



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](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://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](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://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](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://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 6

## Resultats

Per a la present Tesi Doctoral, tal com s'ha detallat en els Capítols 4 i 5, s'ha analitzat per Fluorescència de Raigs X (FRX) i Difracció de Raigs X (DRX) una mostra formada per 208 individus ceràmics (Ic). Tots aquells individus dels quals restava un fragment suficientment gran per confeccionar una làmina prima (177 Ic) han estat estudiats mitjançant Microscòpia Òptica (MO). També s'ha realitzat un assaig experimental (*testing method in 3-point bending*) per avaluar la resistència a la fractura (propietats mecàniques) dels materials de construcció (16 Ic). Finalment, tenint en compte els resultats de les anteriors tècniques analítiques, una àmplia selecció d'aquests individus ha estat estudiada per Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER).

Quant als resultats obtinguts, en primer lloc es realitzarà una caracterització general de la mostra d'estudi, basada en els resultats del tractament estadístic de les dades químiques i de l'estudi petrogràfic. En segon lloc, s'aprofundirà en l'anàlisi de les produccions ceràmiques identificades que aporten uns resultats més significatius al coneixement d'aquesta activitat artesanal. És a dir, es caracteritzaran detalladament aquelles produccions que s'han considerat més importants, ja sigui per les seves particularitats químiques i/o petrogràfiques o bé per la quantitat d'individus ceràmics que les conformen. Així doncs, degut a la seva poca rellevància, no es caracteritzaran individualitzadament, per una banda, aquelles produccions representades per un o molt pocs individus. Per altra banda, tampoc es consideraran aquelles agrupacions formades exclusivament per individus datats amb anterioritat al segle

XIV o recuperats durant la prospecció realitzada en diversos municipis d'Àlaba. Finalment, la caracterització d'aquells individus que han estat associats a Grups de Referència (GR) de tallers peninsulars, tampoc serà detallada, ja que aquesta ha sigut àmpliament tractada per altres investigadors.

## 6.1 Caracterització química general

A la Taula 29 (Annex 1) es presenten: els valors determinats per FRX per a les concentracions elementals dels 208 Ic, expressats en tant per cent (%) en els elements majors i menors (expressats en òxids) i en parts per milió (ppm) en els elements traces; el valor de la pèrdua al foc (PAF), expressat en %; i la suma de les concentracions dels elements majors, menors i traces i de la PAF, la qual es troba en el rang 98-102 %. Cal recordar que no s'han pogut determinar els elements traces de 2 Ic (EHU031 i EHU032), ja que el pes del fragment ceràmic no ho ha permès. Conseqüentment, aquests 2 individus no han estat considerats en el tractament estadístic que es presenta a continuació.

Amb la finalitat de quantificar la variabilitat continguda en el conjunt de dades composicionals s'ha realitzat una matriu de variació composicional<sup>22</sup> (MVC) (Taula 1 i Fig. 6). Com era d'esperar, la variació total (vt) és molt alta ( $vt = 6.787279$ ) (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003), sent un clar reflex de la heterogeneïtat del conjunt ceràmic analitzat, el qual està format per produccions ceràmiques molt diverses, de diferents cronologies i procedències.

---

<sup>22</sup>A més a més de permetre quantificar la variació total (vt) present a la matriu de dades, també permet investigar l'origen d'aquesta variabilitat, és a dir, el grau de variabilitat introduït per cada element químic en el conjunt de dades.

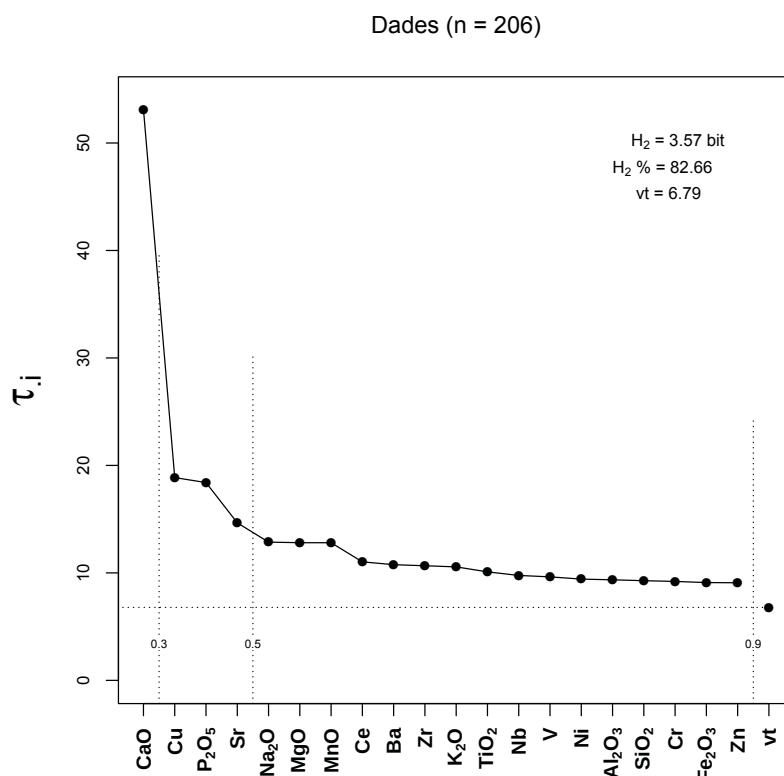
|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO       | CaO       | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|-------------------------------|------------------|-----------|-----------|-------------------|------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.284592                       | 0.287391  | 0.766613                      | 0.305290         | 0.402410  | 2.611527  | 0.402858          | 0.308370         | 0.227860         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.284592                       | 0                              | 0.686640  | 0.973616                      | 0.033873         | 0.691174  | 3.279521  | 0.460611          | 0.107041         | 0.045799         |
| MnO                            | 0.287391                       | 0.686640                       | 0         | 0.721967                      | 0.695996         | 0.358936  | 2.039848  | 0.458049          | 0.730398         | 0.597763         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.766613                       | 0.973616                       | 0.721967  | 0                             | 1.054980         | 0.748146  | 1.907870  | 1.148861          | 0.959647         | 1.014862         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.305290                       | 0.033873                       | 0.695996  | 1.054980                      | 0                | 0.781160  | 3.543463  | 0.467589          | 0.167186         | 0.027323         |
| MgO                            | 0.402410                       | 0.691174                       | 0.358936  | 0.748146                      | 0.781160         | 0         | 1.562243  | 0.632880          | 0.679874         | 0.659845         |
| CaO                            | 2.611527                       | 3.279521                       | 2.039848  | 1.907870                      | 3.543463         | 1.562243  | 0         | 2.839986          | 3.201809         | 3.343044         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.402858                       | 0.460611                       | 0.458049  | 1.148861                      | 0.467589         | 0.632880  | 2.839986  | 0                 | 0.601813         | 0.411051         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.308370                       | 0.107041                       | 0.730398  | 0.959647                      | 0.167186         | 0.679874  | 3.201809  | 0.601813          | 0                | 0.117441         |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.227860                       | 0.045799                       | 0.597763  | 1.014862                      | 0.027323         | 0.659845  | 3.343044  | 0.411051          | 0.117441         | 0                |
| Ba                             | 0.320256                       | 0.117578                       | 0.721480  | 0.868470                      | 0.131613         | 0.803050  | 3.464242  | 0.570476          | 0.208084         | 0.157471         |
| Nb                             | 0.283018                       | 0.033921                       | 0.693166  | 1.013019                      | 0.024795         | 0.748847  | 3.392187  | 0.453965          | 0.120913         | 0.031534         |
| Zr                             | 0.285336                       | 0.102598                       | 0.660327  | 1.061544                      | 0.035932         | 0.814025  | 3.614410  | 0.489424          | 0.220520         | 0.039778         |
| Sr                             | 0.606278                       | 0.721501                       | 0.691264  | 0.689769                      | 0.819954         | 0.539543  | 1.622481  | 0.749210          | 0.729844         | 0.745846         |
| Ce                             | 0.380826                       | 0.150832                       | 0.799801  | 1.048115                      | 0.131893         | 0.730149  | 3.402194  | 0.543891          | 0.274354         | 0.153090         |
| V                              | 0.255044                       | 0.053494                       | 0.649371  | 1.037004                      | 0.054549         | 0.662913  | 3.356598  | 0.413827          | 0.183888         | 0.064216         |
| Zn                             | 0.099696                       | 0.298109                       | 0.361476  | 0.671687                      | 0.346583         | 0.401044  | 2.422773  | 0.462117          | 0.317570         | 0.273907         |
| Cu                             | 0.898509                       | 0.938352                       | 0.743118  | 0.880708                      | 1.056567         | 0.666353  | 1.873132  | 0.936408          | 1.068217         | 1.028235         |
| Ni                             | 0.145608                       | 0.303339                       | 0.337534  | 0.824749                      | 0.358764         | 0.333338  | 2.381790  | 0.421824          | 0.374717         | 0.290154         |
| Cr                             | 0.227148                       | 0.073184                       | 0.571964  | 1.011802                      | 0.057370         | 0.593282  | 3.271336  | 0.399717          | 0.187636         | 0.045341         |
| $\tau_i$                       | 9.098631                       | 9.355777                       | 12.806488 | 18.403429                     | 10.094880        | 12.809213 | 53.130453 | 12.864555         | 10.559322        | 9.274561         |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.745967                       | 0.725464                       | 0.529988  | 0.368805                      | 0.672349         | 0.529875  | 0.127747  | 0.527595          | 0.642776         | 0.731817         |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.992832                       | 0.976853                       | 0.902820  | 0.791784                      | 0.974495         | 0.807527  | -0.665719 | 0.991653          | 0.982193         | 0.979687         |

