



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Les produccions ceràmiques del País Basc durant l'època baixmedieval i moderna

Una aproximació arqueomètrica

Cristina Puig Barrachina

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Capítol 5

Metodologia i tècniques analítiques

Un dels objectius dels estudis arqueològics és conèixer els usos i significats que els objectes van tenir en les societats que els van crear i emprar, és a dir, el vessant cultural d'aquests objectes arqueològics. No obstant, moltes de les qüestions que es plantegen els arqueòlegs no poden ser respostes únicament a partir de la informació directa que proporciona l'observació d'aquestes restes materials. Aquestes qüestions s'han de contestar mitjançant l'estudi del seu vessant natural, que tot artefacte té pel fet de ser un material (Neustupný, 1971; Buxeda i Garrigós, 2001; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008).

L'arqueometria es basa en l'aplicació de tècniques analítiques procedents de les ciències experimentals, les quals permeten estudiar aquest vessant natural dels artefactes. Per realitzar-ho s'ha de dur a terme una preparació específica de l'artefacte, per poder situar un instrument entre l'objecte i l'arqueòleg, i aplicar una tècnica analítica mitjançant la qual s'obté una informació indirecta que depèn només de la composició natural de l'objecte que s'analitza (Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995; Buxeda i Garrigós, 2001; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008).

La informació indirecta obtinguda és, doncs, objectiva i contrastable, mentre que la informació directa és subjectiva i limitada. No obstant, aquesta informació indirecta proporciona uns criteris d'avaluació (Picon i Le Miere, 1987; Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995) que no són interpretables des d'un punt de vista arqueològic a no ser que siguin contrastats amb els criteris de validació, és a dir, amb la informació directa obtinguda del jaciment, de les restes materials, de l'estat de la qüestió, etc.

Per tant, per respondre a les qüestions inicialment plantejades i, consegüentment, obtenir una interpretació històrica és necessari contrastar els dos criteris.

Retornant al vessant natural dels artefactes, la matèria pot ser estudiada a tres nivells diferents —el químic (atòmic), el mineralògic i el petrogràfic— mitjançant un gran nombre de tècniques pròpies de les ciències naturals (com per exemple la física i la química) (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008). Amb la combinació d'aquests tres nivells d'anàlisi, els quals són complementaris, s'obté molta informació sobre les propietats físiques del material, que afecten al comportament de l'objecte durant el seu ús. Entre aquestes propietats físiques, en el cas de les ceràmiques, destaquen les propietats mecàniques (duresa i resistència) i tèrmiques, les quals també poden ser estudiades mitjançant un gran nombre de tècniques pròpies de la ciència de materials.

L'estudi del vessant natural de les ceràmiques, i d'altres objectes arqueològics, ha obert dos grans camps d'investigació: la provinença i la tecnologia. La provinença fa referència al lloc d'origen de la matèria primera amb la qual es manufactura un artefacte, en aquest cas l'aflorament d'argila. Cal diferenciar aquest concepte de la procedència, és a dir, el lloc on ha estat trobat un artefacte, normalment un jaciment arqueològic (Buxeda i Garrigós, 2001; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008). Per determinar la provinença de les ceràmiques es poden emprar dos nivells d'anàlisi diferents: el químic i el petrogràfic. No obstant, el mètode petrogràfic és més efectiu quan es tracta de ceràmiques grolleres, on les inclusions no plàstiques són més abundants i de mida prou gran perquè es pugui identificar si corresponen a petits fragments de roca, dels quals es busquen els possibles afloraments. Quan les ceràmiques estudiades presenten unes pastes molt depurades, la determinació de la provinença a partir de l'aplicació d'aquest mètode resulta complexa o, fins i tot, impossible (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008; Clop, 2008).

Pel que fa a la tecnologia, la tècnica és considerada com un factor més del disseny de qualsevol artefacte i no únicament com la tècnica de producció. Així, doncs, a més d'aquests factors tècnics, el disseny inclou també altres factors: els funcionals o pràctics, els formals o estètics i els econòmics (Schiffer i Skibo, 1997; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008). La transformació de matèries primeres per manufacturar

un artefacte implica la recerca d'unes propietats físiques concretes, a partir de les propietats tecnològiques del material emprat (mal·leabilitat, fusibilitat, etc.) i del seu disseny formal, que permetin al producte final complir adequadament la seva funció. L'elecció i ús d'una determinada tècnica per part del ceramista també depèn del desenvolupament tècnic, les tradicions i el marc cultural de la seva societat. Per estudiar les diferents tècniques emprades pels ceramistes es poden utilitzar els tres nivells d'anàlisi (químic, mineralògic i petrogràfic) juntament amb la determinació, mitjançant assaigs experimentals, de les propietats mecàniques i tèrmiques.

5.1 Metodologia

5.1.1 Model arqueomètric

L'estudi arqueomètric no consisteix només en l'anàlisi d'un artefacte, sinó que és una aproximació interactiva continuada d'un model amb la finalitat d'entendre l'artefacte, en aquest cas la ceràmica (Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995; Buxeda i Garrigós, 2001; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008).

La present Tesi Doctoral segueix el model de treball arqueomètric que Buxeda i altres investigadors (Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995, 2008) plantegen per als estudis de ceràmiques, el qual segueix un diagrama de flux on es mostra el procés que ha de regir el mètode arqueomètric en la caracterització de ceràmiques mitjançant l'anàlisi química (Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995, Fig. 4).

Segons aquest model, l'estudi arqueomètric s'inicia amb la definició del problema arqueològic (Capítol 3), la qual inclou l'estat de la qüestió (Capítol 2), les probabilitats a priori sobre les quals s'iniciarà l'aproximació interactiva continuada d'un model de treball arqueomètric i la definició i el mostreig dels individus ceràmics (Capítol 4). A més, durant el procés es tenen en compte els criteris de validació que, en un primer moment, permetran establir les probabilitats a priori (Bishop i Neff, 1989) i, després, interactuaran de manera continuada amb els criteris d'avaluació.

El diagrama de flux recorre de manera inversa el procés que es segueix per fabricar una ceràmica, és a dir, va des de la seva recuperació en el jaciment arqueològic fins a la zona on el ceramista extreia les matèries primeres, la qual molt probablement

seria també la zona on s'ubicava el taller.

Cal tenir en compte que les ceràmiques són materials sintètics, produïts per una cocció, és a dir, són materials que no existeixen a la natura i, per tant, no hi ha cap aflorament geològic que els pugui ser directament reconegut. Degut a aquesta manca de relació directa entre la ceràmica i els afloraments, els estudis a nivell químic sobre la provenença de les ceràmiques es realitzen a partir de les pastes que preparaven els ceramistes en els seus tallers (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008).

