respectivament (Taula 125). Aquests elements poden fer pensar en una barreja del material emprat per a l'obtenció del groc juntament amb òxid de ferro, emprat en condicions oxidants per a l'obtenció del vermell. D'aquesta combinació s'obtidria, tal i com s'evidencia en aquesta microanàlisi, un color més o menys ataronjat depenent de les quantitats emprades de cada element.

#### **9.12.4 Conclusions**

El fet de la homogeneïtat existent a les produccions sevillanes pot també estar relacionat amb el paper que jugarien els gremis de ceramistes a la ciutat de Sevilla, els quals podrien haver proporcionat les diferents matèries primeres als seus agremiats, tal i com feien altres gremis en altres ciutats contemporànies (Sánchez Cortegana 1994). D'aquesta manera, les diferències químiques dels individus de ceràmica majòlica caracteritzats es deurién, probablement, a la provisió d'aquestes matèries primeres per part dels gremis de ceramistes. No es pot descartar que cada taller o grup de tallers manipulessin les matèries primeres segons una recepta o tradició pròpia per tal d'obtenir una pasta pròpia. No obstant, i segons les dades químiques obtingudes, si es va donar aquest fet no hi ha constància actualment en el registre arqueològic estudiat. En aquest sentit, seria en les diferències tecnològiques en la preparació dels vidrats que cobreixen les ceràmiques a on sí que es donarien diferents qualitats i receptes pròpies. Per tal d'aprofundir en el coneixement dels paper jugat pels gremis en la producció de ceràmica majòlica de Sevilla, caldria realitzar un estudi interdisciplinari molt més ampli, combinant així l'estudi de la documentació coetània i els materials arqueològics existents.

Les diferències químiques observades per FRX entre els grups TRI i CS-V responen a diferències tecnològiques i cronològiques. En primer lloc, les ceràmiques del grup CS-V corresponen a ceràmiques decorades segons la tècnica de la "cuerda-seca", així com vidrades sense vidrat blanc opac. La diferència cronològica entre els dos grups (XIII-XIV respecte XVI-XVII) podria suposar també un ús de matèries primeres diferents, així com també d'una tradició ceramista. Per aquests motius, els individus del grup CS-V no es corresponen amb els individus del grup TRI, tot i que no es pot descartar un possible origen sevillà, car les seves diferències principals radiquen en els continguts en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{SiO}_2$ .

L'estudi tecnològic de les ceràmiques estudiades del centre productor de Sevilla ha permès identificar les alteracions produïdes pels processos deposicionals, com són la lixiviació de potassi i rubidi amb la conseqüent cristal·lització d'analcima incorporant sodi procedent, probablement, de les aigües circulants, tal i com ha estat exposat anteriorment. Igualment s'ha detectat la fixació de bassanita, així com sulfat de sodi o tychita, com a fases secundàries. D'una altra banda, s'ha pogut establir una TCE al voltant de 950/1000-1050°C per a la majoria dels individus analitzats. Aquesta

uniformitat en la TCE observada sembla reflectir la utilització d'una tecnologia amb un control molt precís del procés de cocció, així com amb un coneixement acurat de la complexa producció i maduració dels vidrats característics de les majòliques. A més, els individus de la fàbrica F2a, corresponents al grup químic CS-V, mostren tots una TCE estimada per sota de 1000°C. Això s'ha de posar de relleu, ja que es tracta d'una producció ceràmica diferenciada de la majòlica, fet que s'ha de relacionar amb una tradició de fabricació ceràmica tecnològicament diferent a la de la majòlica en general, i que, a més, ha estat poc estudiada fins ara.

Pel que respecta a l'estudi per MER es pot concloure que totes les ceràmiques analitzades presenten una tecnologia del vidrat realitzada en dues coccions. La primera, per tal de bescuitar la peça, mentre que la segona es duria a terme per tal de madurar el vidrat cru sobre la peça. En aquest sentit, caldria apuntar que, tot i que no s'ha pogut demostrar en aquest treball, l'Ic MJ0177 amb decoració de reflex metàl·lic sembla haver pogut ésser cuit amb tres coccions, tal i com prèviament ha estat exposat. Igualment s'han caracteritzat les decoracions que exhibeixen les majòliques estudiades, determinant-se les composicions químiques de cadascuna. En aquest aspecte, sobta la utilització de l'antimoni amb ferro per tal d'obtenir, mitjançant una cocció oxidant, una tonalitat ataronjada. Tal i com succeeix en altres produccions, existeixen diferències en la utilització de les inclusions com a agents opacifitzants, tal i com ha quedat palès a través de la comparació dels vidrats dels Ic MJ0177 i TRI008.

Els resultats químics per AAN publicats per Myers *et al.* (Myers *et al.* 1992) sobre materials procedents del forn de Pureza donen la sensació, a primera vista, de mostrar una semblança química significativa. D'una altra banda, és interessant de ressaltar que les dades presentades per Olin *et al.* (1978) atribuïdes estilísticament com sevillanes i procedents d'un monestir cartoixà de Xeres, no coincideixen amb les presentades en aquest treball i obtingudes a partir de les anàlisis químiques dels individus mostrejats d'excavacions arqueològiques sistemàtiques actuals de Sevilla. A més, tampoc presenten una alta semblança aquelles ceràmiques considerades com a sevillanes analitzades per Olin i Blackman (1989). De manera semblant, les majòliques identificades com a sevillanes per Rodríguez-Alegría (2002a, 2002b, 2003) tampoc coincideixen amb les composicions presentades en aquest treball.

## **9.13 Practicum. Un exemple de l'aplicació dels resultats en els jaciments arqueològics de Gran Canària**

### **9.13.1 Introducció**

La conquesta d'Amèrica per part dels espanyols va començar en el 1492 amb l'arribada de Colom al Carib. Aquest procés històric no s'hauria pogut donar sense la conquesta prèvia de les Illes Canàries. D'aquesta manera, tot i que la conquesta de les Canàries va encetar-se a finals del segle XIV amb l'arribada dels espanyols a Lanzarote, no va ésser fins el 1494, amb la conquesta de Tenerife, en que tot l'arxipèlag va ésser totalment controlat per la corona de Castella, dos anys després de la culminació del primer viatge de Colom a Amèrica. Les illes Canàries representen geogràficament el punt clau de parada per a l'accés espanyol a Amèrica. De fet, entre els segles XV i XVIII, les illes Canàries van significar una parada obligatòria per a tot el comerç espanyol d'Índies. Aquesta escala obligatòria va ésser imposada com a resposta a la necessitat d'emprar les corrents oceàniques i, especialment, els vents Alisis que bufaven directament cap al mar del Carib des de l'Atlàntic Est. A més a més, les Illes Canàries van significar per a tots els vaixells espanyols l'últim punt geogràfic controlat pels propis espanyols abans d'endinsar-se a mar obert, tot i creuant l'oceà Atlàntic, cap al continent americà. No obstant, a més de les raons geogràfiques, també es donaren raons polítiques i administratives que requerien de l'establiment d'una escala obligatòria a les Illes. En aquest sentit, ben aviat el Regne de Castella va establir un rígid control sobre les mercaderies amb què es comerciava amb Amèrica, entre d'elles les majòliques. D'aquesta manera, el 1503 es va fundar una agència de comerç, la *Casa de Contratación*, la qual controlava i fiscalitzava tot el comerç que sortia del regne castellà cap a les seves possessions ultramarines, tot passant per Canàries. És simptomàtic de la importància del comerç amb Amèrica el fet que, només onze anys després de la primera arribada dels espanyols, aquest es fiscalitzés i controlés tant rígidament amb la creació d'una agència pròpia per aquests afers. La *Casa de la Contratación* va estar ubicada a la ciutat de Sevilla durant més de 200 anys, des del moment de la seva fundació en el 1503 fins al seu trasllat a Cadis el 1717. La principal raó de l'elecció de Sevilla com a base principal va ésser motivat per les característiques geogràfiques que presentava, ja que aquesta es troba ubicada al interior, disposant d'un port fluvial. Aquest podia oferir protecció contra els atacs dels pirates, els quals difícilment remuntarien el riu Guadalquivir. Per aquest motiu, Sevilla oferia una millor protecció que no pas Cadis per



als béns i metalls preciosos que procedien de terres americanes. És principalment per aquest motiu que, a mesura que el trànsit comercial entre Amèrica i Europa s'incrementava, el port de Sevilla emergia com un dels ports comercials més importants de la Península Ibèrica, ja que era el punt de partida i de destinació per a la majoria dels vaixells que viatjaven entre Espanya i les Amèriques. Subseqüentment, Sevilla va esdevenir un dels centres de producció més important per a la ceràmica majòlica, entre d'altres produccions ceràmiques, que es van enviar al continent americà.

### **9.13.2 Objectius**

El principal objectiu d'aquest capítol és estudiar la provenença de la majòlica trobada als dos jaciments arqueològics excavats més importants de la illa de Gran Canària. A més a més, també es pretén realitzar una aproximació arqueomètrica al rol jugat per la majòlica produïda a Sevilla, la qual ha estat documentada històricament com a una producció exportada a les Illes Canàries. Igualment s'ha considerat la majòlica produïda a d'altres centres productors, no només de la Península Ibèrica, sinó també de produccions històricament conegudes com les de Delft o les Ligurs. Aquest fet afegeix un factor de complexitat al panorama de les relacions comercials a les Canàries durant aquest període històric quan, en teoria, s'havia establert un control molt rígid sobre el comerç amb Amèrica i, conseqüentment, Canàries.