|                                | Ba        | Nb       | Zr        | Sr        | Ce        | V        | Zn       | Cu        | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.320256  | 0.283018 | 0.285336  | 0.606278  | 0.380826  | 0.255044 | 0.099696 | 0.898509  | 0.145608 | 0.227148 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.117578  | 0.033921 | 0.102598  | 0.721501  | 0.150832  | 0.053494 | 0.298109 | 0.938352  | 0.303339 | 0.073184 |
| MnO                            | 0.721480  | 0.693166 | 0.660327  | 0.691264  | 0.799801  | 0.649371 | 0.361476 | 0.743118  | 0.337534 | 0.571964 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.868470  | 1.013019 | 1.061544  | 0.689769  | 1.048115  | 1.037004 | 0.671687 | 0.880708  | 0.824749 | 1.011802 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.131613  | 0.024795 | 0.035932  | 0.819954  | 0.131893  | 0.054549 | 0.346583 | 1.056567  | 0.358764 | 0.057370 |
| MgO                            | 0.803050  | 0.748847 | 0.814025  | 0.539543  | 0.730149  | 0.662913 | 0.401044 | 0.666353  | 0.333338 | 0.593282 |
| CaO                            | 3.464242  | 3.392187 | 3.614410  | 1.622481  | 3.402194  | 3.356598 | 2.422773 | 1.873132  | 2.381790 | 3.271336 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.570476  | 0.453965 | 0.489424  | 0.749210  | 0.543891  | 0.413827 | 0.462117 | 0.936408  | 0.421824 | 0.399717 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.208084  | 0.120913 | 0.220520  | 0.729844  | 0.274354  | 0.183888 | 0.317570 | 1.068217  | 0.374717 | 0.187636 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.157471  | 0.031534 | 0.039778  | 0.745846  | 0.153090  | 0.064216 | 0.273907 | 1.028235  | 0.290154 | 0.045341 |
| Ba                             | 0         | 0.135052 | 0.162783  | 0.696584  | 0.168558  | 0.172982 | 0.339164 | 1.089823  | 0.431914 | 0.206506 |
| Nb                             | 0.135052  | 0        | 0.054545  | 0.733541  | 0.150104  | 0.092382 | 0.312373 | 1.054456  | 0.346640 | 0.090230 |
| Zr                             | 0.162783  | 0.054545 | 0         | 0.855487  | 0.140900  | 0.118373 | 0.349845 | 1.161439  | 0.401800 | 0.093779 |
| Sr                             | 0.696584  | 0.733541 | 0.855487  | 0         | 0.728243  | 0.771715 | 0.591918 | 0.942978  | 0.660654 | 0.761951 |
| Ce                             | 0.168558  | 0.150104 | 0.140900  | 0.728243  | 0         | 0.146414 | 0.383441 | 1.101889  | 0.451916 | 0.141316 |
| V                              | 0.172982  | 0.092382 | 0.118373  | 0.771715  | 0.146414  | 0        | 0.301120 | 0.985489  | 0.272453 | 0.039063 |
| Zn                             | 0.339164  | 0.312373 | 0.349845  | 0.591918  | 0.383441  | 0.301120 | 0        | 0.772005  | 0.121661 | 0.256322 |
| Cu                             | 1.089823  | 1.054456 | 1.161439  | 0.942978  | 1.101889  | 0.985489 | 0.772005 | 0         | 0.728612 | 0.942854 |
| Ni                             | 0.431914  | 0.346640 | 0.401800  | 0.660654  | 0.451916  | 0.272453 | 0.121661 | 0.728612  | 0        | 0.236223 |
| Cr                             | 0.206506  | 0.090230 | 0.093779  | 0.761951  | 0.141316  | 0.039063 | 0.256322 | 0.942854  | 0.236223 | 0        |
| $\tau_i$                       | 10.766087 | 9.764688 | 10.662846 | 14.658760 | 11.027926 | 9.630894 | 9.082808 | 18.869144 | 9.423691 | 9.207026 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.630431  | 0.695084 | 0.636535  | 0.463019  | 0.615463  | 0.704740 | 0.747267 | 0.359703  | 0.720236 | 0.737185 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.981083  | 0.975303 | 0.977278  | 0.909387  | 0.977967  | 0.981420 | 0.992780 | 0.789229  | 0.986597 | 0.984240 |
| vt                             | 6.787279  |          |           |           |           |          |          |           |          |          |

**Taula 1:** Matriu de variació composicional de 206 Ic que formen la mostra d'estudi. A cada columna  $i$  ( $i=1, \dots, S$ ) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna  $i$ ; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) i els valors corresponents  $\tau_i$  ( $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, S$ ).





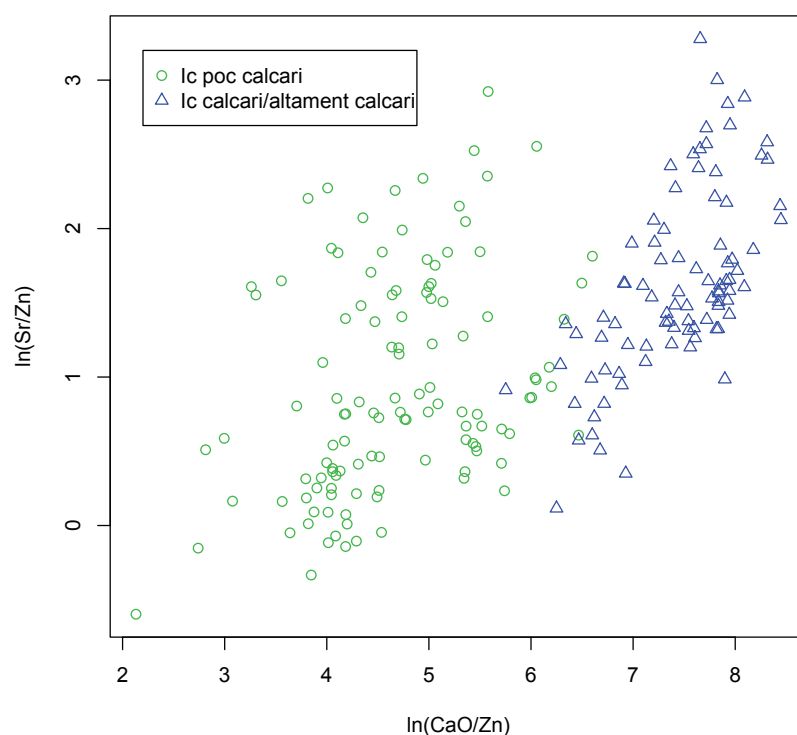
**Figura 6:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional de 206 Ic que formen la mostra d'estudi. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Aquesta variació composicional és deguda principalment a les variacions relatives dels components CaO ( $\tau_i = 53.130453$ ), Cu ( $\tau_i = 18.869144$ ), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\tau_i = 18.403429$ ) i Sr ( $\tau_i = 14.658760$ ), és a dir, aquests quatre components introdueixen en el conjunt de dades una  $vt/\tau_i < 0.5$ . Per contra, el Zn ( $\tau_i = 9.082808$ ) és l'element que menys variabilitat introdueix en el conjunt de dades i, per tant, el que s'ha utilitzat com a divisor en la transformació en logaritmes de raons.

Quant a l'alta variabilitat que introdueix el CaO en el conjunt de dades, aquesta és deguda al fet que en l'heterogeni conjunt ceràmic estudiat es troben individus que presenten uns valors de CaO que oscil·len entre 0.06 % i 26.19 % (Taula 29, Annex 1). És a dir, hi ha representades diferents produccions ceràmiques definides tècnicament com a poc calcàries (CaO < 5-6 %), calcàries (5-6 % < CaO < 15-20 %) i altament calcàries (CaO > 15-20 %).

En la majoria dels individus analitzats els valors de Sr, el qual també introdueix

una important variabilitat en el conjunt de dades, estan associats als valors de CaO. En el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{CaO}/\text{Zn})$ - $\ln(\text{Sr}/\text{Zn})$  (Fig. 7) es pot observar una correlació positiva entre aquests dos elements, especialment en el cas de les ceràmiques calcàries i altament calcàries. Cal assenyalar que 2 individus presenten uns valors aberrants de Sr, els quals superen el límit superior de regressió, establert en 1370 ppm (Taules 25 i 27, Annex 1): 2015 ppm l'Ic EHU167 i 1408 ppm l'Ic EHU036 (Taula 29, Annex 1). En el cas de les ceràmiques poc calcàries, s'observen individus que presenten valors relatius de Sr baixos i individus que presenten valors relatius alts d'aquest element. Les altes concentracions de Sr en aquests individus són difícils d'interpretar. Tot i que existeix la possibilitat d'un enriquiment d'aquest component degut a una alteració i/o contaminació postdeposicional d'aquests individus, l'estudi dels resultats no apunta en aquesta direcció<sup>23</sup>.



**Figura 7:** Diagrama bivariant del  $\ln(\text{CaO}/\text{Zn})$  a les abscisses i del  $\ln(\text{Sr}/\text{Zn})$  a les ordenades de 206 Ic que formen la mostra d'estudi.

L'alta variabilitat introduïda pel Cu i el  $\text{P}_2\text{O}_5$  és deguda, entre altres motius, a

<sup>23</sup>Veure PB4 i PB5 (Apartats 6.7 i 6.8).

la presència d'alteracions i contaminacions postdeposicionals, ja que aquests dos elements sovint participen d'aquests processos. Cal tenir present que els enriquiments en fòsfor per la presència de matèria orgànica en els medis de deposició són relativament comuns (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a), així com també són freqüents els enriquiments postdeposicionals en coure, deguts a la proximitat de la ceràmica, durant l'enterrament, a un objecte manufacturat amb coure. En el cas del  $P_2O_5$ , 7 individus sobrepassen el límit superior de regressió d'aquest element, establert en 1.39 % en les condicions analítiques actuals (Taula 27, Annex 1). Entre ells destaquen els Ic EHU163 i EHU073 amb un valor de  $P_2O_5$  de 3.28 % i 2 %, respectivament. Quant al Cu, i tenint en compte que més del 90 % dels individus analitzats presenten valors inferiors a 100 ppm, destaquen especialment els valors dels Ic EHU224 i EHU007, amb 1079 ppm i 464 ppm, respectivament. Per aquest motiu aquests dos components no ha estat presos en consideració en el posterior tractament estadístic general.