La pasta és el resultat de la manipulació d'una argila, depurant-la, afegint-li desgreixadors, barrejant-la amb altres argiles o realitzant combinacions d'aquestes accions. Aquesta manipulació humana fa que la pasta tampoc tingui necessàriament cap relació directa amb un aflorament geològic. Tampoc és possible corregir la influència de la manipulació humana respecte de les matèries primeres, ja que normalment es desconeix el procés que va seguir el ceramista en la preparació de la pasta (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008).

El fet de no treballar directament amb els afloraments no sembla comportar cap problema a l'hora d'establir la provenença a nivell químic, ja que generalment el lloc d'origen de l'argila era el mateix que el de producció. O com a mínim això sembla ser el més raonable, si es tenen en compte els costos i les dificultats que implicaria el seu transport. Així doncs, la realització dels estudis de provenença a partir de la pasta no suposa cap problema, sempre que s'assumeixi que la seva preparació era estable, ja que una variació sobre una recepta vàlida podria conduir a errors i defectes (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008).

Conseqüentment, quan es vol determinar la provenença de les ceràmiques mitjançant la seva caracterització química, allò que realment és important determinar és el centre productor, és a dir, el taller on el ceramista va confeccionar la pasta.

L'objectiu d'aquests estudis és identificar agrupacions de ceràmiques, arqueològicament associables a un taller concret, a partir de les similituds en la seva composició química. Per aquest motiu, el material ceràmic produït amb certesa arqueològica en un taller és analitzat químicament i, posteriorment, s'agrupen els diferents individus ceràmics a partir de les seves similituds químiques, segons criteris d'avaluació estadística (Buxeda i Garrigós, 2001; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2008). El grup resultant,

químicament representatiu d'un taller concret, s'anomena Grup de Referència (GR) (Picon, 1973, p.105).

La determinació de la provenença de qualsevol material, mitjançant l'anàlisi química, es basava en el Postulat de Provenença¹⁸ (Weigand *et al.*, 1977, p. 24), segons el qual la variabilitat present en una mateixa font de matèria primera ha de ser inferior a la variabilitat existent entre dues fonts diferents i les diferències entre les diverses fonts han de poder ser identificades. És a dir, els materials que tenen un mateix origen seran més semblants entre sí que els que provinguin de llocs diferents. Posteriorment, aquest plantejament ha tingut diverses adhesions i actualment es fonamenta en cinc requisits establerts per Pollard (Pollard *et al.*, 2007): que sigui característic, singular, predictable, mesurable i estable¹⁹.

Seguint el diagrama de flux, un cop manufacturada la pasta aquesta es convertirà en una fàbrica, mitjançant un determinat procés tècnic: modelatge, cocció, etc. És a dir, per fàbrica s'entén el producte acabat. Aquest pas de pasta a fàbrica implica canvis químics (Kilikoglou *et al.*, 1998), mineralògics (Maggetti, 1981) i microestructurals (Maniatis i Tite, 1979; Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995). Per tant, un cop identificats els Grups de Referència caldrà estudiar, mitjançant una anàlisi mineralògica i microestructural, les característiques de les fàbriques de cada un dels individus que conformen aquests grups químics (Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995).

A més a més, es poden produir, de forma involuntària, alteracions i contaminacions durant: el procés tècnic de preparació de la pasta, modelatge, cocció, etc.; el període que aquests objectes ceràmics van ser utilitzats; el període posterior al seu ús, és a dir, el deposicional; i, finalment, el període post-deposicional, des de la seva recuperació en el jaciment arqueològic fins que s'analitza, quan es duen a terme les tasques de documentació, conservació, restauració, etc. Aquestes possibles alteracions i contaminacions s'han de tenir en compte ja que afecten a la variabilitat natural (Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995; Buxeda i Garrigós, 1999a, 2001).

De fet, el model és molt més complex del que s'acaba d'exposar, ja que també és necessari tenir en compte, per una banda, diversos factors relacionats amb l'arque-

¹⁸ "[...] namely that there exist differences in chemical composition between different natural sources that exceed, in some recognisable way, the differences observed within a given source".

¹⁹ Per a una explicació completa d'aquests requisits veure Buxeda i Garrigós *et al.* (2008).

ologia i, per altra banda, diferents aspectes relacionats amb l'activitat que duien a terme els ceramistes a l'antiguitat.

En primer lloc, cal recordar que el coneixement respecte al que realment va existir a l'antiguitat és parcial i que la recuperació de les restes materials d'un taller (les restes de la seva infraestructura i dels seus productes) depèn exclusivament de l'arqueologia.

En segon lloc, cal tenir present que un mateix taller pot presentar més d'un Grup de Referència (GR), ja que és possible que el ceramista prepari més d'una pasta per tal de fabricar diversos tipus de vasos ceràmics. A més a més, una mateixa pasta pot donar com a resultat diverses fàbriques, ja que el procés tècnic seguit (modelat, coccio, etc.) pot ser diferent segons el producte final que el ceramista vulgui obtenir (Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995).

En tercer lloc, també es pot donar el cas que tallers situats en una mateixa zona utilitzin les mateixes matèries primeres i preparin la pasta de manera similar. En aquests casos les ceràmiques produïdes en aquests múltiples tallers presentaran composicions químiques similars i, per tant, no es podran identificar GR diferents per a cada un dels tallers. Aquesta zona es defineix com a zona d'incertitud, és a dir, l'àrea en la qual no és possible distingir analíticament entre les matèries primeres emprades pels diversos tallers, degut al fet que presenten característiques comunes, ja que es troben en una mateixa zona geològica (Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995).

En quart lloc, existeixen també zones de conjunció: diferents zones d'incertitud que presenten característiques geoquímiques similars i que, per tant, no permeten la seva diferenciació analítica. Així doncs, es pot donar el cas de diversos tallers que produeixen el mateix o mateixos tipus ceràmics i que, tot i trobar-se emplaçats en diferents zones d'incertitud, presentin Grups de Referència similars. És a dir, poden haver-hi diverses pastes i, conseqüentment, diverses fàbriques de característiques geoquímiques similars, però de tallers ubicats a zones geogràfiques diferents. En aquest cas, si es treballa directament sobre tallers ens trobaríem en un nivell d'incertitud ja que només és possible establir la zona d'incertitud com a zona de provinença. Però si es treballa des de centres receptors, com és el cas de la present Tesi Doctoral, ens trobaríem en un nivell de conjunció (Buxeda i Garrigós *et al.*,

1995).