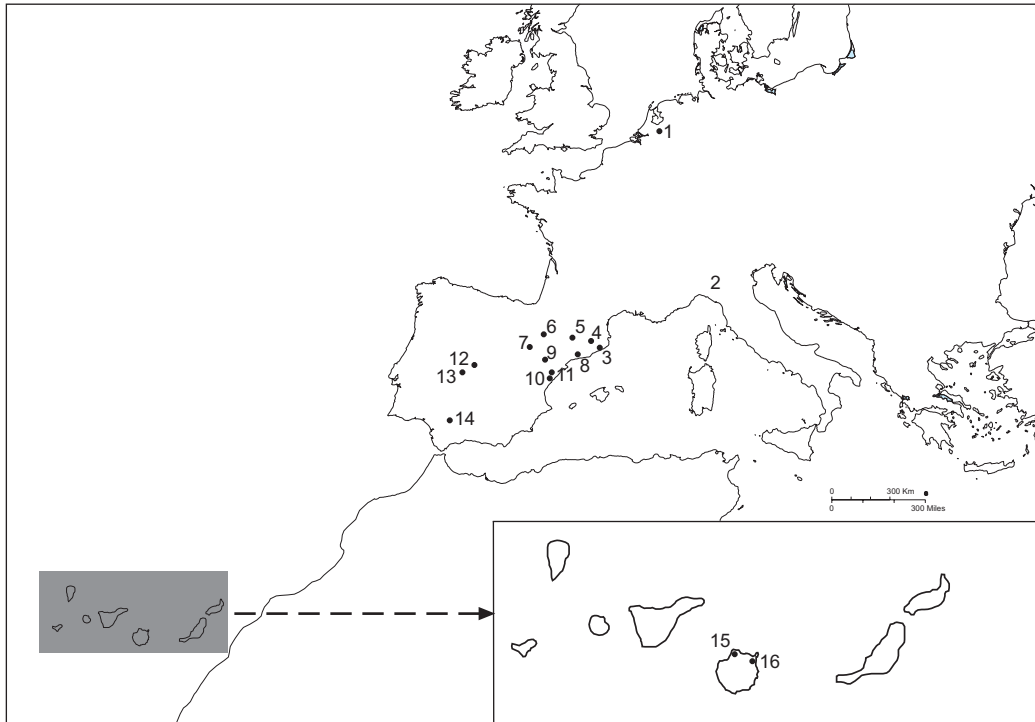
### **9.13.3 La Cueva Pintada**

El nom d'aquest jaciment arqueològic prové de la troballa, en el 1862, d'una cova prehistòrica, la qual és decorada amb motius geomètrics. La Cueva Pintada, situada a l'actual ciutat de Galdar, és un dels establiments prehistòrics més importants a Gran Canària, anomenat *Agaldar* pels nadius (Figura 124).

L'establiment natiu d'Agaldar presenta un procés continuat d'ocupació des del segle VI fins al segle XVI, moment en que va ésser abandonat després de la conquesta castellana. Agaldar va ésser la capital del principal regne indígena de la illa, convertint-se després de la conquesta en un dels primers establiments espanyols a la illa. Des del segle XVIII fins el 1970, l'àrea a on s'ubicaven les restes ocupacionals de l'antic poblament d'Agaldar estava destinada a l'explotació agrícola. A partir de l'any 1970 es van iniciar els primers treballs arqueològics i de conservació seriosos, ja que amb anterioritat només s'havien donat petits estudis realitzats per afeccionats a l'arqueologia (Morales Padrón 1978, Sáen Sagasti *et al.* 2003).

#### ***9.13.4 El Antiguo convento de San Francisco***

L'antic convent de San Francisco de Les Palmes de Gran Canària, situat a la illa de Gran Canària, va ésser construït al final del segle XV (Figura 124). Aquest és un dels jaciments històrics més importants de la illa, ja que representa la primera fundació de l'ordre Franciscana a les illes Canàries durant la seva conquesta. El convent va romandre en actiu fins el 1835, moment en el qual els franciscans es van veure forçats a marxar degut a l'expropiació de les terres del convent en el marc de la Desamortització de Mendizabal. Posteriorment va ésser reutilitzat per l'exèrcit espanyol fins a la meitat del segle XX, quan va ésser definitivament abandonat i destruït, restant només l'església i el seu campanar com a testimonis. Posteriorment, el solar resultant va ésser emprat com a pàrquing públic fins el 1992, moment en que la secció arqueològica del Museo Canario de Las Palmas de Gran Canaria va iniciar la seva excavació arqueològica. Gràcies a aquesta es va descobrir una gran quantitat de ceràmiques majòlica, no només espanyola sinó també italiana i portuguesa. En aquest sentit la ceràmica trobada a les excavacions arqueològiques de l'antic convent de San Francisco va ésser classificada, segons criteris estilístics i arqueològics, en tres tipus principals: (1) cuerda seca, ceràmica mudèjar possiblement produïda en el sud peninsular durant el segle XV i la primera meitat del XVI; (2) majòlica espanyola i italiana del segle XVI, essent principalment blanca i blava sobre blanc; (3) majòlica portuguesa, datada en el segle XVII (Sosa Suárez 2002).



**Figura 124.** Mapa amb la situació dels jaciments arqueològics de Gran Canària i dels principals centres productors de la Península Ibèrica, així com les principals produccions europees trobades en els jaciments canaris. 1. Delft; 2. Ligúria; 3. Barcelona; 4. Vilafranca del Penedès; 5. Lleida; 6. Muel; 7. Villafeliche; 8. Reus; 9. Terol; 10. Paterna; 11. Manises; 12. Talavera de la Reina; 13. Puente del Arzobispo; 14. Sevilla; 15. la Cueva Pintada (Gàldar); 16. Convent de San Francisco (Les Palmes de Gran Canària).

### 9.13.5 Mostreig i mètodes

Tots els individus analitzats de La Cueva Pintada i del convent de San Francisco van ésser seleccionades segons la seva cronologia i tipologia. D'aquesta manera es van seleccionar 18 majòliques i ceràmiques vidrades datades des de finals del segle XV i segle XVI procedents de la Cueva Pintada (Taula 126). D'altra banda, 37 individus procedents del convent de San Francisco, la majoria majòliques des de finals del segle XV al segle XVII, van ésser escollits per a anàlisi (Taula 127). La majoria de les majòliques analitzades presentaven bé decoracions realitzades en blau sobre un fons blanc opac, o bé eren totalment cobertes amb el vidrat blanc opac. No obstant, uns quants individus mostraven diferents decoracions, com policromies o motius en verd sobre fons blanc. A més a més, un petit nombre de fragments procedents de La Cueva Pintada pertanyien a les ceràmiques amb coberta vidrada transparent de plom, la qual sovint presentava tonalitats verdoses o melades.

Quaranta-quatre dels 55 individus seleccionats en total van ésser caracteritzats químicament mitjançant la Fluorescència de Raigs X (FRX) seguint les rutines

prèviament exposades. Tots aquests individus van ésser també caracteritzats mineralògicament mitjançant la Difracció de Raigs X (DRX) segons les rutines ja explicades. Finalment, 11 dels 44 individus analitzats prèviament per FRX (4 de La Cueva Pintada i 7 del convent de San Francisco) van ésser igualment caracteritzats químicament mitjançant l'Anàlisi per Activació Neutrònica (AAN) segons les rutines d'anàlisi ja exposades anteriorment. A més a més, 11 individus procedents del convent de San Francisco, els quals no tenien suficient pes com per a ésser analitzats per FRX, van ésser igualment analitzats per AAN.

### **9.13.6 Caracterització química**

Els individus procedents dels jaciments canaris han estat comparats amb els grups de referència prèviament establerts per a cada centre productor de la Península Ibèrica estudiat en aquest i d'altres treballs (Buxeda *et al.* 2001, Buxeda *et al.* 2003, Garcia Iñáñez *et al.* 2006b, Garcia Iñáñez *et al.* forthcoming, Garcia Iñáñez *et al.* in press). Actualment s'han analitzat químicament 455 individus (Taula 128), definint-se els diferents grups de referència per als centres productors de Barcelona (BCN-DR, BCN-PI, BCN-SC), Reus, Vilafranca del Penedès (VdP), Lleida (Lleida1 i 2), Manises, Paterna, Muel, Terol, Villafeliche, Talavera de la Reina, Puente del Arzobispo i Sevilla.

La matriu de variació generada amb les dades de FRX mostra una variació total (vt) de 2.034, la qual es pot considerar com a alta (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components responsables per a la majoria d'aquesta variabilitat són sobretot  $P_2O_5$ , Cu,  $Na_2O$ , Sr,  $K_2O$ , CaO, MgO, Ni i Ba ( $vt/\tau_i < 0.6$ ). D'altra banda, el component que introdueix una variació més baixa és el  $Fe_2O_3$  ( $vt/\tau_i = 0.91$ ). Conseqüentment, el  $Fe_2O_3$  s'ha escollit com a divisor per a la transformació en logaritmes de raons. La Figura 125 mostra el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament realitzat amb la subcomposició:  $Al_2O_3$ , MnO,  $TiO_2$ , MgO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ , Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, emprant el  $Fe_2O_3$  com a divisor. L'anàlisi ha estat realitzada emprant la distància Euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide amb el programa S-Plus 2000 (MathSoft 1999).