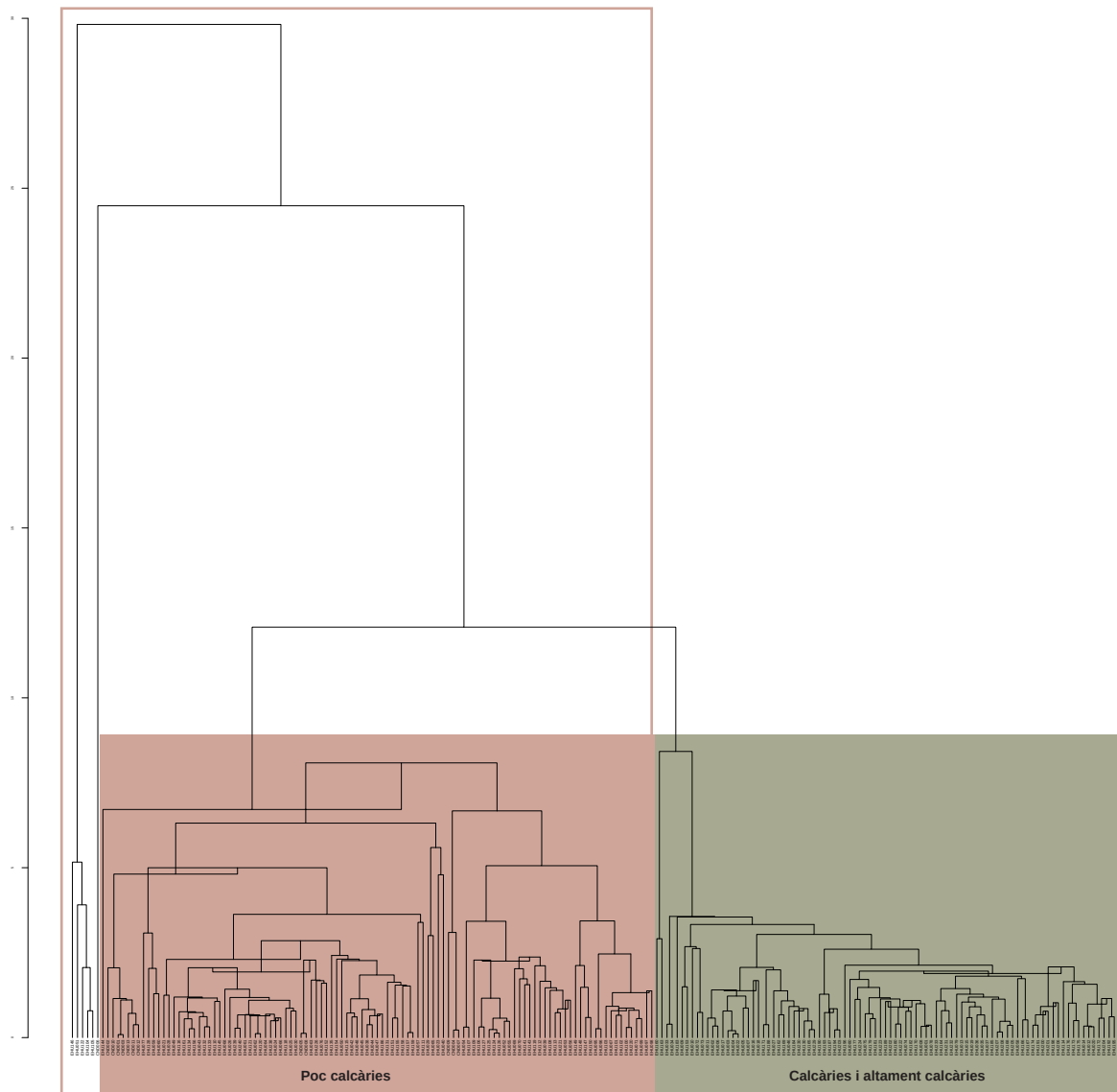
Com a resum del tractament estadístic de les dades químiques es presenta el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments<sup>24</sup> (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO,  $TiO_2$ , MgO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Ni i Cr, amb el Zn com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 8).

En aquest dendrograma s'observa, com era d'esperar, una important dispersió dels individus, que apunta clarament a un origen poligenètic, és a dir, a l'existència d'individus de diverses proveniències. Però, tot i aquesta gran heterogeneïtat, l'estudi del dendrograma permet determinar una estructura en dues grans agrupacions, segons els continguts de CaO dels individus analitzats. Les ceràmiques poc calcàries (116 Ic amb  $CaO < 5-6$  %) es troben situades a la part esquerra del dendrograma, mentre que les ceràmiques calcàries i altament calcàries (90 Ic<sup>25</sup> amb  $CaO > 5-6$  %)

---

<sup>24</sup>En aquest gràfic s'observa la unió de tots els individus analitzats que es troben a la seva base. A partir d'un procés jeràrquic d'aglomeració s'estableix la unió, per etapes, d'un individu amb un altre individu o amb un grup d'individus, o bé d'un grup amb un altre grup, fins a l'obtenció d'un únic grup format per tots els individus analitzats. Com menor és la distància de la unió respecte a la base del gràfic, major és la similitud química entre els individus que s'uneixen.

<sup>25</sup>Als quals s'hauria d'adjuntar els Ic EHU031 i EHU032, no incorporats en aquest tractament estadístic.



**Figura 8:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, de 206 Ic que formen la mostra d'estudi, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el Zn com a divisor.

estan situades a la dreta del dendrograma.

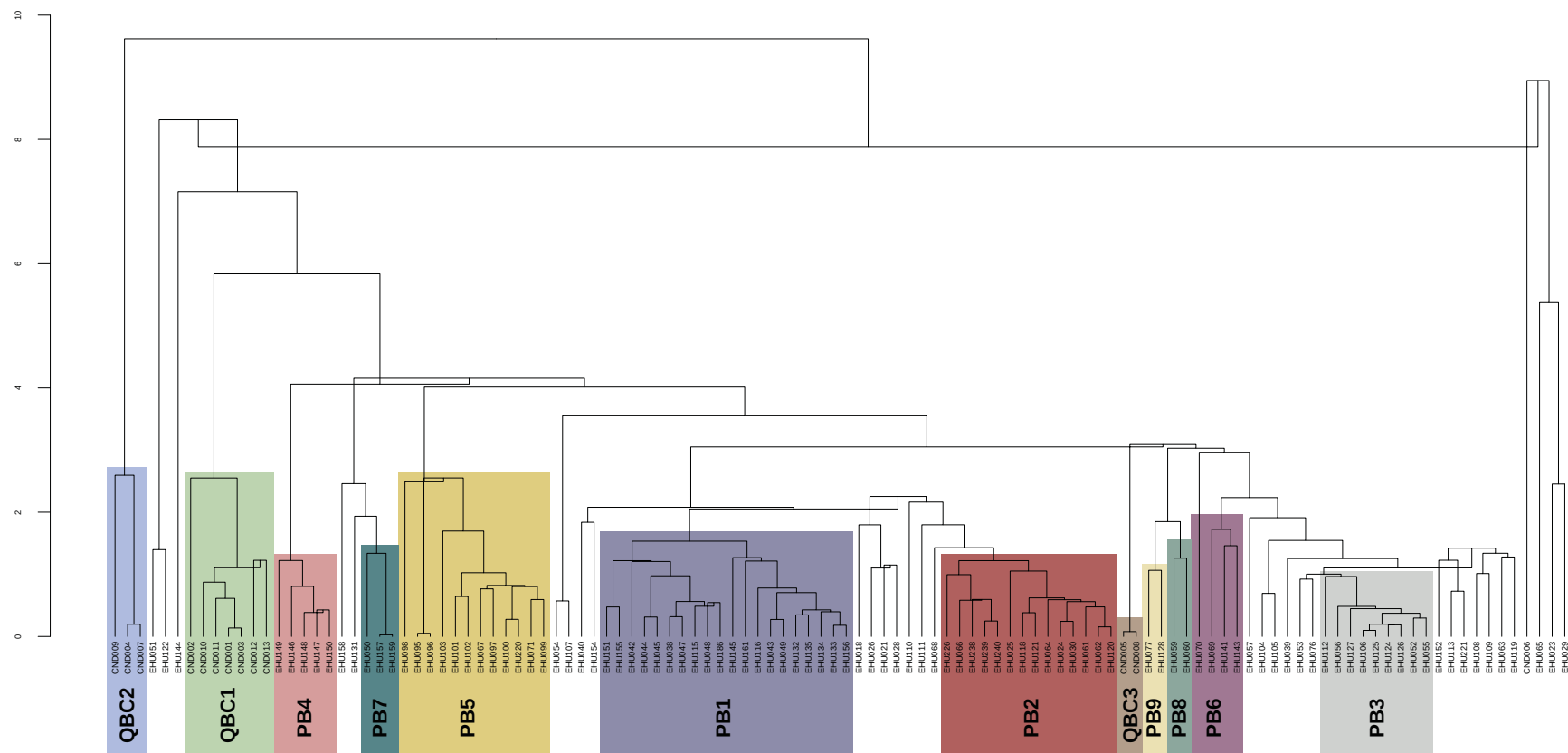
Pel que fa als tipus ceràmics, cal destacar que el conjunt analitzat de ceràmiques no vidrades i de materials de construcció (teules), així com la majoria de les ceràmiques vidrades, queden agrupades a la part esquerra del dendrograma, és a dir, són ceràmiques poc calcàries. En canvi, les majòliques es troben a la part dreta del dendrograma, ja que són ceràmiques calcàries o altament calcàries, a excepció de 3 individus (Fig. 9).