Quan es treballa amb individus procedents de centres receptors la definició dels grups químics i la identificació de les zones de provenença resulten més complexes. Per una banda, només es poden definir Unitats de Referència Composicional de Pasta (URCP) (Bishop *et al.*, 1982, p. 290), és a dir, agrupacions d'individus formades per les similituds composicionals dels individus que les componen. Entre els individus d'una mateixa URCP podrien existir individus procedents de dos o més zones d'incertitud, que constitueixin una zona de conjunció. Per tant, aquest fet podria dificultar i fins i tot impossibilitar la discriminació analítica dels diversos tallers representats en els individus ceràmics analitzats. Així doncs, ens trobarem en un nivell de conjunció i només quan es pugui realitzar una associació de patrons entre una URCP i un GR ens trobarem en un nivell d'incertitud (Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995).

Com s'ha esmentat anteriorment, al País Basc no s'ha descobert cap taller del període baixmedieval i modern que produís ceràmiques d'ús domèstic (Capítol 2). Conseqüentment, la mostra d'estudi de la present Tesi Doctoral procedeix exclusivament de diversos centres receptors (Capítol 4). Per tant, com s'acaba d'exposar, només s'han pogut identificar URCP, la provenença real de les quals és incerta. Només s'ha pogut determinar la provenença d'aquells individus o d'aquelles URCP que s'associen, mitjançant la seva comparació, a un GR, els individus del qual estan incorporats al banc de dades del grup de recerca Cultura Material i Arqueometria de la Universitat de Barcelona (ARQ|UB).

Per completar i ampliar aquest model de treball arqueomètric, en la present Tesi Doctoral s'ha dut a terme un estudi petrogràfic i un estudi sobre les propietats mecàniques dels materials de construcció (teules). Per una banda, per a l'estudi petrogràfic de les ceràmiques arqueològiques s'ha seguit el model de treball emprat per Day (Universitat de Sheffield) i per altres investigadors sobretot d'universitats i centres de recerca anglesos (Quinn, 2013). Per altra banda, quant a les propietats mecàniques i tèrmiques dels materials ceràmics arqueològics, s'ha seguit el model de treball emprat pels investigadors de l'*Institute of Advanced Materials, Physicochemical Processes, Nanotechnology and Microsystems, National Center for Scientific*

Research “Demokritos” d’Atenes (Grècia). Entre les seves investigacions, cal destacar els diversos estudis sobre la variació de les propietats elàstiques i mecàniques dels materials ceràmics d’acord amb la proporció de desgreixador afegit (especialment quars) en la matèria primera i les implicacions que aquest procés comportaria pels ceramistes de l’antiguitat, tot comparant les propietats mecàniques de maons experimentals fets en laboratori amb les de materials arqueològics de característiques similars (Kilikoglou *et al.*, 1995, 1998; Vekinis i Kilikoglou, 1998; Tite *et al.*, 2001; Hein *et al.*, 2008; Müller *et al.*, 2010). Ambdós models de treball seran presentats a continuació en els seus respectius apartats (veure Apartats 5.2.3 i 5.2.5).

5.1.2 Model estadístic

Pel que fa al tractament estadístic de les dades composicionals, els investigadors que treballen en el camp de l’arqueometria apliquen models diferents, amb la finalitat de revelar l’estructura que existiria en un conjunt de dades donat. Per a la present Tesi Doctoral es segueix el model proposat per Buxeda (Buxeda i Garrigós, 1999b, 2001; Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003), el qual segueix els treballs d’Aitchison (1986, 2005).

Les concentracions elementals determinades corresponen a un cas especial de l’espai projectiu $d+1$ -dimensional de punts projectius des de l’origen, que són projectats en el símplex \mathcal{S}^d . Així, els punts projectius estan representats per coordenades homogènies que tenen una suma constant k ($k \in \mathcal{R}_+$),

$$\mathbf{x} = [x_1, \dots, x_d, x_{d+1}] \mid x_i \geq 0 (i = 1, \dots, d, d+1), x_1 + \dots + x_d + x_{d+1} = k,$$

(en aquest cas, $k = 100$). L’espai vectorial dels punts projectius és l’ortant positiu \mathcal{R}_+^{d+1} i aquests punts projectius i les seves projeccions en el símplex segueixen un model multiplicatiu amb una mètrica d’interval·ls logarítmics (Barceló-Vidal *et al.*, 2001; Aitchison, 2005; Buxeda i Garrigós, 2008).

Per tant, una qüestió important a tenir en compte és que les dades composicionals no són com altres dades numèriques contínues ja que han de sumar 100. Aquesta

dependència o restricció de sumar sempre 1 o 100 % rep el nom de “restricció de suma a la unitat” i fa que les variables no siguin lliures de prendre qualsevol valor, és a dir, sempre hi haurà una variable que vindrà donada per la diferència entre 100 i la suma de totes les altres variables (Aitchison, 1986). A més, aquesta restricció també significa que si el valor d’una de les variables puja necessàriament baixarà el valor de totes les altres, ja que totes han d’acabar sumant 100 %.

Degut a això, per al seu tractament estadístic, les dades obtingudes són transformades utilitzant la transformació ALR en logaritmes de raons, segons:

$$\mathbf{x} \in \mathcal{S}^d \rightarrow \mathbf{y} = \ln\left(\frac{\mathbf{x}_d}{x_{d+1}}\right) \in \mathcal{R}^d \quad (1)$$

on \mathcal{S}^d és el símplex d -dimensional, $\mathbf{x}_d = [x_1, \dots, x_d]$, o la transformació CLR en logaritmes de raons centrats, segons:

$$\mathbf{x} \in \mathcal{S}^d \rightarrow \mathbf{z} = \ln\left(\frac{\mathbf{x}}{g(\mathbf{x})}\right) \in \mathcal{R}^d \quad (2)$$

on \mathcal{S}^d és el símplex d -dimensional i $g(\mathbf{x})$ és la mitjana geomètrica de tots els $d+1$ components de \mathbf{x} (Aitchison, 1986; Buxeda i Garrigós, 1999b).

Les dades són transformades en logaritmes de raons a partir d’una transformació asimètrica on una de les variables és escollida com a divisor de totes les altres abans d’iniciar l’anàlisi estadística. L’elecció del divisor es realitza a partir de l’observació del comportament de cadascun dels elements químics analitzats, quan són utilitzats com a divisors en la matriu de variació composicional (MVC). D’aquesta manera, aquell component que imposa menys variabilitat a la variació total de la matriu és escollit com a divisor.

Un cop transformades les dades s’apliquen tècniques univariants, bivariants i multivariants que permeten revelar l’estructura existent en el conjunt de dades.