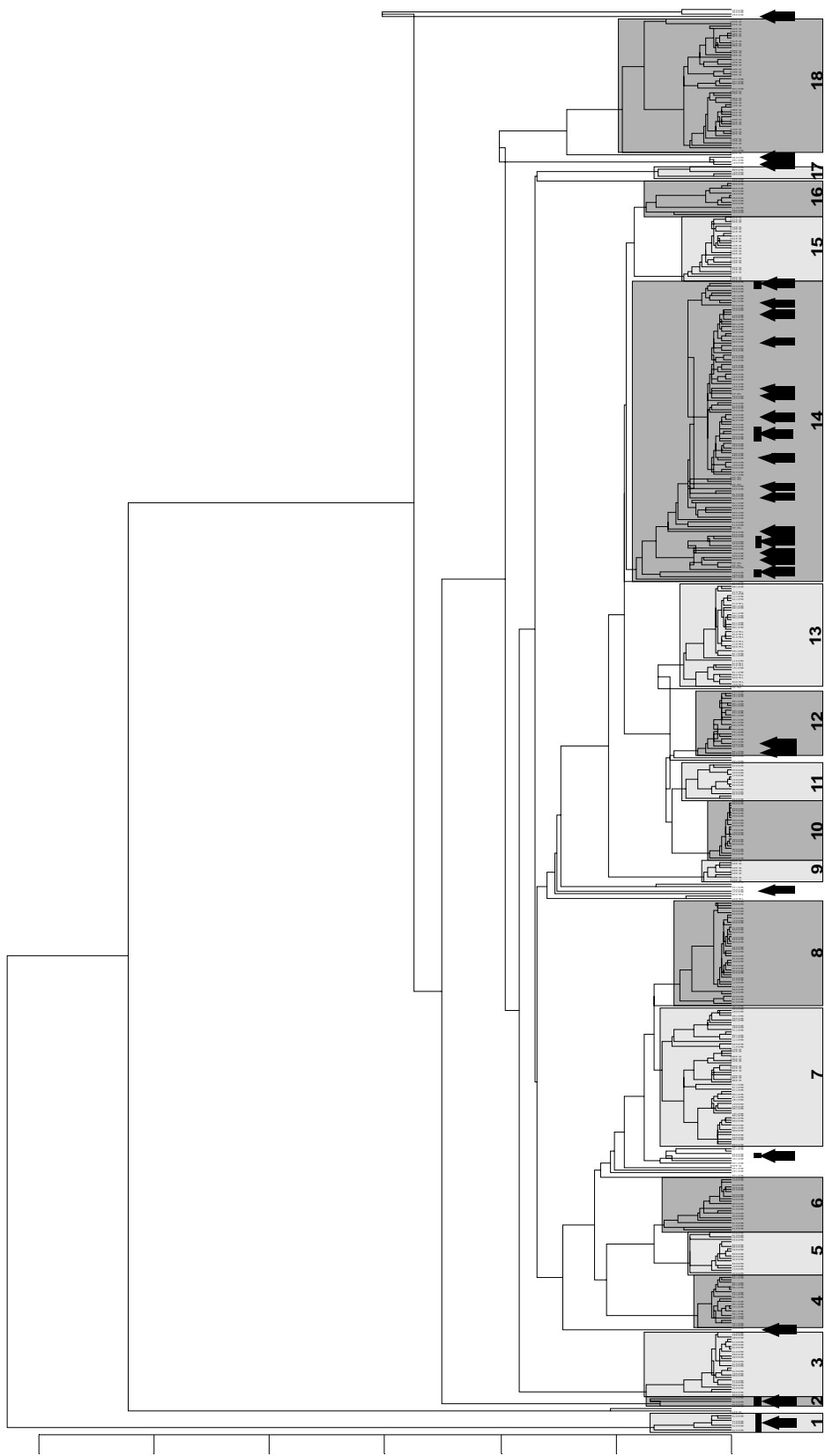
Per a l'anàlisi estadístic es va emprar les dades transformades en logaritmes de raons seguint les recomanacions d'Aitchison i Buxeda respectivament (Aitchison 1986, Buxeda 1999b), de la següent subcomposició:  $Al_2O_3$ , MnO,  $TiO_2$ , MgO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ , Ba, Nb, Zn, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr. El  $Fe_2O_3$  s'ha emprat com a divisor ja que, com ja s'ha comentat prèviament, en aquest cas representava la variable que menys

variabilitat introduïa al conjunt de dades com s'ha pogut apreciar a partir de la matriu de variació (Taula 129 i 130).

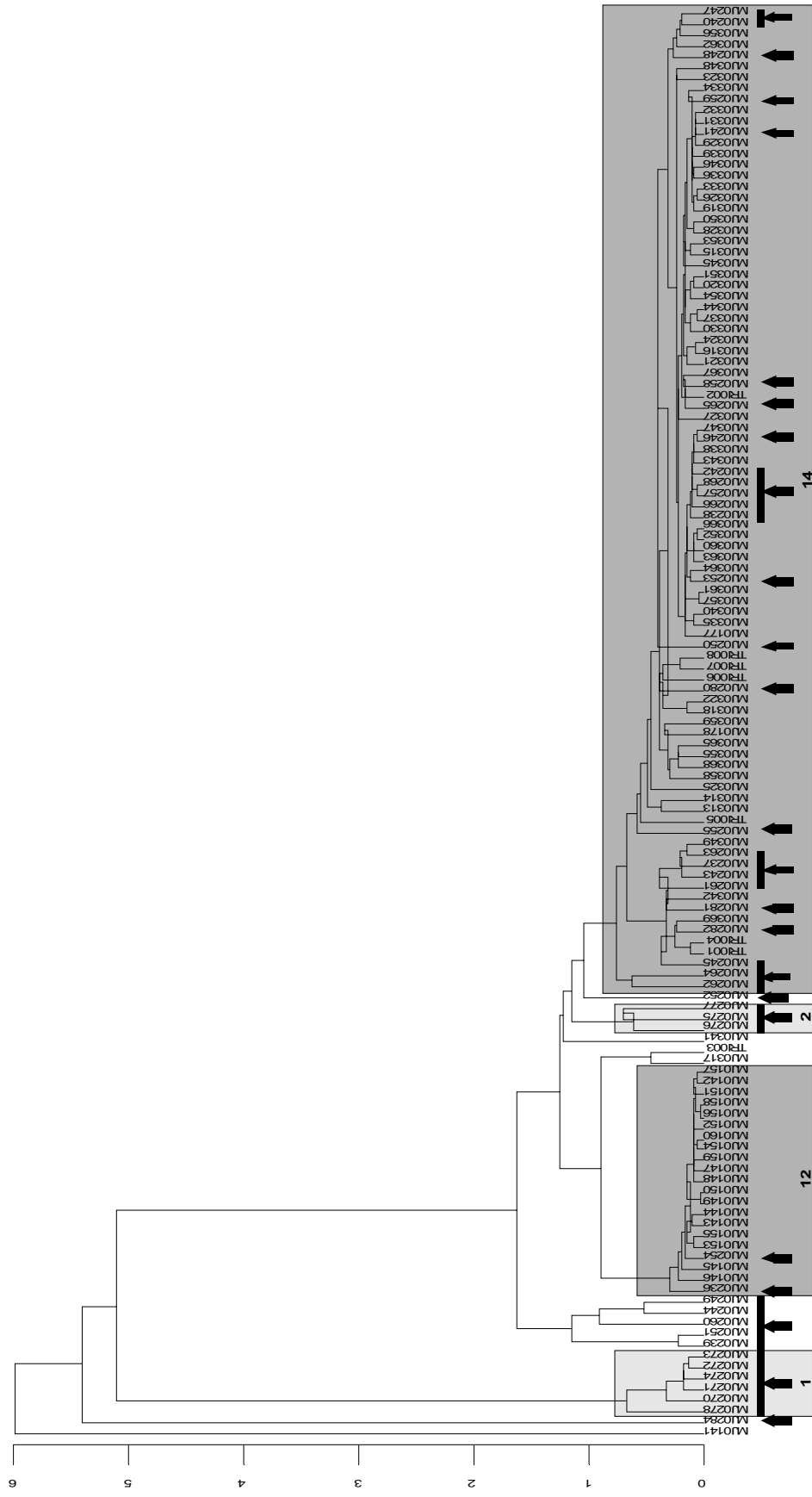
L'estudi del dendrograma (Figura 125) suggereix que la majoria dels individus dels jaciments canaris estudiats tenen un origen sevillà (26 individus). A més a més, s'han identificat dues agrupacions que semblen no correspondre amb cap dels centres productors identificats prèviament. En aquest sentit, el primer grup conté 5 possibles individus lígurs i una majòlica policroma italiana. D'altra banda, el segon grup desconegut comprèn 3 individus classificats arqueològicament com a portugueses. Tanmateix s'ha detectat que 2 dels 9 individus restants coincideixen amb el grup de referència de Manises. Les 7 mostres restants romanen de moment com a no agrupades. La Figura 122 mostra un segon anàlisi d'agrupament basat únicament en els individus de les Illes Canàries i els dels grups de referència de Sevilla i de Manises. Aquest segon dendrograma mostra clarament una estructura del conjunt de dades en 4 agrupacions principals (grups 1, 2, 12 i 14), així com els individus no classificats.