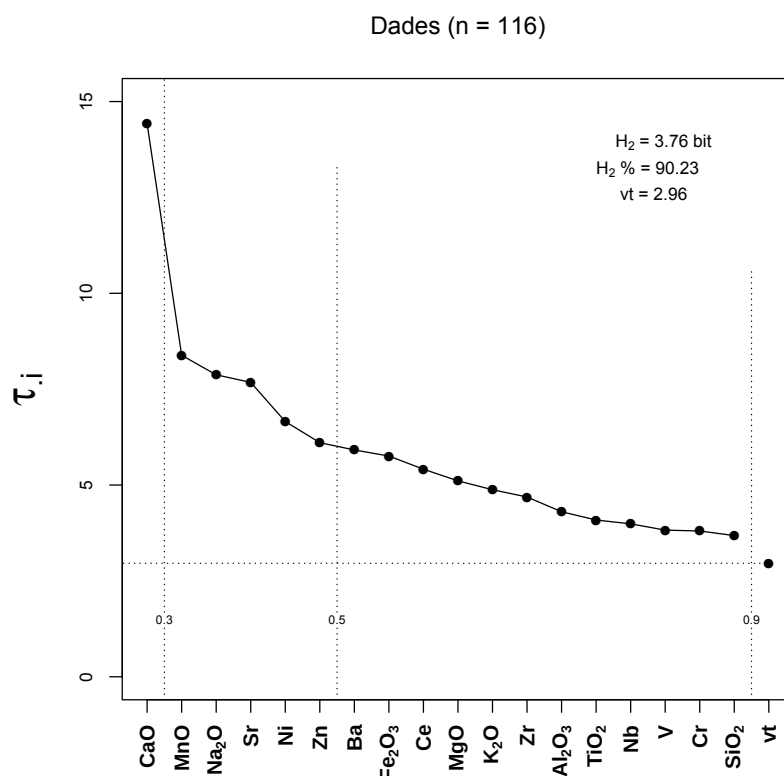
**Figura 9:** Talladors i plat de ceràmica majòlica amb baixos continguts de CaO (Fotografies d'Escibano-Ruiz).

Quant al conjunt de ceràmiques poc calcàries, sense tenir en compte el  $P_2O_5$  i el Cu, la MVC mostra una variació total (vt) de 2.96 (Fig. 11). El dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO,  $TiO_2$ , MgO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, amb el  $SiO_2$  com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 10), mostra una estructura complexa. No obstant, s'han definit 12 agrupacions<sup>26</sup>: 9 corresponents a ceràmiques procedents del País Basc (PB1-PB9) i 3 corresponents a les teules procedents del Quebec (QBC1-QBC3). Com s'ha esmentat anteriorment, aquelles agrupacions que s'han considerat més significatives seran analitzades i caracteritzades individualment en els següents apartats.

<sup>26</sup>Catalogades amb les sigles PB, que corresponen a les inicials de País Basc, i QBC, que corresponen a les consonants de Quebec.

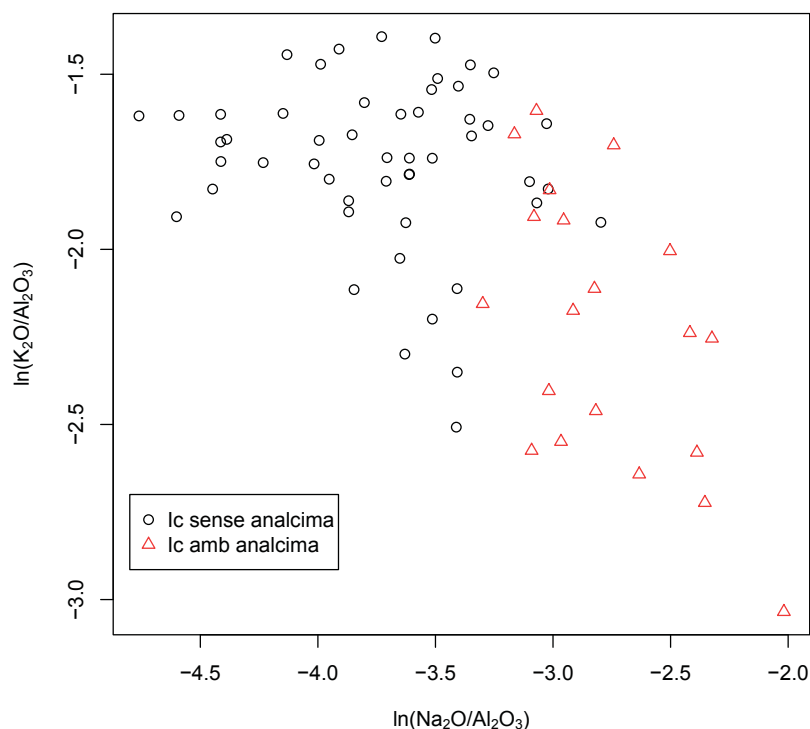


**Figura 10:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 116 Ic poc calcaris, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  i  $\text{Cr}$ , transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $\text{SiO}_2$  com a divisor.



**Figura 11:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 116 Ic poc calcàris. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

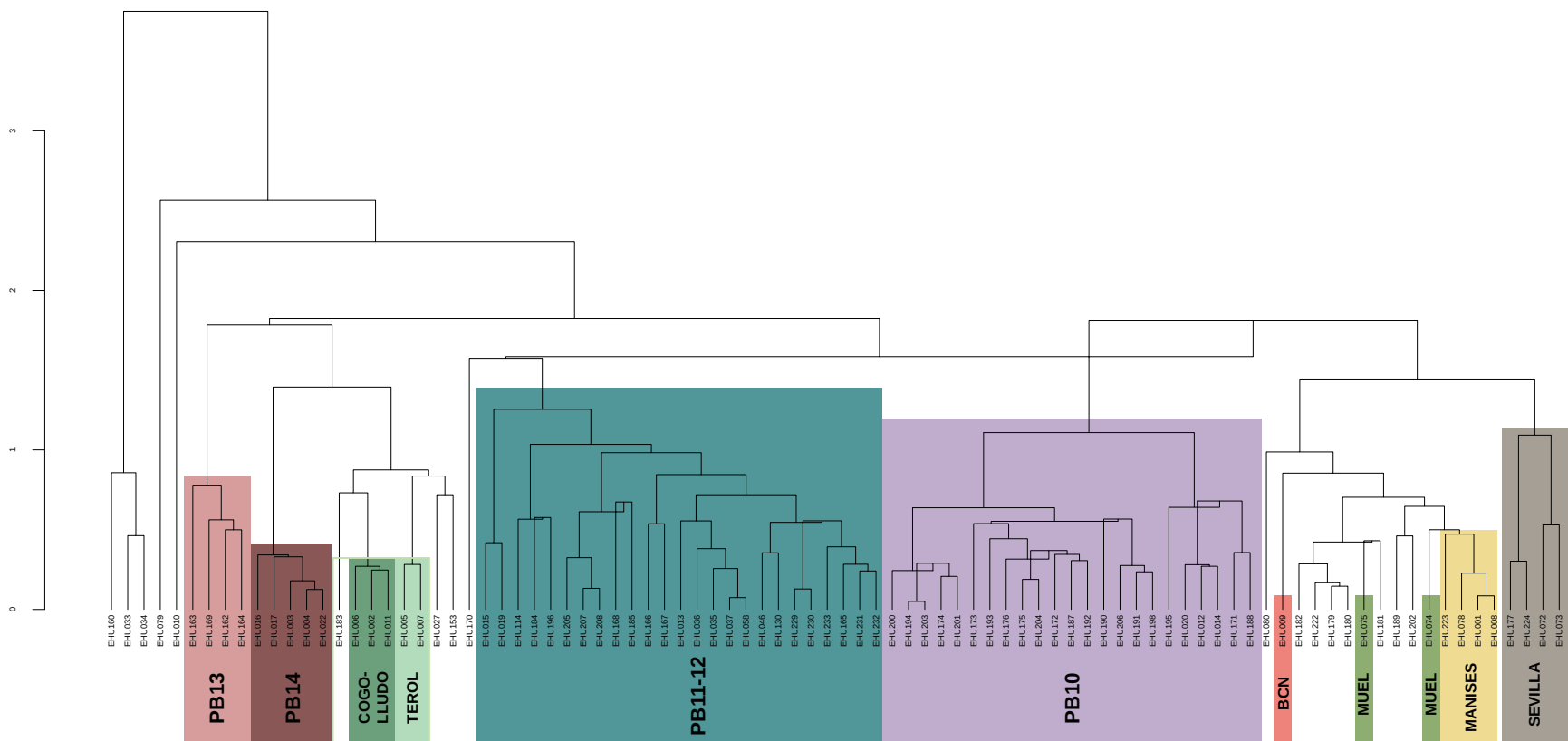
En referència a les ceràmiques calcàries i altament calcàries, cal destacar que en alguns individus s'ha detectat, i confirmat mitjançant l'estudi per Difracció de Raigs X (DRX), la presència d'analcima: una zeolita sòdica que apareix com a resultat de l'alteració de ceràmiques calcàries vidrades amb sobrecoccions poc severes (Buxeda i Garrigós, 1999a; Schwedt *et al.*, 2006). Es tracta d'un doble procés d'alteració de la fase vítria de la ceràmica, amb la lixiviació d'àlcals (potassi i rubidi) i la subseqüent cristal·lització d'analcima, amb la incorporació de sodi de les aigües circulants. Així doncs, aquesta fase mineral secundària altera els continguts de Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O i, en menor mesura, Rb dels individus afectats. En el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  (Fig. 12) es pot observar com els individus no afectats per aquest procés d'alteració presenten, en general, valors relatius més baixos de sodi i més alts de potassi, mentre que aquests valors són més alts en sodi i més baixos en potassi per aquells individus alterats.