5.2 Tècniques analítiques

Per l’estudi arqueomètric, a nivell químic, mineralògic i petrogràfic, dels 208 individus ceràmics (Ic) que conformen la mostra d’estudi s’han aplicat diverses tècniques

analítiques. En primer lloc, per determinar les concentracions elementals, és a dir, per identificar i quantificar els elements químics que componen el material, s'ha aplicat la tècnica de la Fluorescència de Raigs X (FRX). En segon lloc, per determinar la composició mineralògica del material, és a dir, l'anàlisi de les principals fases cristal·lines presents en la mostra, s'ha aplicat la tècnica de la Difracció de Raigs X (DRX). En tercer lloc, per a la determinació de la composició petrogràfica i mineralògica, així com per obtenir dades sobre les inclusions, la matriu i la porositat, s'ha emprat la Microscòpia Òptica (MO) per làmina prima. En quart lloc, s'ha emprat la Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER) per determinar la composició microestructural del material, és a dir, per obtenir dades morfològiques, i per conèixer els elements químics presents en diferents parts de la mostra, veure la seva distribució i en molts casos quantificar-los. Finalment, en el cas concret dels materials de construcció (teules) s'han realitzat també un assaig experimental per tal d'estudiar les seves propietats mecàniques, concretament per estimar la seva resistència a la fractura.

Les anàlisis per FRX, DRX i MER s'han realitzat als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB), anteriorment anomenats Serveis Científicotècnics (SCT). L'estudi petrogràfic per MO s'ha dut a terme al Departament d'Arqueologia de la Universitat de Sheffield (Regne Unit). I l'estudi de les propietats mecàniques de les teules, mitjançant MO i un assaig experimental, s'ha desenvolupat a l'*Institute of Advanced Materials, Physicochemical Processes, Nanotechnology and Microsystems, National Center for Scientific Research "Demokritos"* d'Atenes (Grècia). Cal assenyalar també que les làmines primes han estat confeccionades al Departament d'Arqueologia de la Universitat de Sheffield, excepte les de les teules, que han estat confeccionades pel *Fitch Laboratory* de la *British School at Athens* (Grècia).

Quant a la FRX i DRX, s'ha d'apuntar el fet que durant el període que s'han analitzat els 208 individus ceràmics (Ic) que conformen la mostra d'estudi, del 2007 al 2013, s'han produït diversos canvis en les seves respectives condicions analítiques. A continuació, en els apartats corresponents a cada tècnica es detallen les condicions analítiques i els seus canvis, tenint en compte les quatre sèries en les quals es van

analitzar aquests individus: en un primer moment, l'any 2007, es van caracteritzar 32 Ic (EHU001-EHU032); en un segon moment, l'any 2009, es van caracteritzar 47 Ic més (EHU033-EHU080); en un tercer moment, l'any 2011, es van caracteritzar 113 Ic més (EHU095-EHU233); i, finalment, el 2013, es van analitzar els 16 Ic corresponents a les teules (CND001-CND013 i EHU238-EHU240).

5.2.1 Fluorescència de Raigs X (FRX)

Per a la seva caracterització química, els 208 individus han estat despresos de les capes superficials, sent posteriorment polvoritzats i homogeneïtzats mitjançant un molí de boles amb cel·la de carbur de tungstè Spex Mixer model 8000. La composició química del material s'ha determinat per Fluorescència de Raigs X (FRX) a partir de la pols prèviament assecada en una estufa a 105 °C durant 12 h.

Per a la determinació dels elements majors i menors, s'han fet preparacions de duplicats de perles de 30 mm de diàmetre, emprant 0.3 g d'espècimen en fusió alcalina en dilució 1/20 amb 5.7 g de tetraborat de liti ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) i 5 mg de iodur de liti (LiI), per controlar la tensió superficial de la perla. Aquesta barreja homogeneïtzada s'ha dipositat en un gresol de Pt-Au (95:5) i ha estat fosa en un forn d'inducció d'alta freqüència Philips Perl'X-3, en el cas dels individus de les dues primeres sèries (2007 i 2009), i PANalytical Perl'X-3, per la resta d'individus (2011 i 2013), a una temperatura màxima de 1125 °C.

Per a la determinació dels elements traça, s'han fet preparacions de pastilles emprant 5 g de l'espècimen anteriorment preparat, sec i de mida de gra $< 80 \mu\text{m}$, en el cas dels individus de les dues primeres sèries (2007 i 2009), i 6 g en la resta d'individus (2011 i 2013), barrejat amb 2 ml d'una solució de reïna sintètica n-butilmetacrilat (Elvacite 2044, en 20 % d'acetona). Aquesta barreja, homogeneïtzada manualment en un morter d'àgata fins a sequedat i disposada sobre una base d'àcid bòric (H_3BO_3) en un recipient d'alumini de 40 mm de diàmetre, ha estat sotmesa a una pressió de 200 kN durant 60 s en una premsa Herzog. El Na_2O dels individus analitzats els anys 2011 i 2013 s'ha determinat a partir de les perles, mentre que pels individus de les sèries anteriors ha estat determinat a partir de les pastilles.

Per als individus analitzats els anys 2007 i 2009, la quantificació s'ha realitzat amb un espectrofotòmetre Philips PW 2400, amb font d'excitació de Rh, utilitzant-se una recta de calibratge configurada amb 60 patrons (Estàndards Geològics Internacionals) (Taula 24, Annex 1) i segons les condicions analítiques donades a la Taula 25 (Annex 1). En el cas dels individus analitzats els anys 2011 i 2013, la quantificació s'ha fet amb un espectrofotòmetre Axios^{mAX}-Advanced PANalytical amb font d'excitació de Rh, utilitzant una recta de calibratge configurada amb 56 patrons (Estàndards Geològics Internacionals) (Taula 26, Annex 1) i segons les condicions analítiques donades a la Taula 27 (Annex 1). Les interferències han estat preses en consideració i els efectes matrius han estat corregits emprant el software PANalytical Pro-Trace pels elements traça. Així, s'han determinat els elements: Fe₂O₃ (com Fe total), Al₂O₃, MnO, P₂O₅, TiO₂, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, SiO₂, Ba, Rb, Mo, Th, Nb, Pb, Zr, Y, Sr, Sn, Ce, Co, Ga, V, Zn, W, Cu, Ni i Cr. Cal assenyalar que no s'han pogut determinar els elements traça dels Ic EHU031 i EHU032, ja que el pes dels fragments ceràmics no ho ha permès.

Finalment s'ha calculat la pèrdua al foc (PAF) a partir de calcinacions de 0.3 g d'espècimen sec a 950 °C durant 3 h. Les calcinacions s'han efectuat en una mufla Heraeus model M-110, fent servir una rampa d'escalfament de 3.4 °C min⁻¹ i refredament lliure. El valor de la PAF engloba el total de l'aigua (H₂O), grups hidroxils ((OH)⁻), matèria orgànica, CO₂ i compostos volàtils continguts en la mostra analitzada.