El grup 1 és clarament diferent de la resta sobretot en les seves altes concentracions de Ni i Cr (Figura 125). Els relativament alts continguts de Ni i Cr podrien ésser característics de zones ofiolítiques, com seria la regió de la Ligúria i altres parts del Nord d'Itàlia (Maggetti 2005). Aquests resultats reforcen la classificació arqueològica d'aquests individus com a lígurs o italians.

El grup 2 està compost per 3 individus procedents del convent de San Francisco i que han estat classificats arqueològicament com a portugueses. Aquesta classificació combinada amb les diferències químiques observades permet la disposició en un grup diferenciat de la resta, tot i que aquestes no formen un grup particularment homogeni. En tot cas, els individus del grup 2 no es corresponen amb cap dels grups de referència caracteritzats, el que permet recolzar la idea d'un origen portuguès per a aquests individus.

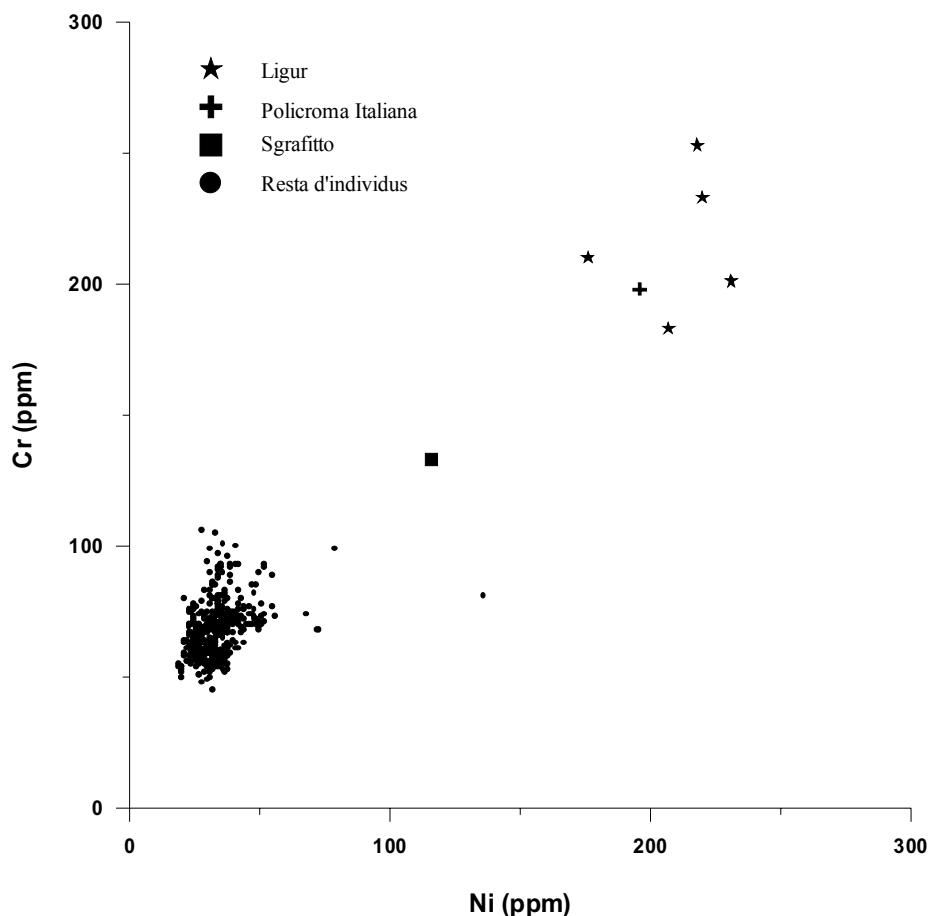


**Figura 125.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX de 454 Ic dels principals centres productors peninsulars i Canàries utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algorisme aglomeratiu del centroïde sobre la subcomposició  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Ba$ ,  $Nb$ ,  $Zr$ ,  $Sr$ ,  $Ce$ ,  $V$ ,  $Zn$ ,  $Ni$  i  $Cr$ , transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $Fe_2O_3$  com a divisor. Les fletxes indiquen els Ic procedents dels jaciments canaris. 1. possible grup lligur; 2. possible grup portuguès; 3. Villafeliche; 4. Paterna; 5. Terol 1; 6. Terol 2; 7. BCN-DR/PI; 8. VdP; 9. BCN-SC; 10. Muel 2; 11. Muel 1; 12. Manises; 13. Talavera-Puente; 14. Sevilla; 15. Reus; 16. Lleida OB/SA; 17. Lleida REM; 18. BCN-DR/PI alterats.



**Figura 126.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per FRX 131 Ic de Canàries, Manises i Sevilla utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algorisme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Ba$ ,  $Nb$ ,  $Zr$ ,  $Sr$ ,  $Ce$ ,  $V$ ,  $Zn$ ,  $Ni$  i  $Cr$ , transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $Fe_2O_3$  com a divisor. Les fletxes indiquen els individus procedents dels jaciments canaris. 1. possible grup portuguès; 12. Manises; 14. Sevilla.

S'ha de remarcar que les principals diferències observades per FRX entre Manises i Sevilla resideixen en les respectives diferències en les concentracions de  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ . Malauradament aquests elements es veuen altament afectats per la cristal·lització d'analcima, en un doble procés d'alteració i contaminació ja exposat en capítols precedents. 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  $\text{Na}_2\text{O}$  com el  $\text{K}_2\text{O}$  en el tractament estadístic. No obstant, el seu rol discriminant 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'analcima es troben clarament discriminats uns dels altres (Figura 127). Cal dir que cap de les ceràmiques de Manises ha patit del procés d'alteració i contaminació esmentat, tot el contrari que les ceràmiques procedents de Sevilla.

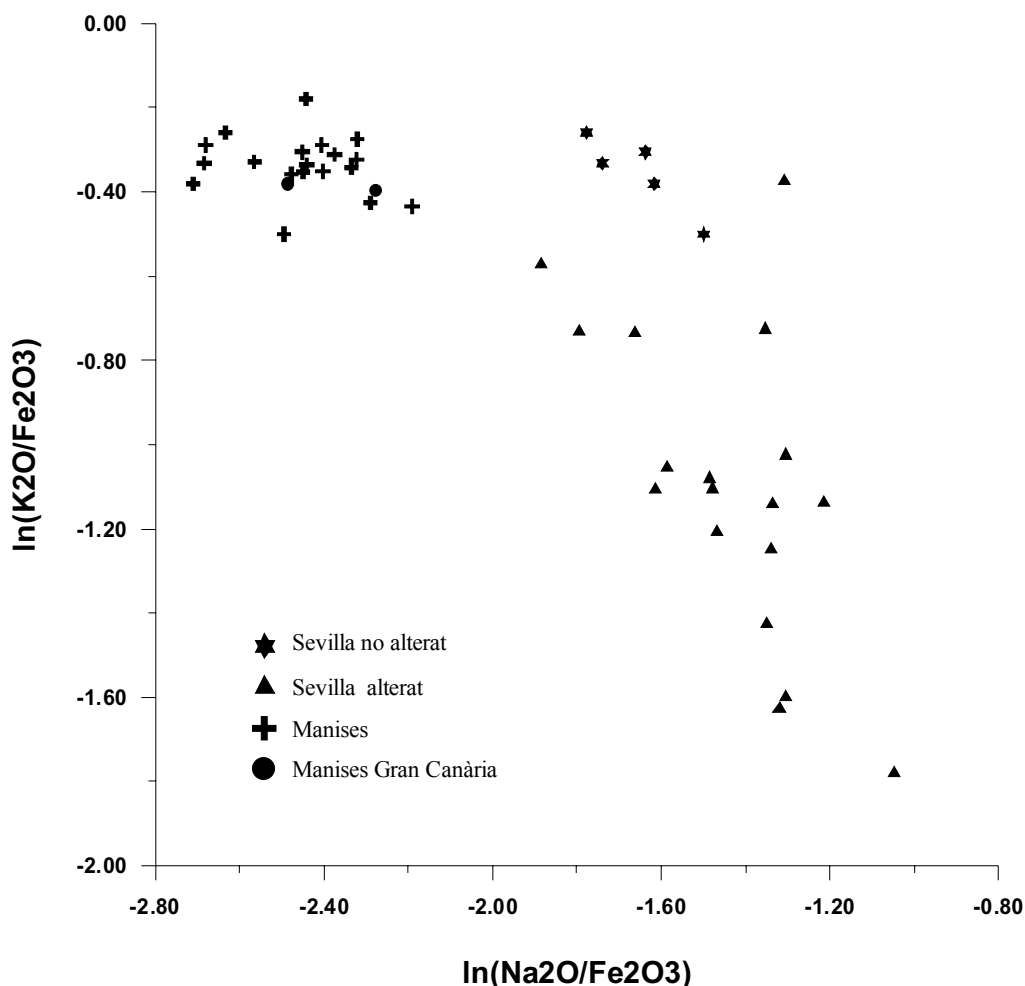


**Figura 127.** Diagrama bivariant de les dades de FRX sense transformar mostrant els continguts de Ni i Cr dels Ic analitzats a Gran Canària.