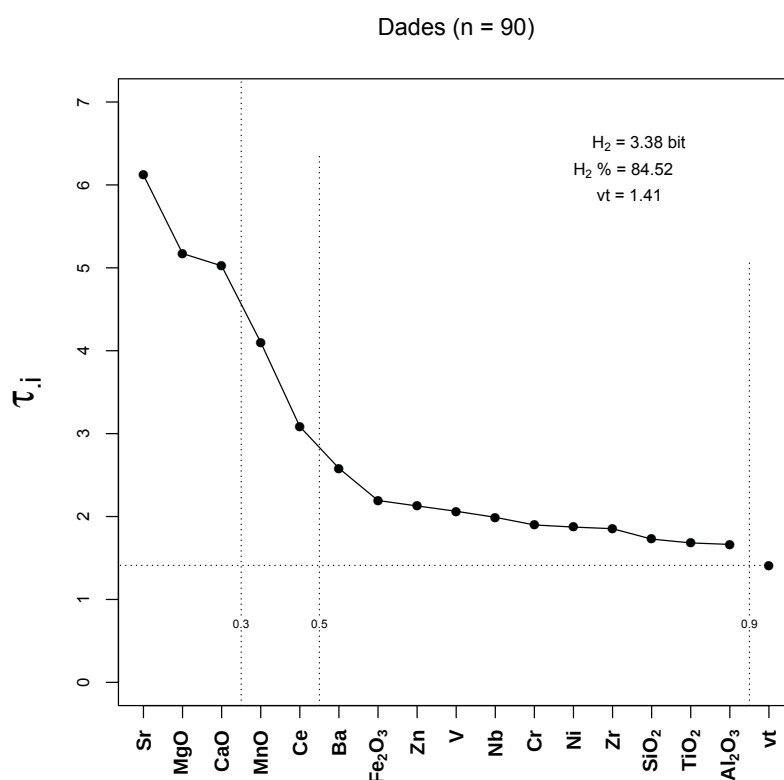
**Figura 12:** Diagrama bivariant del  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  a les abscisses i del  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  a les ordenades de 90 Ic calcaris i altament calcaris.

La MVC de les ceràmiques calcàries i altament calcàries, sense tenir en compte els elements alterats per processos de contaminació postdeposicionals ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , Cu,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ ), mostra una variació total (vt) de 1.41 (Fig. 14). El dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{TiO}_2$ , MgO, CaO,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, amb el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 13), mostra també una estructura complexa. L'estudi d'aquest dendrograma ha permès definir 5 agrupacions (PB10-PB15), algunes de les quals seran analitzades i caracteritzades en els següents apartats.





**Figura 13:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 90 Ic calcaris i altament calcaris, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroeide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  i  $\text{Cr}$ , transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a divisor.



**Figura 14:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 90 Ic calcaris i altament calcaris. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Els resultats de FRX han estat comparats amb els individus del banc de dades del grup de recerca Cultura Material i Arqueometria de la Universitat de Barcelona (ARQ|UB) que presenten la mateixa cronologia que la mostra d'estudi (ss. XIV-XVIII). Entre aproximadament el miler d'individus amb els quals s'han comparat els 208 Ic que conformen la mostra d'estudi, cal destacar, per una banda, que només 30 procedeixen del País Basc<sup>27</sup> (Domínguez *et al.*, 2001a). Per altra banda, un reduït però molt significatiu nombre d'individus provenen de tallers coneguts de les Corones de Castella i d'Aragó (Barcelona, Paterna, Manises, Terol, Muel, Talavera de la Reina, Sevilla, etc.). Actualment es disposa de la caracterització arqueomètrica d'algunes de les produccions d'aquests importants centres productors, és a dir, de Grups de Referència (GR).

A partir d'aquesta comparació, 19 Ic han estat associats a GR coneguts i, con-

<sup>27</sup>Veure Capítol 2, Apartat 2.3.

seqüentment, s'ha pogut determinar la seva provenença (Fig. 13). En tots els casos es tracta de ceràmiques majòliques, calcàries i altament calcàries.

- Barcelona: L'Ic EHU009 ha estat associat al GR B1 de Barcelona (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2001; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2011, 2015; García Iñáñez, 2007, p. 173-189).
- Manises: Els Ic EHU001, EHU008, EHU078 i EHU223 han estat associats al GR de Manises (García Iñáñez, 2007, p. 236-243).
- Terol: Els Ic EHU005, EHU007, EHU031 i EHU032 han estat associats al GR de Terol 2 (García Iñáñez, 2007, p. 243-257).
- Muel: Els Ic EHU074 i EHU075 han estat associats al GR de Muel 1 (García Iñáñez, 2007, p. 257-271).
- Cogolludo (Guadalajara): Els Ic EHU002, EHU006 i EHU011 han estat associats a una producció de Cogolludo, a la província de Guadalajara<sup>28</sup>. En el cas de l'Ic EHU183, aquest presenta una important alteració en el seu contingut de ferro, degut a la difusió a la matriu d'un òxid de ferro, adherit a l'exterior de la peça. Aquest fet ha impossibilitat la seva adscripció definitiva a un GR. No obstant, es tractaria d'una ceràmica provinent de Cogolludo o bé de Terol.
- Sevilla: Els Ic EHU072 i EHU073 han estat associats al GR Sevilla03, mentre que els Ic EHU177 i EHU224 s'agrupen a Sevilla09 (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2015; García Iñáñez, 2007, p. 307-328).

## 6.2 Caracterització mineralògica general

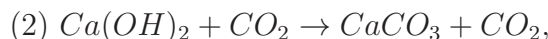
Amb relació a la tècnica de fabricació de materials ceràmics, la divisió entre ceràmiques calcàries - altament calcàries ( $\text{CaO} > 5\text{-}6\%$ ) i poc calcàries ( $\text{CaO} < 5\text{-}6\%$ ) és una de les divisions fonamentals. Normalment els alts continguts de  $\text{CaO}$  són deguts a una presència important de carbonat càlcic o calcita, que a altes temperatures es descompon segons:

---

<sup>28</sup>L'estudi arqueomètric d'aquesta producció va ser presentat per Buxeda i Garrigós, Madrid i Fernández, Iñáñez i Ramírez González al *XI Congreso Ibérico de Arqueometría* (Évora, octubre de 2015), amb el títol *Caracterización arqueométrica de la producción azulejera de la Alcallería en el Palacio de los Duques de Medinaceli (Cogolludo, Guadalajara)*.



Aquesta descomposició afavoreix, d'una banda, la cristallització de calco-silicats i calco-alumino-silicats d'alta temperatura per la reacció del CaO lliure amb els components del cos ceràmic i, d'altra banda, l'aparició de CO<sub>2</sub>, el qual provocarà l'aparició d'una microestructura cel·lular característica. Per contra, les ceràmiques poc calcàries presenten un menor desenvolupament de fases d'alta temperatura i la seva microestructura és sempre més densa, amb una més ràpida formació de la fase vítria. Amb tot, en les ceràmiques calcàries, si al final de la cocció hi ha un excés de CaO lliure que no hagi reaccionat amb altres elements del cos ceràmic, això pot comportar la destrucció de la ceràmica ja que aquest CaO lliure es recarbonatarà en dos passos,

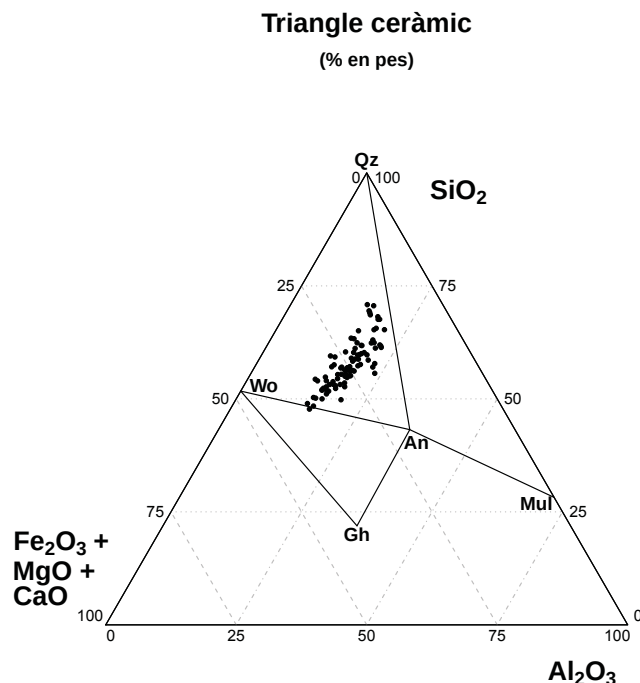


procés que implicarà un augment de volum en 2.5 vegades el volum original del CaO, afavorint l'aparició de tensions que fracturaran la ceràmica completament. Per aquest motiu, les ceràmiques altament calcàries, per a les quals l'aparició d'un excés de CaO lliure és altament probable, generalment es couen a baixes temperatures, per tal d'impedir aquesta dissociació de la calcita primària (Picon, 1973; Rye, 1976; Maniatis *et al.*, 1981, 1983; Tite *et al.*, 1982).

La situació dels individus analitzats es pot observar en el diagrama ternari del sistema (CaO + MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, és a dir, en l'anomenat triangle ceràmic (Fig. 15 i Fig. 16). Tots els individus calcaris i altament calcaris se situen en el triangle d'equilibri termodinàmic quars-wol·lastonita-anortita<sup>29</sup> (Fig. 15), que és el característic de les produccions calcàries. En canvi, els individus poc calcaris es troben dins del triangle d'equilibri termodinàmic quars-anortita-mul·lita (Fig. 16), que caracteritza aquest tipus de produccions. No obstant, alguns individus poc

<sup>29</sup>O en el cas d'un individu en el límit entre aquest i el triangle wol·lastonita-anortita-gehlenita.

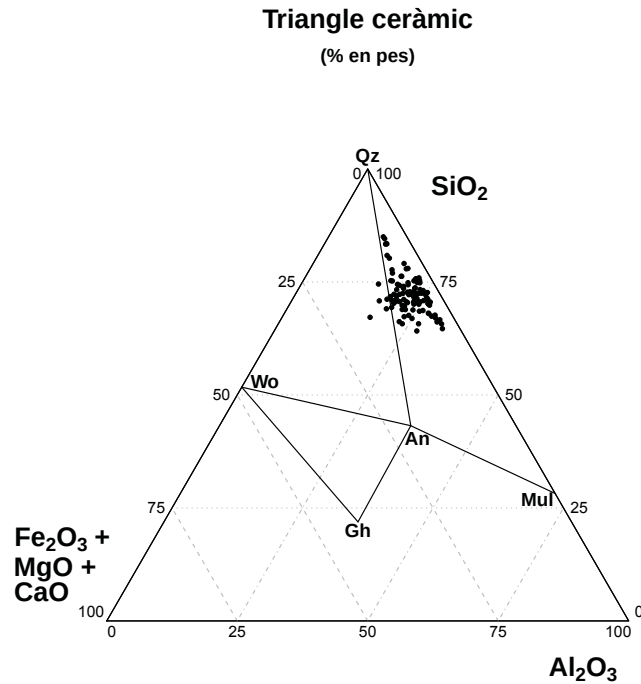
calcaris (EHU023, EHU029, EHU061 i EHU065) se situen en el triangle quars-wol·lastonita-anortita, pel seu alt contingut de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i/o  $\text{MgO}$ .