A la Taula 29 (Annex 1) es poden consultar els resultats de les concentracions elementals dels 208 Ic, donats com a òxids (a partir de càlculs estequiomètrics) i expressats en percentatges (%) en el cas dels elements majors i menors i en parts per milió (ppm) en el cas dels traça, així com els valors de la PAF i la suma de les concentracions elementals i de la PAF, que es troba en el rang 98-102 %.

5.2.1.1 Consideracions analítiques i estadístiques

La definició dels grups, ja siguin GR o URCP, està relacionada amb la variabilitat química de les matèries primeres. La variabilitat total (S²T) correspon a la suma de tres factors, que es mesuren amb la variància (S²) (Bieber *et al.*, 1976). E primer

és la variància natural (S^2N) que presenta una població determinada, condicionada, per tant, per la variabilitat natural dels components de la població. El segon és la variància mostral (S^2S), és a dir, la que pot presentar l'individu analitzat per ser més o menys homogeni i que s'evita agafant una quantitat suficientment gran de mostra de la qual, un cop homogeneïtzada, s'agafarà una quantitat petita per a l'anàlisi, que serà representativa de la composició global de l'individu. L'últim és la variància analítica (S^2A) que dependrà de la precisió de la tècnica emprada i que també es pot controlar. Així, tenint en compte que el que interessa conèixer és la variabilitat natural, ja que les altres dues (mostral i analítica) es produeixen de manera artificial, cal minimitzar al màxim els seus efectes, per tal que la variància total sigui la més propera possible a la variància natural.

La precisió i l'exactitud de la FRX als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB), en la seva aplicació rutinària, foren estimades en un estudi de calibratge per a la comparació de resultats entre diversos laboratoris que treballen de manera freqüent en recerca arqueomètrica aplicada a materials arqueològics (Hein *et al.*, 2002). Per a la realització de l'estudi es van considerar diversos patrons estàndards de característiques geoquímiques similars a una ceràmica (Hein *et al.*, 2002, Taula 1).

Pel que fa a la precisió, es va verificar que aquesta és alta per a la majoria dels elements determinats, mostrant que el coeficient de variació es troba per sota del 10 %. Les úniques excepcions que superen aquest valor són el Sn i el W, ja que les concentracions mesurades per ambdós elements es trobaven molt a prop dels límits inferiors de detecció de la tècnica i per sota dels límits de determinació.

Respecte a l'exactitud de la tècnica es va determinar que els valors de la mitjana eren molt propers als de la mediana, amb diferències situades clarament per sota del 5 %. La majoria dels valors dels materials de referència utilitzats, ja fossin certificats o recomanats, eren molt propers als valors de la mitjana i la mediana de les mesures efectuades en l'estudi. Així doncs, es va determinar una molt bona exactitud d'aquesta tècnica, donada la notable similitud entre les mesures realitzades i els valors de referència.

En la present Tesi Doctoral, per tal d'estimar l'exactitud i la precisió, així com per

a la determinació de possibles variacions temporals degudes als canvis en les condicions analítiques i experimentals que podrien afectar a la precisió, les irradiacions de les mostres s'han realitzat conjuntament amb un patró estàndard de característiques químiques i mineralògiques similars a les d'una ceràmica: SRM 2711 (Montana Soil) del *National Institute of Standards and Technology* (NIST, Gaithersburg, EUA). Els resultats es poden consultar a la Taula 28 (Annex 1).

En el desenvolupament del tractament estadístic, d'una banda, els components W i Co no han estat considerats, degut a les possibles contaminacions derivades de l'ús del molí de boles, equipat amb cel·la de carbur de tungstè, durant el procés de polvorització i homogeneïtzació dels espècimens. Igualment, el Mo també ha estat exclòs, ja que generalment en ceràmica presenta concentracions molt baixes, per sota dels seus límits de regressió.

D'altra banda, en estudis previs sobre ceràmiques vidrades i majòliques (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2001; García Iñáñez, 2007) s'ha observat que aquests individus presenten concentracions molt altes de Sn i/o Pb, degudes a la contaminació produïda per la difusió del vidrat (fet amb plom i en el cas de les majòliques també amb Sn) a la matriu ceràmica durant el procés de cocció²⁰. Cal destacar que gairebé la meitat dels individus analitzats presenten concentracions de Pb superiors al límit superior de regressió, establert en 1162 ppm segons les presents condicions analítiques (Taula 27, Annex 1) i en 928 ppm segons les anteriors condicions analítiques (Taula 25, Annex 1). En aquests casos, els valors elevats de Pb produeixen interferències sobretot en els valors del Ga, però també del Rb i el Y i, en menor mesura, del Th. Aquestes interferències produïdes pel Pb respecte als elements citats, els valors dels quals estan correlacionats, no poden ser corregides òptimament. Per aquest motiu, com que una part molt important dels individus analitzats en la present Tesi Doctoral són ceràmiques vidrades i majòliques, el Pb, Ga, Rb, Y i Th tampoc s'han tingut en compte a l'hora de realitzar el tractament estadístic²¹.

Finalment, la pèrdua al foc (PAF) tampoc no s'ha pres en consideració en el

²⁰Contràriament a les majòliques, en general en ceràmiques el Sn presenta concentracions molt baixes. Per tant, en tots els casos aquest element també ha sigut exclòs.

²¹Només han estat considerats quan s'ha realitzat el tractament estadístic d'un grup concret de ceràmiques no vidrades.

tractament estadístic. Durant el procés de cocció d'una ceràmica, a mesura que augmenta la temperatura, s'eliminen de manera gradual l'aigua de composició de les argiles i altres components formats bàsicament per hidrogen, oxigen i carboni. Així, en principi, per una mateixa pasta com més alta sigui la seva temperatura de cocció més baixa serà la PAF. Degut a la restricció de suma a la unitat (o suma 100 %), la disminució de la PAF implica un augment, en la mateixa proporció, de tots els altres elements determinats. D'aquesta forma, si no s'elimina la PAF en el tractament estadístic, es produeixen diferències en la composició química que només són degudes a diferències tècniques, ja que els individus d'una mateixa producció poden haver estat cuits a diferents temperatures i, per tant, presentar diferències en el valor de la PAF.