Pel que fa al grup més gran, el grup 14, aquest compren la majoria dels individus del grup de referència de Sevilla, a més de la majoria dels individus dels dos jaciments arqueològics estudiats de Gran Canària.

Finalment, 5 dels 7 individus no classificats anteriorment semblen trobar-se desplaçats del grup de Sevilla degut al seu baix contingut en CaO i Sr (Taula 132). No obstant, aquest fet no desautoritza per a establir una relació entre aquests individus i una provinença sevillana. Pel que fa als dos individus no assignats, s'ha de suggerir que no hi ha una provinença determinada. Tot i que la MJ0260 està classificada tipològicament com a Columbia simple, l'individu MJ0284 és un clar exemple de *sgraffito*, el qual exhibeix alts continguts en Ni i Cr per sobre de la mitjana de la majòlica peninsular, tot i que no tant alts com les del grup lligur (Figura 128).



**Figura 128.** Diagrama bivariant de les dades de FRX transformades en logaritmes de raons emprant el  $Fe_2O_3$  com a divisor mostrant els continguts de  $Na_2O$  i  $K_2O$  dels Ics analitzats a Gran Canària.

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 2.245, la qual pot considerar-se alta (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els elements que es poden considerar majorment responsables d'aquesta variació són Na, Sr, Sb, As, Cs, Ca, Rb, Ba, Cr i K ( $vt/\tau_i < 0.5$ ). 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 s'ha 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. Els resultats suggereixen un bon ajustament entre les dades de FRX i les d'AAN. En aquest sentit, els individus canaris analitzats mitjançant les dues tècniques analítiques queden assignats en els mateixos grups (Taula 131). 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 (grups 18 i 7 respectivament) (Figura 125), 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.

El possible grup lúgur inclou quatre individus, dos dels quals han estat prèviament assignats a aquest grup per FRX, i els altres dos no havien estat prèviament analitzats mitjançant FRX. Aquests quatre individus han estat classificats arqueològicament com a produccions lígurs, exhibint les típiques concentracions altes de Ni i Cr.

El possible grup portuguès està format per dos individus, un nou i un altre que ha estat prèviament analitzat per FRX. Com ja succeïa anteriorment, ambdós individus també han estat classificats tipològicament com a productes portuguesos. Segons les dades d'AAN, existeix una clara distinció entre aquests individus i els grups prèviament establerts per als centres de producció de les corones castellana i aragonesa.

El grup de referència de Manises inclou un dels individus que prèviament havia estat classificat com una producció de Manises a partir 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 Sevilla, reforçant així les diferències químiques entre aquests dos grups.

El grup de referència de Sevilla està compost per sis individus prèviament classificats com a produccions sevillanes mitjançant FRX, així com per quatre nou individus que no havien estat analitzats amb anterioritat. És important de ressaltar que un d'aquests darrers individus correspon en una classificació tipològica a una producció de Delft.

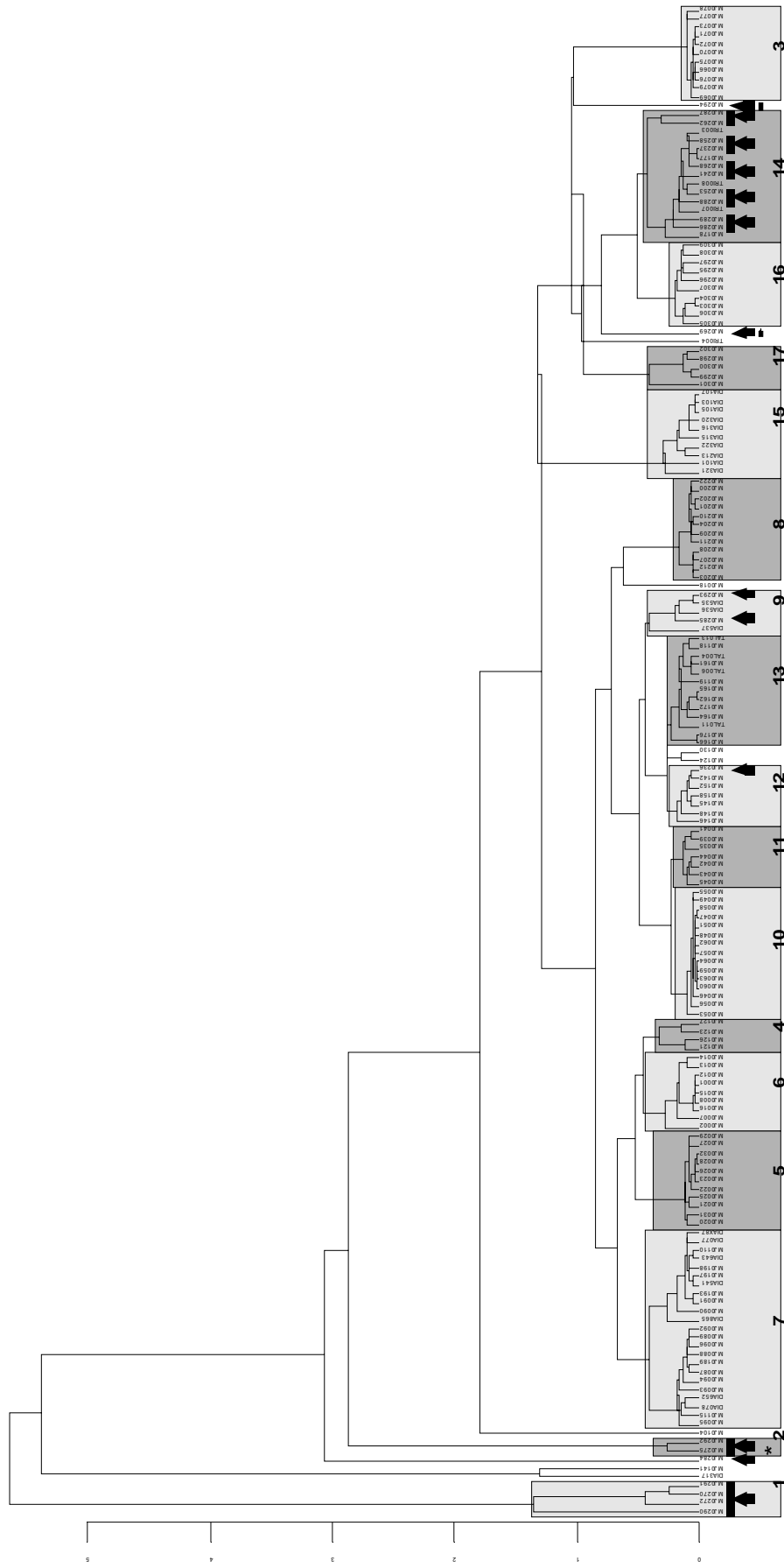
La resta d'individus classificats en un grup de referència són dos, els quals no havien estat prèviament analitzats per FRX. Aquest dos darrers individus pertanyen, sorprenentment, al grup de referència de BCN-SC de Barcelona. De fet, una de les ceràmiques havia estat prèviament classificada arqueològicament com a una blava catalana. Fins ara, l'estudi de la producció de majòlica a Barcelona ha posat a descobert l'existència d'un gran grup, anomenat BCN-DR, ja que aquest està relacionat directament amb l'abocador dels materials defectuosos de, com a mínim, una gran part dels ceramistes agremiats de la ciutat de Barcelona (Buxeda *et al.* 2001). Aquest grup es troba relacionat amb un segon grup de referència identificat a la ciutat de Barcelona, el BCN-PI, el qual no mostra una clara diferenciació química. Aquest gran grup de referència representa el major nombre de majòliques analitzades de Barcelona i, alhora, constitueix l'únic grup establert que coincideix amb les ceràmiques majòlica procedents dels centres de consum estudiats a Catalunya (Garcia Iñáñez *et al.* 2005a). A més d'aquests grups, també s'ha identificat un tercer grup de referència a Barcelona, el qual està representat per un baix nombre d'individus. Aquest darrer grup, anomenat BCN-SC, sembla que és un constituent menor de les produccions de Barcelona. D'aquesta manera, és sorprenent que els únics productes identificats com a barcelonins en els centres receptors de Gran Canària no pertanyin al grup majoritari de BCN-DR/PI, sinó que ho fan al grup de BCN-SC, convertint-se en la primera identificació d'aquest grup a fora de Barcelona.