**Figura 15:** Diagrama ternari del sistema  $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  amb la situació dels individus analitzats. An: anortita ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ); Gh: gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$ ); Mul: mul·lita ( $\text{Al}_6[\text{Si}_2\text{O}_{13}]$ ); Qz: quars ( $\text{SiO}_2$ ); Wo: wol·lastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ). Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

Això significa que partint d'un magma amb la composició d'aquests individus, el seu refredament portaria a la cristal·lització d'aquests minerals. Evidentment, en l'estudi de les ceràmiques no es parteix d'un magma, sinó d'una pasta composta per minerals argilosos i no argilosos. A mesura que la temperatura augmenta durant la cocció, la descomposició de les fases minerals primàries condueix a la cristal·lització d'aquestes fases com a minerals d'alta temperatura. D'aquesta manera, quan més alta sigui la temperatura de cocció assolida pot interpretar-se, com a primera aproximació, que les fases que cristal·litzin seran les que formin el seu triangle d'equilibri termodinàmic (Maggetti, 1981; Heimann, 1989), tot i que en els processos ceràmics es produeixen desviacions que condueixen a la cristal·lització d'altres fases i a la formació d'una fase vítria.

Cal destacar que les pastes calcàries cuites a altes temperatures afavoreixen el



**Figura 16:** Diagrama ternari del sistema  $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  amb la situació dels individus analitzats. An: anortita ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ); Gh: gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$ ); Mul: mul·lita ( $\text{Al}_6[\text{Si}_2\text{O}_{13}]$ ); Qz: quars ( $\text{SiO}_2$ ); Wo: wol·lastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ). Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

desenvolupament de colors clars, degut a la descomposició de la calcita, el desenvolupament de piroxens i la baixa presència d'òxids de ferro (sobretot d'hematites) en coccions oxidants (Maniatis *et al.*, 1981, 1983; Molera *et al.*, 1998). En el cas de les majòliques, aquests colors clars són altament desitjats, ja que així s'evita un major contingut de partícules opacifitzants en el vidrat per tal que aquest sigui totalment opac.

### 6.3 Caracterització petrogràfica general

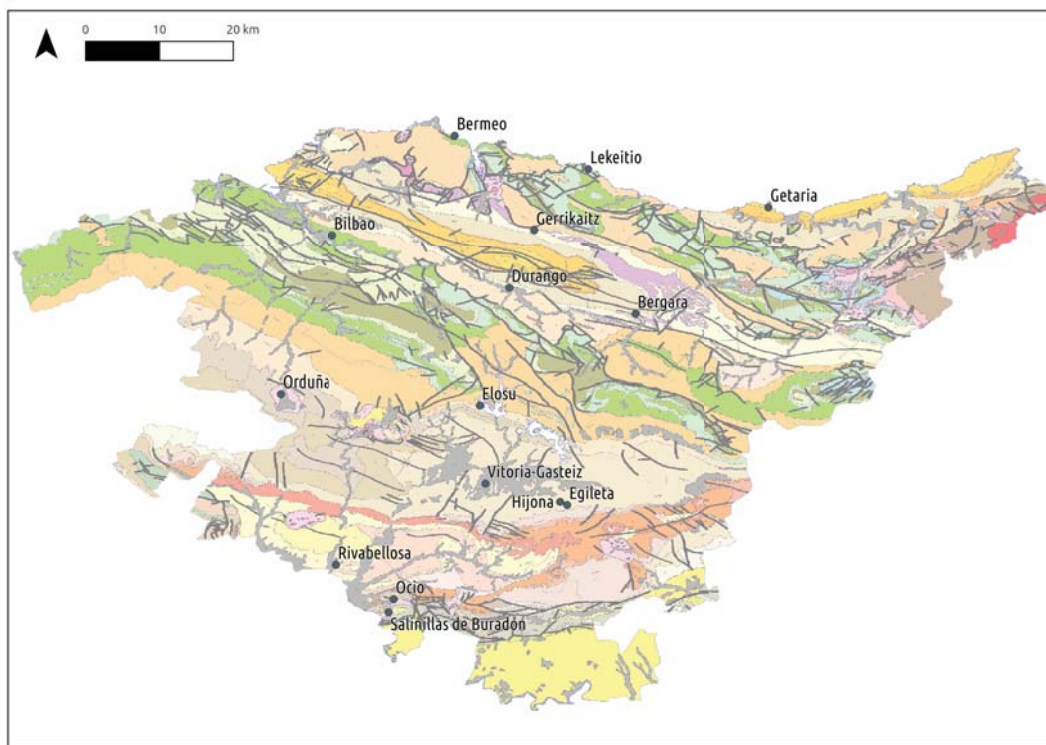
Mitjançant l'observació, per Microscòpia Òptica (MO), de les làmines primes dels individus de la mostra d'estudi s'han identificat 5 grups de fàbriques petrogràfiques<sup>30</sup> (PB-A – PB-E). Com era previsible, la identificació de produccions ceràmiques ha resultat més fàcil en les ceràmiques grolleres que en les fines. Quant a les produccions

<sup>30</sup>Sense tenir en compte ni les teules ni les fàbriques formades només per un o dos individus.

manufacturades amb pastes més fines, en general, els individus han quedat agrupats en dos grups, segons si es tractava d'una producció poc calcària (PB-A) o una de calcària i altament calcària (PB-B). És a dir, aquesta tècnica no ha permès distingir acuradament les diverses produccions, incloses en cada un d'aquests dos grups petrogràfics, que s'han identificat a nivell químic. Per aquest motiu, el número de grups de fàbriques petrogràfiques identificats és menor al d'URCP.

Pel que fa a la seva provenença, tenint en compte la naturalesa de les inclusions, totes les fàbriques són compatibles amb la geologia del País Basc (Fig. 17), a excepció del grup PB-D.

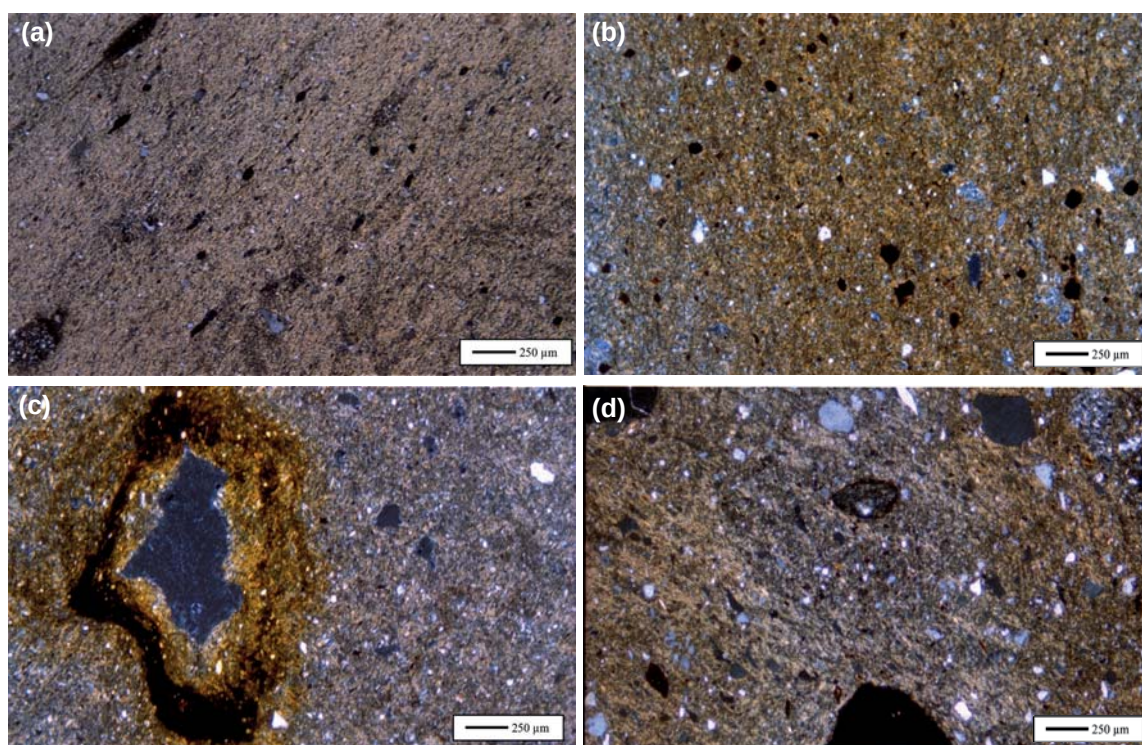
Cal destacar que, tot i les limitacions a l'hora d'identificar determinades produccions, aquesta tècnica d'anàlisi ha estat especialment útil per observar determinades característiques de les ceràmiques, que les altres tècniques analítiques aplicades no permeten o amb les quals resulta més complicat, com per exemple, la barreja d'argiles, la calcita secundària o els microfòssils.



**Figura 17:** Mapa geològic del País Basc a escala 1:200.000 (EVE-IGME, 1991) amb les localitats d'on procedeixen els individus de la mostra d'estudi. La llegenda del mapa es pot consultar a l'Annex 4.

### - Fàbrica fina no calcària (PB-A)

Ic: EHU038, EHU039, EHU042, EHU043, EHU044, EHU045, EHU047, EHU048, EHU049, EHU050, EHU051, EHU052, EHU053, EHU054, EHU055, EHU056, EHU057, EHU059, EHU060, EHU076, EHU077, EHU104, EHU105, EHU106, EHU107, EHU108, EHU109, EHU111, EHU112, EHU113, EHU115, EHU116, EHU122, EHU124, EHU125, EHU126, EHU127, EHU128, EHU131, EHU132, EHU133, EHU134, EHU135, EHU145, EHU146, EHU147, EHU148, EHU149, EHU150, EHU151, EHU155, EHU156, EHU158, EHU160, EHU161, EHU185 i EHU186.