5.2.2 Difracció de Raigs X (DRX)

La composició mineralògica dels 208 individus ha estat estudiada mitjançant la Difracció de Raigs X (DRX), emprant aproximadament 1 g de la pols dels espècimens prèviament preparats. La mesura s'ha efectuat mitjançant el mètode de pols. En el cas dels individus analitzats els anys 2007 i 2009, aquesta mesura s'ha fet amb un difractòmetre Siemens D-500, treballant amb la radiació $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), amb un monocromador de grafit en el feix difractat i una potència de treball de 1.2 kW (40 kV, 30 mA). El difractòmetre té una finestra de divergència variable per aconseguir una longitud irradiada en la direcció paral·lela al feix de raig-X de 10 mm, amb màscara en el feix incident que regula la longitud irradiada sobre la mostra en la direcció axial a 12 mm, així com amb un detector X'Celerator amb longitud activa de 2.122° . Les mesures s'han realitzat entre $(4 \text{ i } 70)^\circ 2\theta$ amb una mida de pas de $0.05^\circ 2\theta$ i un temps de comptatge de 3 s. Pels individus analitzats els anys 2011 i 2013, s'ha emprat un difractòmetre de geometria Bragg-Brentano PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1 (radi = 240 mm), treballant amb la radiació $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), amb un monocromador primari focalitzant de Ge (111) i una potència de treball de 45 kV, 40 mA. Les mesures s'han realitzat entre $(4 \text{ i } 70)^\circ 2\theta$ amb una mida de pas de $0.017^\circ 2\theta$ i un temps de comptatge de 50 s.

Les fases cristal·lines presents en cada individu analitzat han estat identificades i

avaluades amb el paquet de programes DIFFRAC/AT de Siemens i el programa X'Pert HighScore Plus de PANalytical, que inclouen el banc de dades del *International Centre for Diffraction Data - Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, 2006 (ICDD-JCPDS). Aquest banc de dades consta d'un gran nombre de patrons de minerals i és un eina molt potent per a la identificació a partir del contrast del difractograma d'un mineral a reconèixer i aquests patrons.

L'estudi dels difractogrames, un cop identificades totes les fases cristal·lines presents, permet estimar la temperatura de cocció equivalent (TCE) de les ceràmiques arqueològiques en estudi, que Picon (1973, p. 58) defineix com:

On appellera température de cuisson équivalent la température de cuisson qui, maintenue pendant un palier d'une hore, aurait produit sur cette céramique prise en cru, des effets équivalents à ceux que l'on observe sur le tesson dont nous occupons.

L'estimació de la TCE es realitza a partir de l'avaluació de les fases minerals contingudes en una mostra, classificant-les en tres categories: fases minerals primàries, fases minerals de cocció i fases minerals secundàries (Maggetti, 1981). Les fases minerals primàries són aquelles que formen part de la matèria primera originària i que no han desaparegut durant la cocció. Les fases minerals de cocció són aquelles que es formen durant el procés de cocció, a partir de la transformació de les fases minerals primàries. I, per últim, les fases minerals secundàries són aquelles que es formen després de la cocció, especialment durant l'enterrament, ja sigui per la cristallització, a partir d'aportacions externes a la ceràmica, de solucions que es troben en el medi o per la transformació d'algunes fases minerals de cocció.

La presència d'algunes o de totes aquestes fases en una ceràmica arqueològica depèn de nombrosos factors, sent els més importants: la composició química i mineralògica inicial, les condicions de la cocció (temperatura, durada, atmosfera, etc.) i les condicions d'enterrament. La dificultat de controlar tots aquests aspectes d'una ceràmica arqueològica és la raó per la qual la temperatura que es proposa és sempre la TCE, és a dir, una aproximació a la temperatura real que mai no podem comprovar (Maggetti, 1981; Buxeda i Garrigós *et al.*, 1995).

5.2.3 Microscòpia Òptica (MO) per làmina prima

177 dels individus que conformen la mostra d'estudi han estat seleccionats per a l'estudi petrogràfic, en funció de la disponibilitat d'un fragment suficientment gran per confeccionar una làmina prima.

Per a la preparació de les làmines primes s'ha tallat un petit fragment (un tac) de cada individu amb una serra elèctrica, amb un disc circular de diamant i refrigerada amb aigua: serra Evans apta per a materials geològics o serra de baixa velocitat Buehler Isomet, en funció de la mida i fragilitat de la mostra. Prèviament, s'ha seleccionat l'orientació del tall: preferentment una secció vertical a la paret del vas ceràmic, tot i que no sempre ha estat possible.

Posteriorment, per tal d'obtenir una superfície plana, una de les cares del tac ha estat polida manualment sobre un plat de vidre amb carbur de silici (carborúndum) en pols de mida de gra 320 barrejat amb aigua. Un cop neta (esbandida amb aigua per eliminar les restes de carborúndum) i seca, la mostra ha estat impregnada amb resina, amb una mescla de 2.5 g de resina Buehler Epothin amb 0.9 g d'enduridor, damunt d'una placa calefactora a 130 °C. La resina excedent ha estat raspada amb un bisturí i s'ha deixat reposar la mostra unes 24 hores.

Posteriorment, per obtenir una superfície totalment plana, s'ha realitzat un altre polit manual. Un cop neta i seca, la mostra ha estat adherida, mitjançant l'adhesiu Norland Optical Adhesive 61 (NOA61), a un portamostres de vidre. La cara del portamostres a la qual s'ha adherit la mostra ha estat prèviament esmerilada amb carbur de silici en pols de mida de gra 600 barrejat amb aigua. També s'ha gravat el número d'Ic en la cara no esmerilada del portamostres, emprant un marcador de diamant, i finalment ha estat netejat amb acetona. Posteriorment, per tal d'accelerar el procés de fixació al portamostres i minimitzar l'aparició de bombolles d'aire, la mostra ha estat sotmesa a radiació ultraviolada durant unes 4 hores.

Per al procés posterior de tallat i rebaixat de la làmina s'ha emprat una rectificadora/talladora Hillquist, equipada amb un disc de diamant. Les mostres, fixades al portamostres, han estat novament tallades amb la finalitat d'aconseguir tacs d'alguns mil·límetres de gruix i poder conservar així la mostra restant. Posteriorment, les làmines muntades han estat rebaixades fins a assolir un gruix aproximat de

30 γm . L'espessor de la làmina s'ha controlat a través dels colors d'interferència dels minerals observats al microscopi. El rebaixat i acabat definitiu de les làmines, fins aconseguir un gruix de 30 γm (quan el quars presenta un color gris-blanc de primer ordre), s'ha realitzat manualment mitjançant carborúndum en pols de gra 600. Finalment les làmines han estat cobertes amb un cobremostres adherit amb NOA61 i sotmeses novament a llum ultraviolada.