Els últims tres individus de Gran Canària analitzats per AAN romanen, de moment, com a no assignats a cap grup de referència (Taula 133). Aquests tres individus poden ésser considerats com a diferents uns dels altres, més que no pas que formin un nou grup. A la Figura 130 l'individu MJ0284, marcat amb un asterisc, prèviament analitzat per FRX, és la única ceràmica sgraffito estudiada en aquest treball. Segons els resultats obtinguts per FRX i AAN, aquesta no es troba relacionada amb cap altre individu estudiat. L'individu MJ0269, marcat amb un cercle a la Figura 130, va

ésser classificat arqueològicament com a una producció de Delft. El fet que aquest individu no s'uneixi amb cap dels grups de referència i, en absència d'altres dades, es pot suggerir una possible provenença holandesa. Finalment, el individu MJ0294, marcat amb un quadrat a la Figura 130, és l'única majòlica decorada en verd i negre d'aquest estudi. Tot i que no ha estat assignada a cap dels grups de referència prèviament establerts, la seva composició química és força semblant a la del grup de Lleida 2. No obstant, el seu contingut en Mn, al voltant d'una tercera part del de Lleida 2, clarament suggereix descartar-lo d'aquest grup.

Si fem un cop d'ull segons els tipus de ceràmica estudiada, veurem que els resultats mostren que la majòlica de reflex metàl·lic trobada a Gran Canària tenia el seu origen a Manises, Barcelona i Sevilla. En el cas de Manises, la ceràmica de reflex metàl·lic és actualment l'únic tipus documentat a Gran Canària. Això sembla raonable, ja que la ceràmica de reflex metàl·lic va ésser la producció més important del centre productor de Manises (Soler 1997). Pel que fa a la ceràmica de Barcelona (BCN-SC), la concurrència del tipus de reflex metàl·lic també coincideix amb allò més conegut sobre aquest grup de referència. Sorprenentment, però, aquest individu de reflex metàl·lic queda agrupat amb una majòlica blava i blanca identificada arqueològicament com a catalana. D'aquesta manera, els resultats de Gran Canària signifiquen, no només la primera identificació de productes de BCN-SC fora de Barcelona, sinó que també proporciona el primer exemple de majòlia no daurada que s'ha identificat com a provinent del grup de referència de BCN-SC. Finalment, les dues ceràmiques daurades restants poden ésser atribuïdes a les produccions sevillanes.

El centre de producció de Sevilla és, amb diferència, el grup més representat a Gran Canària. A més a més, aquest és també el grup més heterogeni en termes de tipus de majòlica documentada. A més de la daurada, també es documenten la blanca sevillana (n = 9), la Columbia simple (n = 4), la blava sobre blanc (n = 4), la Ichtuknee blau sobre blau (n = 3) i la Isabela policroma (n = 1). En aquest grup s'ha d'afegir, a més, una rajola blava que també presenta un origen sevillà. Un cas especial és el protagonitzat per l'individu MJ0289, classificat arqueològicament com a Delft.



**Figura 129.** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupament de les dades químiques obtingudes per AAN de 173 Ic dels principals centres productors peninsulars i Canàries utilitzant la distància euclidiana al quadrat i l'algorisme aglomeratiu del centroide sobre la subcomposició Lu, Sm Nd, U, Yb, Cr, Cs, Eu, Ce, Fe, Hf, Sc, Ta, Tb, Th, Zn, Zr, Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Ti i V transformada en logaritmes de raons utilitzant el La com a divisor. Les flexes indiquen els Ic procedents dels jaciments canaris. 1. possible grup lligur; 2. possible grup portuguès; 3. Villafeliche; 4. Paterna; 5. Terol 1; 6. Terol 2; 7. BCN-DR/PI; 8. VdP; 9. BCN-SC; 10. Muel 2; 11. Muel 1; 12. Manises; 13. Talavera-Puente; 14. Sevilla; 15. Reus; 16. Lleida OB/SA; 17. Lleida REM.

De fet, com ja s'ha comentat abans, l'individu MJ0269 va ésser classificat com a pertanyent a una producció de Delft, gràcies a que químicament no s'agrupava amb cap dels grups definits, fet que recolza un possible origen holandès. No obstant, s'ha d'aclarir que actualment no disposem de cap grup de referència establert per als productes de Delft, així que aquesta possible provenença només pot ésser proposada provisionalment. Al contrari, l'individu MJ0289, que químicament correspon al grup de referència de Sevilla, podria tractar-se d'una imitació sevillana dels productes de Delft. L'existència d'aquest tipus d'imitacions ha estat hipotetitzada històricament i arqueològicament (Pleguezuelo i Sánchez Cortegana 1997), podent confirmar-se ara arqueomètricament.

Un problema diferent relatiu a la ceràmica de Sevilla és que alguns dels individus caracteritzats no poden ésser considerats com a majòlica, sinó com a ceràmica amb coberta vidrada de plom. Alguns d'aquests individus considerats en aquest treball ( $n = 5$ ) mostren un clar origen sevillà (2 melades, 2 verdes i 1 blava). Igualment, com ja s'ha comentat anteriorment, els resultats de FRX indiquen que 5 dels 7 individus no assignats a cap grup podrien ésser sevillans, tot i que contenen unes concentracions més baixes de CaO i Sr. Tots cinc individus són ceràmiques amb vidrat de plom (3 melades i 2 verdes). Tot això suggereix que Sevilla va ésser un centre productor molt important, arribant a interpretar un rol significat en aquesta xarxa comercial.

Pel que fa al tipus Columbia simple, tots els seus individus han estat classificats com a sevillans, amb la única excepció de l'individu MJ0260, la provenença del qual no pot ésser deduïda.

El tipus blau sobre blanc està representat en els grups de BCN-SC i Sevilla, així com també en el portuguès (4 individus) i el lligur (7 individus). Conseqüentment, aquest tipus de majòlica exhibeix la dispersió més alta pel que fa al seu origen entre la ceràmica de Gran Canària. Cal afegir que el grup italià també inclou un individu amb decoració policroma.

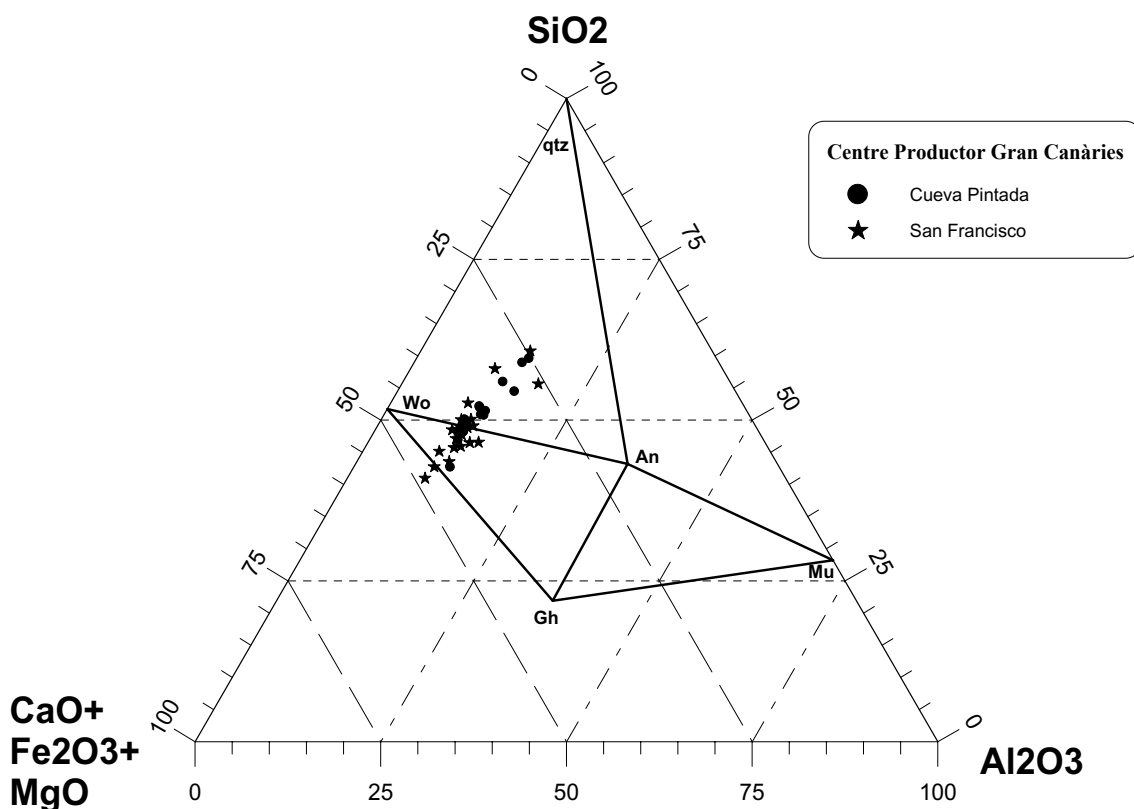
Finalment, l'única ceràmica *sgraffito* no pot ésser assignada a cap dels grups de referència composicional de pastes establerts. Tot i això, s'ha de ressaltar que el seu contingut en Fe és el més elevat entre els individus estudiats. Aquest fet, juntament amb el seu relatiu contingut mitjà en Ca, proporciona un vermell característic al cos ceràmic. Aquest color, el qual no seria gens desitjat en les majòliques, és un efecte buscat per a la ceràmica de tipus *sgraffito*, ja que la seva decoració es basa en traçar uns motius ratllant amb un punxó sobre una superfície externa, normalment vidrada, d'un color contrastat

amb la matriu, de manera que aquests traços quedin del color del cos ceràmic realçant així la decoració (Lazzarini *et al.* 1980).