**Figura 18:** PB-A. Microfotografies per MO en XPL a 40X. a) Matriu de l'Ic EHU126 on s'observen els dominis de l'argila en diferents etapes d'extinció. b) Matriu de l'Ic EHU053. c) Porus de l'Ic EHU055 amb recobriment d'òxid de ferro, producte de la descomposició d'una inclusió calcària. d) Matriu de l'Ic EHU116 amb s'aprecien òxids-hidròxids de ferro.

En aquest grup petrogràfic s'inclouen els individus de les URCP PB1, PB3, PB4, PB8 i PB9, així com diversos individus no agrupats a partir de la seva composició química. Es tracta de ceràmiques vidrades i no vidrades, amb formes i funcionalitats diverses, a excepció dels Ic EHU059, EHU060 i EHU186 que han estat classificats com a majòliques (Fig. 9).

Aquesta fàbrica, formada per una gran quantitat d'individus, presenta una re-



marcable variabilitat interior, tant pel que fa a la matriu com a les inclusions no plàstiques. Però, tot i aquesta heterogeneïtat, aquesta fàbrica es caracteritza per una matriu no calcària, de color rosat-grisós, on predominen les inclusions fines de quars.

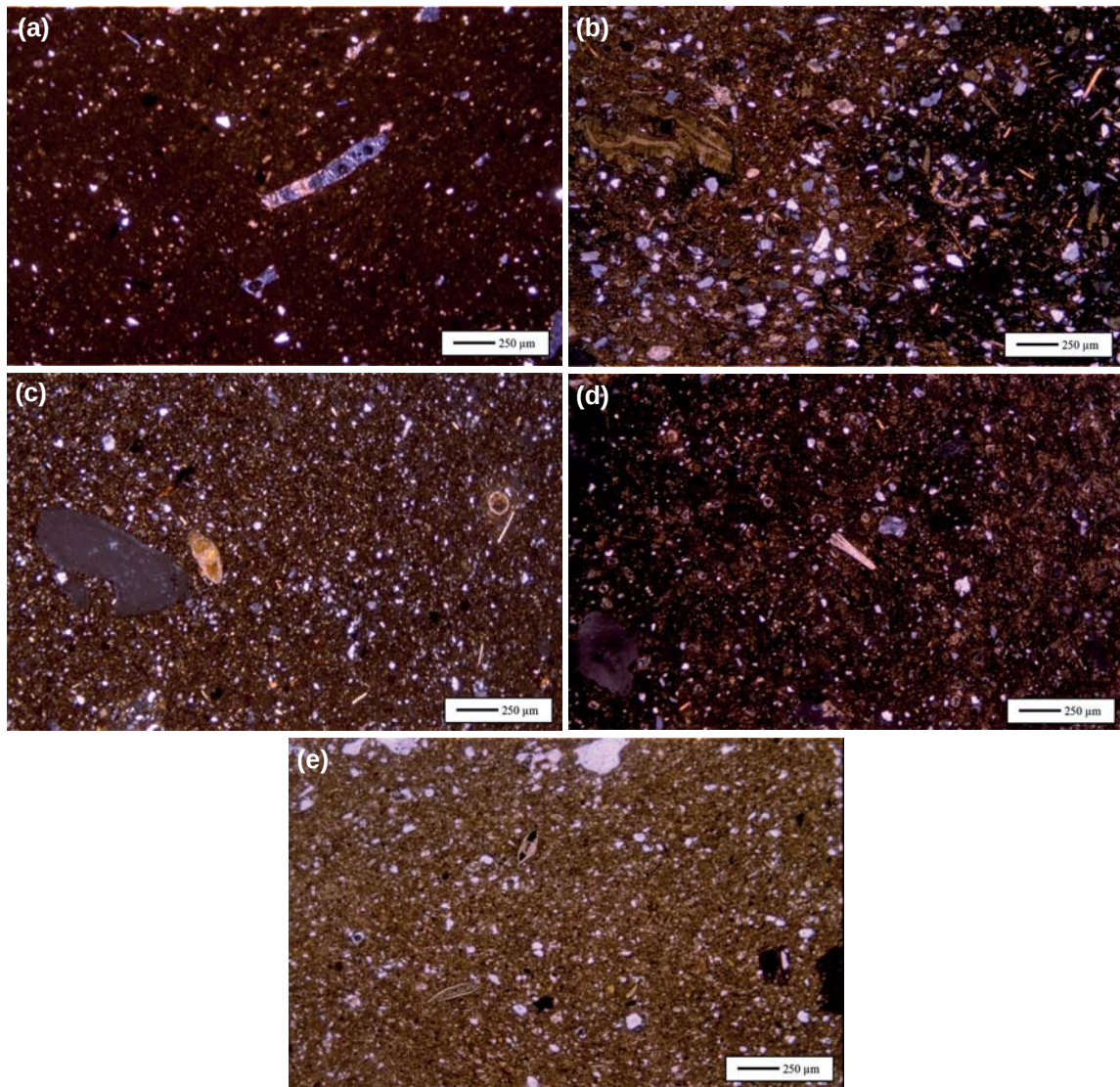
La matriu és òpticament entre molt i modernament activa. Tot i que això indica una baixa temperatura de cocció, per DRX s'ha comprovat que no tots els individus d'aquesta fàbrica estan cuits a baixa temperatura. Presenta majoritàriament un color rosat-grisós (Fig. 18, a), tot i que alguns individus presenten una matriu d'un color més ataronjat-vermellós (Fig. 18, b). A més, es poden observar els dominis de l'argila en diferents etapes d'extinció (Fig. 18, a), per tant, es tracta d'una striated b-fabric (Quinn, 2013, p. 96-97). En major o menor mesura s'observa la presència constant d'òxids-hidròxids de ferro amb formes arrodonides i allargades (Fig. 18, c i d) i, en alguns individus, calcita secundària.

Quant a les inclusions pròpiament dites, entre els individus d'aquesta fàbrica s'observen diferències en la mida i abundància del quars, així com en la presència/absència d'altres minerals de fracció fina. Tots els individus presenten quars de gra fi, sent en alguns casos les úniques inclusions observables. També s'observen miques (principalment moscovites), inclusions calcàries (micrita), feldspats alcalins, plagiòclasis, etc.

#### - **Fàbrica fina calcària (PB-B)**

Ic: EHU033, EHU034, EHU035, EHU036, EHU037, EHU046, EHU058, EHU072, EHU073, EHU074, EHU075, EHU078, EHU079, EHU080, EHU130, EHU162, EHU163, EHU164, EHU165, EHU166, EHU167, EHU168, EHU169, EHU170, EHU172, EHU173, EHU174, EHU175, EHU176, EHU177, EHU179, EHU180, EHU181, EHU182, EHU183, EHU184, EHU187, EHU188, EHU189, EHU190, EHU191, EHU192, EHU193, EHU194, EHU195, EHU196, EHU198, EHU200, EHU201, EHU202, EHU203, EHU204, EHU205, EHU206, EHU207, EHU208, EHU222, EHU223, EHU229, EHU230, EHU231, EHU232 i EHU233.

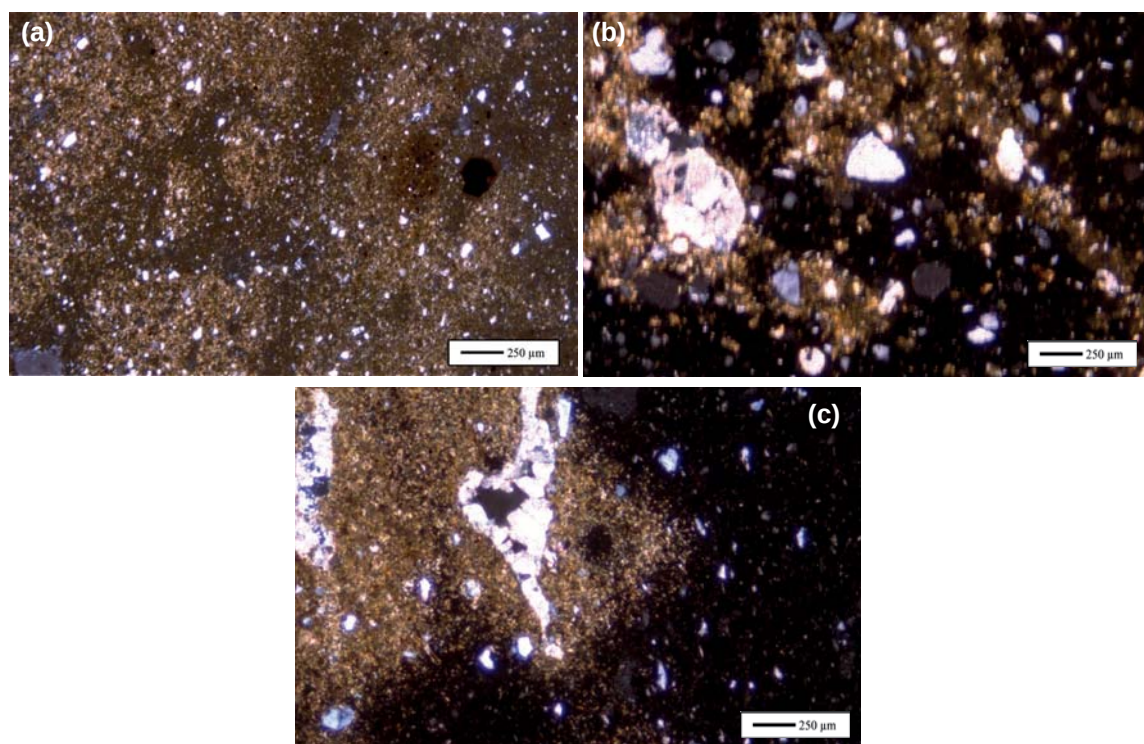
En aquesta fàbrica petrogràfica s'inclouen els individus de les URCP PB10, PB11, PB12 i PB13, així com diversos individus no agrupats a partir de la seva



**Figura 19:** PB-B. Microfotografies, per MO en XPL a 40X, de la matriu calcària amb la presència de microfòssils. a) Ic EHU035. b) Ic EHU130. c) Ic EHU165. d) Ic EHU175. e) Ic EHU231.

composició química i els individus que han estat associats a diversos GR, és a dir, procedents de diversos tallers de la Corona d'Aragó i de Castella. A diferència de la fàbrica petrogràfica anterior, es tracta de ceràmiques majòliques, a excepció dels Ic EHU046 i EHU130, que són ceràmiques vidrades.