Les observacions de les làmines primes i les seves microfotografies s'han realitzat emprant diversos microscopis polaritzats. La major part de l'estudi s'ha desenvolupat al Departament d'Arqueologia de la Universitat de Sheffield (Regne Unit), emprant un microscopi de la Leica Laborlux 12, amb magnificacions de 25X, 40X, 100X i 400X. Les microfotografies s'han realitzades al Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia de la Universitat de Barcelona, amb una càmera analògica acoblada al microscopi. Quant als materials de construcció (teules), les observacions i les microfotografies s'han realitzat a l'*Institute of Advanced Materials, Physicochemical Processes, Nanotechnology and Microsystems, National Center for Scientific Research "Demokritos"* d'Atenes (Grècia), fent servir un microscopi Leica DMRXP, equipat amb una càmera digital Leica DFC295.

Primerament s'ha dut a terme una observació de les làmines atenent fonamentalment a les característiques principals de les inclusions no plàstiques (naturalesa, forma, mida, etc.) que contenen cada un dels individus ceràmics estudiats (Kerr, 1977; MacKenzie i Adams, 1994; Reedy, 2008). Això ha permès realitzar una primera separació dels individus en diferents grups. Posteriorment, un cop definits els criteris diagnòstics sobre els quals s'han acabat elaborant els agrupaments finals, és a dir, les fàbriques petrogràfiques, s'ha procedit a la seva descripció. Aquesta descripció s'ha realitzat seguint una versió modificada (Quinn, 2013) del sistema proposat per Whitbread (1989, 1995), la qual té en compte els tres components principals —la matriu, les inclusions i la porositat— així com les característiques texturals. Quant a la matriu, és important observar i descriure: el color, si és o no és calcària, si és òpticament activa o inactiva, etc. Les inclusions es divideixen, segons les seves mides, en fracció fina i fracció gruixuda i s'ordenen segons la seva freqüència. De la fracció gruixuda, es descriuen els minerals i les roques presents (la forma, l'orien-

tació, etc.). Finalment, la porositat es descriu segons la seva forma i mida, la seva orientació preferent i es té en compte qualsevol característica distintiva, com ara la presència de marges negres o de calcita secundària en el seu interior.

5.2.4 Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER)

Un cop identificades les diferents produccions i fàbriques, a partir dels resultats de FRX, DRX i MO, determinats individus han estat seleccionats per al seu estudi per Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER). Cal tenir en compte que si les mostres que componen els diversos grups presentaran característiques químiques, mineralògiques i petrogràfiques homogènies, les característiques físiques són similars i, per tant, la microestructura i el seu estadi de sinterització seran semblants i no es considera necessari analitzar-les totes. En el cas que dins de les diferents produccions identificades s'hagin pogut identificar diferents fàbriques, s'ha analitzat una mostra de cadascuna per observar les diferències que presenten en la seva microestructura i estadi de sinterització de la matriu. No obstant, això no ha estat sempre possible per la manca de mostra. D'altra banda, també han estat seleccionades per aquest estudi totes teules, així com un gran nombre d'olles. Els motius d'aquesta selecció rau en el propi interès arqueològic d'aquests materials, és a dir, per qüestions plantejades a partir de la interpretació de les dades obtingudes per FRX, DRX i MO.

Les mostres ceràmiques han estat tallades transversalment a la paret de les peces, per tal d'obtenir, per una banda, fractures fresques i, per l'altra, confeccionar seccions polides de diversos individus. Quant a les seccions polides, la seva preparació s'ha realitzat al laboratori del Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia de la Universitat de Barcelona. Els fragments ceràmics han estat embotits en un motlle amb resina epoxi, amb una mescla de 2.5 g de resina Buehler Epothin amb 0.9 g d'enduridor. Un cop la resina s'ha consolidat (aproximadament 24 h), la mostra ha estat extreta del motlle i polida mitjançant una polidora automàtica Buehler Phoenix Beta, fins a obtenir una superfície totalment plana. El procés de polit s'ha realitzat en quatre etapes. Per a les tres primeres s'han emprat discs de paper abrasius de carbur de silici (carborúndum), amb una disminució successiva

de la mida de gra del disc —320 (P400), 400 (P800) i 600 (P1200)— i aigua destil·lada com a lubricant, i una velocitat angular de 250 rpm i una força (individual) de 15 N o 3-5 Ib_f , durant 1-2 minuts per a cada disc de paper, en ambdues direccions. Posteriorment, en la quarta etapa, s'ha realitzat un polit utilitzant un pany de vellut i partícules de diamant en suspensió (sense aigua), a una velocitat de 150 rpm i aplicant la mateixa força sobre la mostra, durant 3-4 minuts. Finalment, les mostres han sigut netejades individualment, durant un minut, mitjançant un bany d'ultrasons amb aigua destil·lada.

Tant les seccions polides com les fractures fresques han estat adherides a un portamostres metàl·lic amb silicona, recoberta amb plata col·loïdal, i s'han fet conductores per deposició d'una capa de carboni en una atmosfera d'alt buit.

Les observacions d'aquests fractures fresques i seccions polides s'ha realitzat amb un aparell JEOL JSM-6510 i amb un FEI Quanta 200, equipats amb un sistema de microanàlisi per dispersió d'energies de Raigs X i preparats per a l'adquisició d'imatges digitals. El voltatge d'acceleració emprat ha estat de 20 kV, la intensitat en el feix d'1 nA i el temps de comptatge en la microanàlisi de 100 s. Les observacions de les matrius s'han realitzat a 2000X.

Aquests microscopis electrònics de rastreig permeten obtenir imatges de gran resolució per a l'estudi de superfícies a partir de la interacció d'un feix primari d'electrons amb la mostra que es vol estudiar. La tècnica consisteix a enviar un feix d'electrons sobre la mostra i mitjançant un detector apropiat enregistrar el resultat d'aquesta interacció. Les imatges que s'obtenen corresponen a electrons secundaris (ES) o electrons retrodispersats (ER) emesos després de la interacció amb la mostra d'un feix incident d'electrons monocinètics (totes les partícules es mouen a la mateixa velocitat). D'aquesta manera es poden obtenir dades morfològiques i també realitzar anàlisis químiques de la mostra.