Totes aquestes assignacions d'individus a grups han estat corroborades probabilísticament per un anàlisi mitjançant la distància de Mahalanobis (Taula 134).

### 9.13.7 Caracterització mineralògica

Els resultats obtinguts mitjançant FRX mostren que tots els individus de Sevilla es corresponen amb ceràmiques definides tecnològicament com a calcàries. La situació dels individus caracteritzats de la mostra de Sevilla es pot observar en el sistema  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  (Figura 130). En aquest diagrama triangular es pot observar com la majoria dels individus d'aquesta producció es troben ubicats en el triangle d'equilibri ternari quars-anortita-wollastonita i en el de wollastonita-gehlenita-anortita.



**Figura 130.** Triangle d'equilibri termodinàmic corresponent als individus analitzats per FRX dels jaciments canaris de la Cueva Pintada i de l'Antic Convent de San Francisco. An: anortita; Gh: gehlenita; Mu: mullita; qtz: quars; Wo: wollastonita.

L'estudi dels difractogrames de DRX de les ceràmiques que componen la mostra dels jaciments canaris estudiats permet realitzar una separació inicial en set fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines observades. Aquestes fàbriques es

corresponen amb diferències tecnològiques relacionades amb diferents temperatures de cocció per a cada fàbrica, així com amb possibles alteracions i/o contaminacions observades, les quals no han pogut ésser interpretades satisfactòriament (Taula 135, 136, 137, 138, 139 i 140).

La fàbrica F1a, representada pel individu MJ0240 (Figura 131 superior) mostra una intensitat dels seus pics d'il·lites-moscovites força baixa, així com uns pics significatius de gehlenita i piroxens. Aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència de gehlenita i del piroxè, probables fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C, mentre que la presència encara de les il·lites-moscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950-1000°C.

Les fases cristal·lines observades en els individus de la fàbrica F1b (Figura 131 centre) presentat una associació de fases cristal·lines de quars, feldspat alcalí, plagiòclasi, calcita, hematites, piroxè, gehlenita i analcima. Aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 1000/1050°C, ja que l'absència d'il·lites-moscovites i la presència de gehlenita i del piroxè, probables fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C. La TCE estimada s'hauria de situar, més aviat, en la banda baixa d'aquest rang de temperatures, ja que els pics de gehlenita són gairebé testimonials, tot i que cal tenir present el relatiu baix contingut en CaO d'aquests individus. La fàbrica F1c presenta una associació de minerals semblants, entre les quals sobresurt l'existència de gehlenita (Figura 131 inferior).

En la fàbrica F2a, representada per l'Ic MJ0236 (Figura 132 superior), els dos individus que la componen presenten quars, calcita, possibles restes de feldspat potàssic, hematites i fases que es poden considerar de cocció com són els piroxens, la plagiòclasi i la gehlenita. El fet que les il·lites-moscovites s'hagin descompost totalment, unit a la presència de piroxè i gehlenita, així com la cristal·lització de plagiòclasi, permet estimar una TCE en el rang 1000-1050°C. Cal destacar que aquests individus no presenten analcima com a fase secundària.

La fàbrica F3a, representada per l'Ic MJ0275 (Figura 132 centro), mostra en el seu difractograma importants pics de quars, amb un fort desenvolupament de la gehlenita i també dels piroxens. Així mateix, també presenta calcita, hematites i feldspats. Aquesta combinació mineralògica permet estimar la seva TCE en el rang dels 950-1000°C, ja que no hi ha il·lites-moscovites. La fàbrica F3b, representada per l'Ic

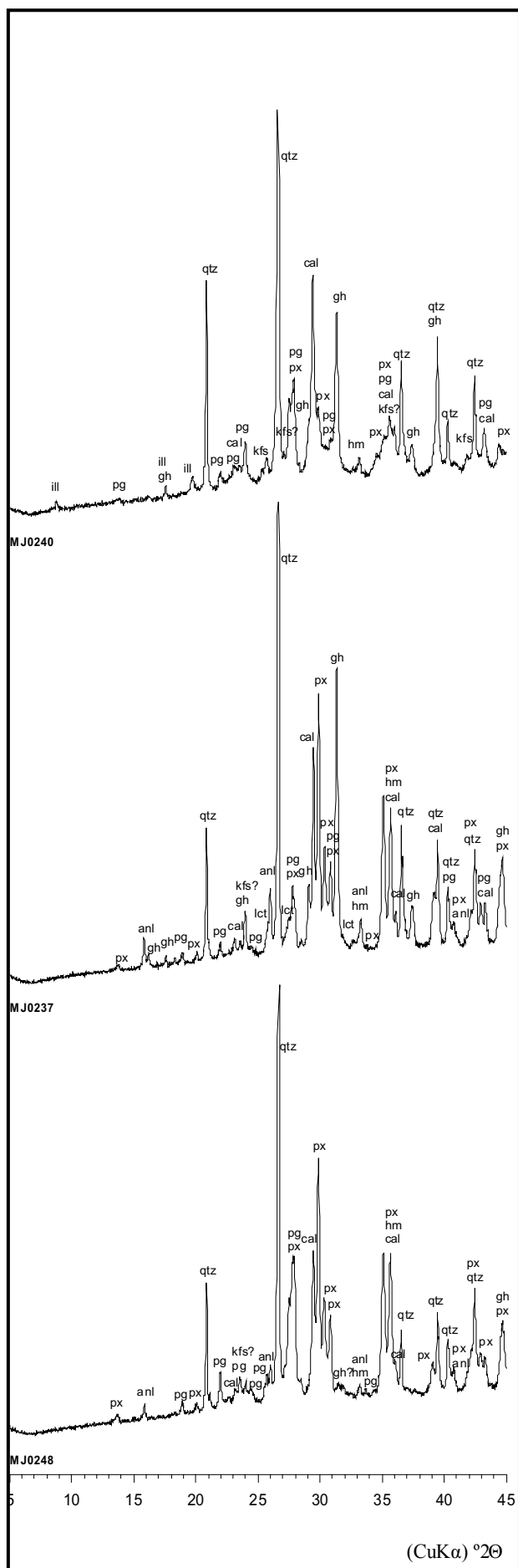


MJ0276 (Figura 132 inferior), presenta una composició similar a l'anterior fàbrica, tot i que amb un desenvolupament més important de piroxens i la presència d'analcima, segurament com a fase secundària. A més, s'ha de destacar la presència d'andradita en aquesta fàbrica. D'aquesta manera, la TCE estimada hauria de situar-se al voltant dels 1000°C.

La fàbrica F4a es troba composta només per l'individu MJ0284 (Figura 133, superior), el difractograma del qual mostra una intensitat dels seus pics d'il·lites-moscovites encara importants, així com pics més significatius de plagiòclasi i piroxens. La presència de gehlenita en aquesta fàbrica és dubtosa. D'aquesta manera, aquesta associació de fases cristal·lines permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang dels 850 a 950/1000°C, ja que la presència i del piroxè, probables fases de cocció, indica que es va superar la temperatura dels 850°C, mentre que la presència encara de les il·lites-moscovites permet estimar que no es va sobrepassar els 950-1000°C. Aquesta fàbrica, a més, presenta la particularitat de mostrar pics d'intensitat força alta d'hematites. Això s'ha de posar en relació amb la tecnologia de la peça, anomenada "*sgraffito*", la qual es val d'una pasta de vermell intens per fer jocs de contrastos de colors amb la coberta vidrada.

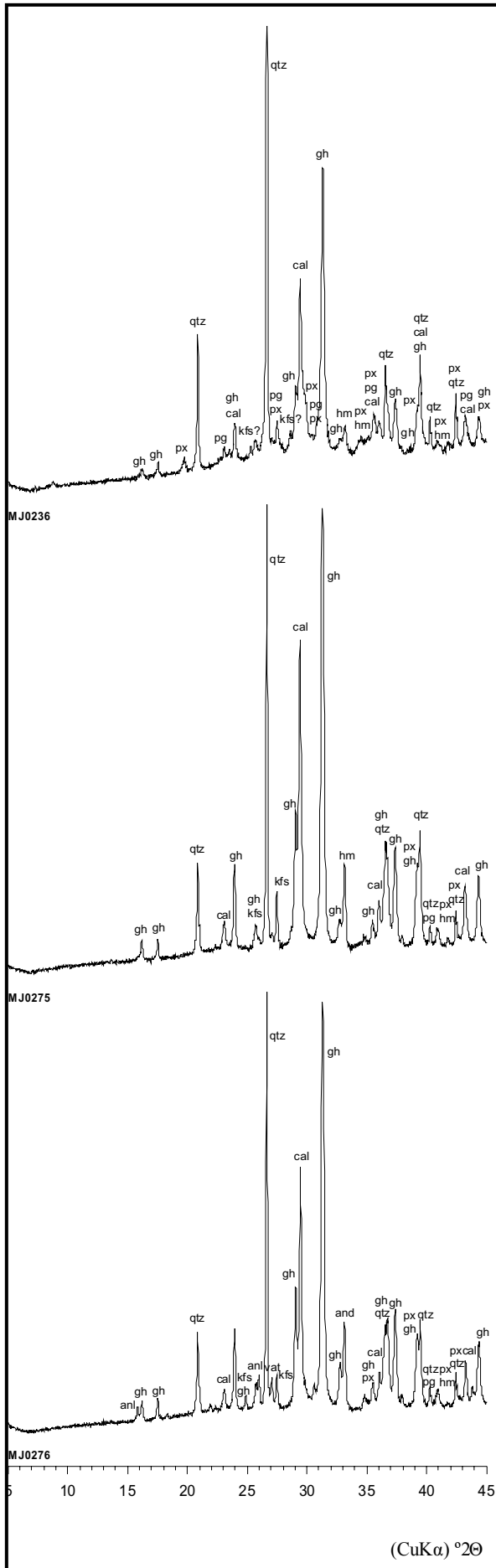
La fàbrica F5a es troba composta per 6 individus ligurs, i representada per l'Ic MJ0274 (Figura 133 centre). Sobre aquesta fàbrica és remarcable l'absència d'il·lites-moscovites, ja descompostes a aquesta temperatura. D'altra banda, també sembla haver-hi una presència encara important de feldspat potàssic, així com una important presència de piroxens i gehlenita, segurament com a fases de cocció. D'aquesta manera, la presència encara de gehlenita, permet estimar una TCE possiblement en el rang 1000/1050°C.