L'aplicació de la MER per l'estudi de ceràmiques arqueològiques fou implantada per Maniatis i Tite (1979) a finals dels anys 70 del segle passat. Aquests autors varen realitzar experiments de recocció amb 200 ceràmiques arqueològiques, a temperatures conegudes, en atmosfera oxidant, en un forn de laboratori. L'estudi dels individus per MER, fet després de les recocccions, els va permetre seguir el procés i

desenvolupament de la vitrificació de la matriu. En base a aquest desenvolupament i, conjuntament amb les dades procedents de l'anàlisi química per FRX, van poder definir tres tipus d'argiles utilitzades en la producció de ceràmiques antigues i establir, per a cadascuna d'elles, tres estadis de vitrificació relacionats amb la temperatura de cocció:

- Argiles no calcàries altament refractàries: són aquelles que contenen menys d'un 10 % dels fluxos K_2O , Fe_2O_3 , CaO , MgO i TiO_2 . La matriu de les ceràmiques fabricades amb aquestes argiles presenten un estadi de vitrificació inicial (V_i) després de coure's a 950/1000 °C en atmosfera oxidant. Amb l'increment de la temperatura, augmenta progressivament la fase vítria produint-se un estadi de vitrificació continuada (V_c) i uns 150 °C després d'haver-se iniciat l'estadi de vitrificació inicial es produeix la fase de vitrificació total (V_t).
- Argiles no calcàries poc refractàries: són aquelles que contenen entre un 10 i un 20 % dels fluxos citats i el CaO present és, normalment, inferior al 5 %. La fase de vitrificació inicial en aquest cas es produeix a partir dels 800/850 °C en atmosfera oxidant i la fase vítria s'incrementa progressivament amb l'increment de la temperatura (V_c), separant la fase de vitrificació inicial de la fase de vitrificació total (V_t) uns 150 °C.
- Argiles calcàries poc refractàries: el contingut total dels fluxos citats és superior al 15 % i el CaO és, normalment, superior al 5 % i pot arribar a més del 30 %. La fase de vitrificació inicial s'inicia a partir dels 800/850 °C però en aquest cas, la fase de vitrificació continuada intermèdia (V_c) forma una estructura que es manté sense canvis significatius durant 200 °C fins arribar als 1050 °C, probablement com a resultat de la formació de silicats càlcics cristal·lins. Per sobre dels 1050 °C la vitrificació s'incrementa ràpidament i la fase de vitrificació total (V_t) s'aconsegueix aproximadament als 1150 °C.

5.2.5 Assaig experimental: *testing method in 3-point bending*

Si la ceràmica s'ha convertit en un dels principals elements a estudiar en tots aquells jaciments on aquesta és present, en gran part, és perquè la seva durabilitat ha

fet d'aquest material un dels elements més abundants en la majoria de jaciments arqueològics. Aquesta durabilitat està relacionada amb la capacitat de resistència a la deformació mecànica durant l'ús i durant el període d'enterrament i respon a unes propietats que estan estretament lligades als materials ceràmics. Tot i així, els materials ceràmics cuits estan considerats, des del punt de vista d'ús quotidià, és a dir, un cop acabats i destinats a un ús concret, com a materials rígids i fràgils. Les propietats més directament relacionades amb les ceràmiques són la duresa (*hardness*) i la resistència mecànica (*strength*) (Davidge, 1979).

Si bé totes dues fan referència a la capacitat de resistència d'un material a la deformació mecànica, la duresa denota deformacions que afecten la superfície mentre que la resistència mecànica respon a les tensions que afecten tot el cos de la peça en qüestió. Aquestes propietats depenen d'una combinació de variables, sent les més importants, en el cas de la duresa: la cocció, les impureses presents en la matèria primera utilitzada, la microestructura de la peça i el tractament de la superfície. Per contra, la resistència mecànica d'una ceràmica (cuïta) està relacionada amb de la seva composició, les seves propietats físiques, el modelatge, les condicions d'assecamment, la cocció i les condicions tèrmiques d'ús. Així doncs, el comportament de les ceràmiques, és a dir, el seu rendiment i eficàcia durant l'ús al qual estan destinades, dependrà de les característiques d'aquestes propietats assolides durant el procés de fabricació.

Avui dia i degut a l'ús de materials ceràmics en diversos camps com la medicina o la indústria, l'enginyeria ha desenvolupat diverses tècniques per avaluar els materials ceràmics sotmetent-los a diversos assaigs a partir de l'aplicació de diferents forces sota les que un material ceràmic pot estar sotmès durant el seu ús. El problema que presenta l'aplicació d'aquestes tècniques per avaluar els materials ceràmics arqueològics és que, d'una banda, precisen de diversos espècimens del mateix individu perquè l'experiment tingui validesa estadística i, d'altra banda, que cadascun dels espècimens ha de comptar amb unes mides mínimes determinades per a poder realitzar l'experiment. Cal destacar que a nivell d'investigació industrial i, en menor mesura, arqueològic existeixen diversos estudis sobre les propietats de les teules (Franke i Bentrup, 1993a,b; Raimondo *et al.*, 2009; García Ten *et al.*, 2010a,b;

Sánchez de Rojas *et al.*, 2011).

Per avaluar la resistència a la fractura (*flexural strength*) dels materials de construcció s'han tallat un seguit de barres (entre 2 i 4 barres de cada individu, dependent de la disponibilitat), d'aproximadament 10 mm d'amplada x 10 mm de gruix x 50-90 mm de longitud. Posteriorment, aquestes barres s'han polit fins a obtenir superfícies planes i absolutament paral·leles. El test s'ha efectuat amb un aparell INSTRON 5982, a 100 kN i a un ritme de càrrega constant de 100 $\mu\text{m}/\text{min}$, i les barres ha estat fixades a una plantilla amb 3 suports metàl·lics (*testing method in 3-point bending*).

El càlcul del mòdul de ruptura s'ha realitzat d'acord amb la fórmula:

$$\sigma fM = \left(\frac{3F_M L}{2bh^2} \right) \quad (3)$$

on σfM és la resistència a la fractura, en MPa; F_M és la força màxima (la càrrega en el punt de fractura), en newtons (N); L és la longitud de la distància entre suports (*span*), en mm —en aquest cas, ajustat a 40.8 mm—; b és l'amplada de l'espècimen, en mm; h és el gruix de l'espècimen, en mm.

Els resultats han estat avaluats tenint en compte els diferents factors que poden determinar la resistència dels materials ceràmics emprats en construcció. En primer lloc, s'han comparat els resultats de les teules recuperades a l'assentament basc de Hare Harbour-1 (Petit-Mécatina, Quebec) amb les teules procedents del País Basc. L'objectiu d'aquesta comparació ha estat contrastar com afecten les diferents condicions climàtiques a les quals van estar sotmesos aquests materials durant el seu ús, tenint en compte que les condicions climàtiques de les dues zones d'on procedeixen els individus analitzats són molt diferents. En segon lloc, s'han comparat també els resultats entre les diferents produccions identificades, és a dir, segons les URCP definides mitjançant el tractament estadístic de les dades composicionals obtingudes per FRX. En tercer lloc, aquests resultats s'han posat en relació amb la TCE estimada a partir de la DRX, amb la finalitat de determinar si la temperatura de cocció afecta o no a la resistència del material ceràmic. En quart lloc, també s'han comparat amb les fàbriques petrogràfiques observades per MO, per determinar com pot afectar en la seva ruptura la presència de determinades inclusions i la porositat

del material.