Així com succeeix amb l'"sgraffito" o les majòliques forànies, la fàbrica F6a es troba agrupada per 6 individus ceràmics amb decoració vidrada o "cuerda-seca" (Figura 133 inferior). Aquest fet pot diferenciar tecnològicament aquesta fàbrica, tot i que no es dona fortament. Així, tot i que no s'observen il·lites-moscovites, la baixa presència de gehlenita i de piroxens, així com la presència de feldspats potàssics i, curiosament també, de forsterita, s'ha estimat una TCE en el rang 850 a 950/1000°C.

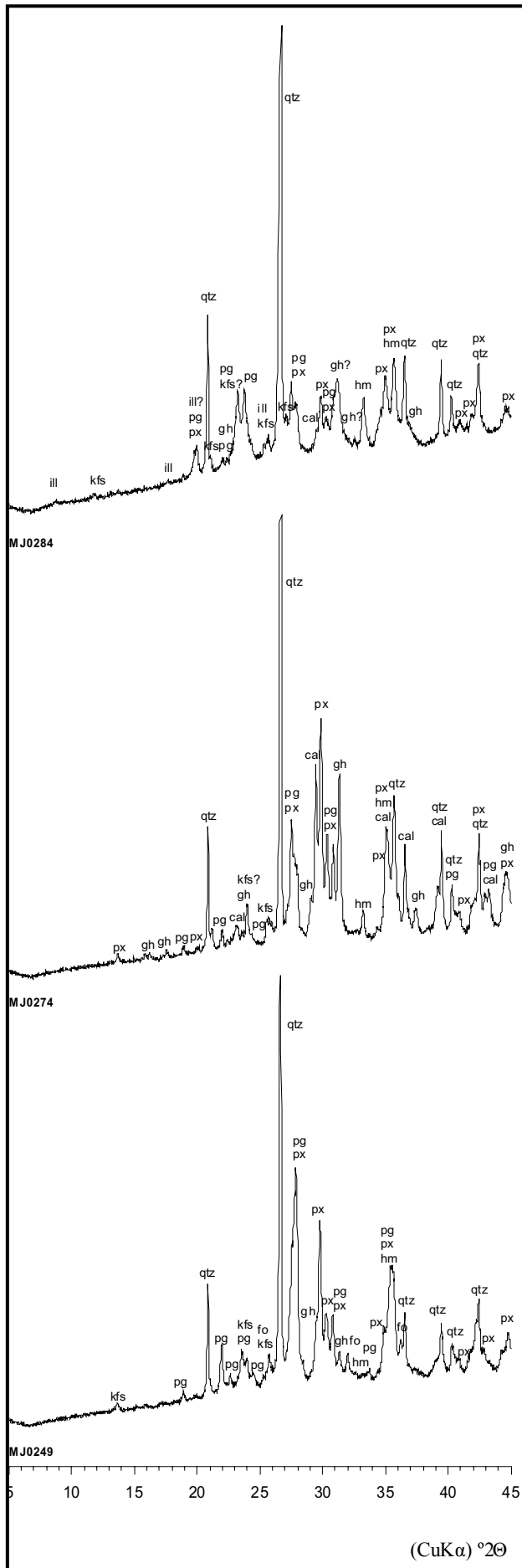


**Figura 131.** Superior: difractograma de l'individu MJ0240, representant la fàbrica F1a. Centre: difractograma de l'Ic MJ0237 corresponent a la fàbrica F1b. Inferior: difractograma de l'individu MJ0248, representant la fàbrica F1c. ill: illite-moscovites; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagioclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; leu: leucita; wo: wollastonita.

a



**Figura 132.** Superior: difractograma de l'individu MJ0236, representant la fàbrica F2a. Centre: difractograma de l'ic MJ0275 corresponent a la fàbrica F3a. Inferior: difractograma de l'individu MJ0276, representant la fàbrica F1c. ill: illite-moscovites; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; leu: leucita; wo: wollastonita; and: andradita.



**Figura 133.** Superior: difractograma de l'individu MJ0284, representant la fàbrica F4a. Centre: difractograma de l'ic MJ0274 corresponent a la fàbrica F5. Inferior: difractograma de l'individu MJ0249, representant la fàbrica F6a. ill: illites-moscovites; qtz: quars; cal: calcita; kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; gh: gehlenita; px: piroxè; leu: leucita; wo: wollastonita

### 9.13.8 Conclusions

L'origen per al monopoli del comerç americà pot ésser atribuït a la creació de la *Casa de la Contratación* a Sevilla en el 1503. Aquesta agència controlava directament tot el comerç de mercaderies que eren transportades cap a les Amèriques des del Regne de Castella. Conseqüentment, entre els segles XV i XVIII, els ceramistes sevillans van produir la majoria de la majòlica exportada cap a Amèrica (Sánchez Cortegana 1994). Per aquesta raó, la ceràmica sevillana té una gran importància en el registre arqueològic de les Illes Canàries, així com en altres llocs americans. Aquest estudi confirma que la majoria de les ceràmiques procedents dels jaciments de La Cueva Pintada i del convent de San Francisco presenten una provinença sevillana. No obstant, Sevilla no va ésser l'únic centre de producció que va exportar ceràmica cap a les Amèriques, segons els resultats de caracterització de les Illes Canàries.

Les fonts històriques, especialment els nombrosos arxius notariais i comercials generats per la *Casa de la Contratación* i preservats a l'*Archivo de Indias*, ens indiquen l'existència d'un control ferri sobre aquesta xarxa comercial. En aquest sentit, les repetides queixes fetes pels comerciants canaris per tal d'incrementar la seva quota de comerç amb Amèrica són paradigmàtiques d'aquesta situació. L'ocurrència de ceràmiques de diferents orígens podria ésser explicada per diferents possibilitats que no s'exclouen mútuament. D'una banda, tot i el sever control del monopoli castellà, podria donar-se una vigorosa activitat de contraban, segons els estudis arqueològics i arqueomètrics. S'ha de ressaltar que, en principi, només els comerciants castellans tenien llicència per a comerciar amb Amèrica. D'aquesta manera, cap altre podia proporcionar legalment ceràmiques d'altres bandes. D'una altra banda, objectes amb un origen no sevillà podien haver estat inclosos en carregaments realitzats per comerciants castellans, especialment quan els ceramistes de Sevilla no eren capaços de proporcionar un producte similar (Pleguezuelo i Sánchez Cortegana 1997, Pleguezuelo 2003).

Aquest treball demostra l'arribada de ceràmiques i possiblement d'altres mercaderies, de diferents llocs del Mediterrani, com Itàlia, Manises i Barcelona, així com també de Portugal i, possiblement, d'Holanda. No obstant, la participació de tots aquests centres productors, el seu impacte i la varietat dels productes relacionats en aquest procés ha de ésser encara determinat, essent necessari un estudi més aprofundit i generalitzat a la resta d'illes canàries, així com als possibles centres receptors americans. Malgrat això, aquest estudi mostra que la xarxa comercial estudiada, la més

important d'aquell període, és molt més complexa que el que en un principi es pot assumir. Els mecanismes exactes pels quals els diferents tipus de ceràmica entren en aquests fluxos, ja siguin lícits o no, no són fàcils d'entendre, però aquest tipus de treball necessita d'estendre's per tal d'obtenir un coneixement més comprensible. D'aquesta manera, el rol jugat per les Illes Canàries en aquesta xarxa comercial esdevé un subjecte de recerca per si mateix, i és vital en la investigació del comerç amb Amèrica durant aquest període.

Finalment, el cas de'estudi de les ceràmiques trobades als jaciments canaris posen de relleu la validesa dels treballs de caracterització dels principals centres productors, especialment pel que respecta a l'estudi dels fluxes i dinàmiques comercials de la Baixa Edat Mitjana i Renaixement.