Aquests individus presenten una matriu calcària vitrificada, és a dir, òpticament inactiva, ja que aquestes ceràmiques van ser cuites a altes temperatures. En nicols paral·lels (LPP), a 40X, el color va de verd-marronós (oliva) a marró-vermellós (Fig. 19), mentre que en nicols creuats (LPX) és marró brillant (més



**Figura 20:** PB-B. Microfotografies, per MO en XPL a 40X, de calcita secundària en matrius calcàries. a) Ic EHU167. b) Ic EHU080. c) Ic EHU205.

o menys fosc). En molts individus s'observa la presència de calcita secundària parcialment al·lòctona (Fig. 20) (Buxeda i Garrigós i Cau Onativeros, 1995; Cau Ontiveros *et al.*, 2002) i en alguns casos aquesta és tan abundant que no permet observar la matriu (color, activitat òptica, etc.). S'observen també important quantitat d'òxids de ferro i una important quantitat d'individus presenten microfòssils (Fig. 19).

Aquesta fàbrica presenta, gairebé de forma exclusiva, inclusions de gra fi. Predominen les inclusions calcàries, principalment micrita, i el quars monocristal·lí. Són comunes també les làmines de miques i, en alguns casos, s'observen altres inclusions com feldspats alcalins, plagiòclasis, quarsos pol·licristal·lins o alguns fragments de roques sedimentàries, tot i que aquestes inclusions són poc freqüents.

Tot i que tots els individus inclosos en aquest grup presenten les característiques anteriors, s'observen algunes diferències entre ells en la quantitat i la mida de les inclusions de quars, la presència/absència d'altres tipus d'inclu-

sions, però sempre en quantitats insignificants, i en el color de la matriu (de verd-marronós a un color més vermellós).

- **Argila rica en quars de gra fi i de cocció vermellosa (PB-C)**

Ic: EHU061, EHU062, EHU063, EHU064, EHU066, EHU118, EHU119, EHU120, EHU121 i EHU154.

Aquesta fàbrica està formada pels individus de PB2-a i els individus EHU063, EHU066, EHU119 i EHU154 que, com s'explicarà posteriorment, presten importants similituds químiques amb els individus de PB2-a<sup>31</sup>.

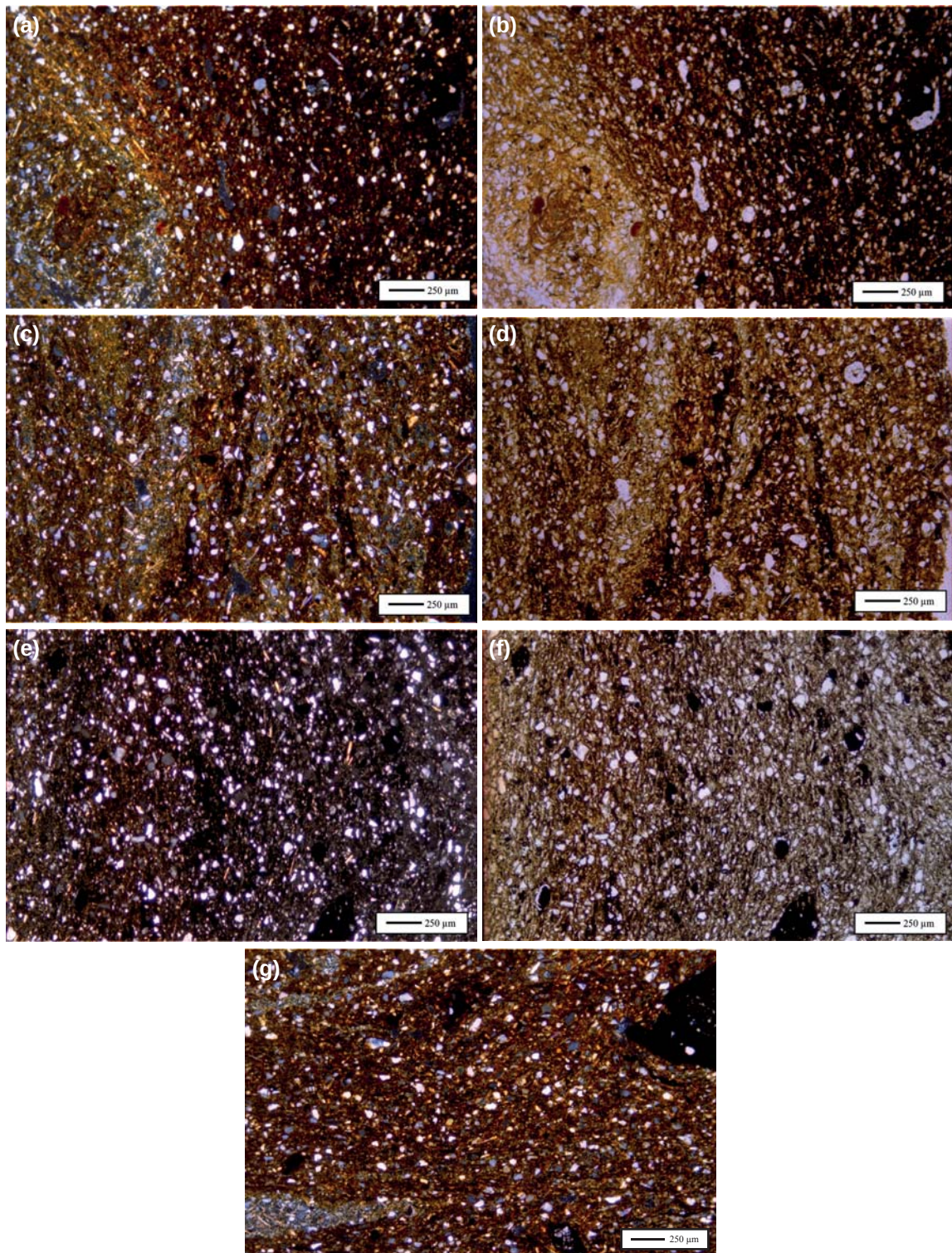
Es tracta d'una matriu no calcària, molt heterogènia quant al color i a les característiques texturals i, en general, amb una activitat òptica moderada, que indica que estarien cuites a baixa temperatura. Els Ic EHU118 i EHU154 estarien cuits a una temperatura lleugerament superior a la resta.

Quant a la seva heterogeneïtat cal destacar, per una banda, la presència remarcable de nòduls d'argila, ocasionalment en forma de bandats i remolins (Fig. 21, a, b i e). Aquestes últims, que es poden observar en l'Ic EHU061 i són especialment visibles en l'Ic EHU063, són una evidència de la barreja de dues argiles diferents amb un deficient grau d'amassat de la pasta. Probablement, doncs, aquesta fàbrica va ser produïda amb la barreja de dues argiles (una blanca i una vermella) i les característiques texturals observables en la majoria dels individus són el resultat d'una barreja poc acurada.

Per altra banda, el fet que diversos individus (EHU062, EHU064 i EHU066) presenten una matriu amb colors diferents en el cor i el marges de la peça. En nicols creuats (LPX), a 40X, el color en general és marró-ataronjat (sobretot els marges) i marró-groguenc (especialment visible en els bandats de l'Ic EHU063), mentre que en nicols paral·lels (LPP) és en general marró-vermellós (sent marró fosc en el cas de l'Ic EHU061), depenent de l'individu o depenen de la part de la peça. La diferència de color entre els marges i el cor d'algunes peces indica

<sup>31</sup> Cal assenyalar que alguns dels individus de PB2-a (EHU024, EHU026 i EHU030) no han estat estudiats per MO ja que no es disposava de cap fragment per confeccionar les làmines primes. No obstant, es disposa d'informació petrogràfica ja que prèviament havien estat estudiat per Solaun Bustinza (2005).





**Figura 21:** PB-C. Microfotografies, per MO a 40X, de la matriu amb abundants inclusions de quars de gra fi. a) Ic EHU062 en XPL. b) Ic EHU062 en PPL. c) Ic EHU063 en XPL. d) Ic EHU063 en PPL. e) Ic EHU121 en XPL. e) Ic EHU121 en XPL. f) Ic EHU121 en PPL. g) Ic EHU063 en XPL.

que, després d'una cocció reductora, s'hauria realitzat una postcocció oxidant, però que en alguns casos l'oxigen no hauria tingut temps de penetrar fins a l'interior de la peça. Això pot ser degut a un refredament massa ràpid durant el període de postcocció o a la posició de les peces dins del forn.

Quant a les inclusions no plàstiques, es tracta d'una fàbrica unimodal, amb només inclusions de fracció fina. Predominen les inclusions de quars monocristal·lí, les quals estan distribuïdes de forma homogènia per tota la matriu. La presència de petites làmines de miques blanques (possiblement moscovita) és comuna, en canvi la presència de feldspats és molt poc freqüent. Entre els individus d'aquesta fàbrica es poden observar alguns diferències, com per exemple: en l'Ic EHU066 les inclusions són de mida més gran i presenta més quantitat de feldspats i plagiòclasis; l'Ic EHU118 també presenta algunes inclusions més grans i més feldspats; i l'Ic EHU061 presenta més inclusions opaques. En tots els individus també observa la presència d'òxids i hidròxids de ferro, així com de calcita secundària en els Ic EHU064 i EHU154.

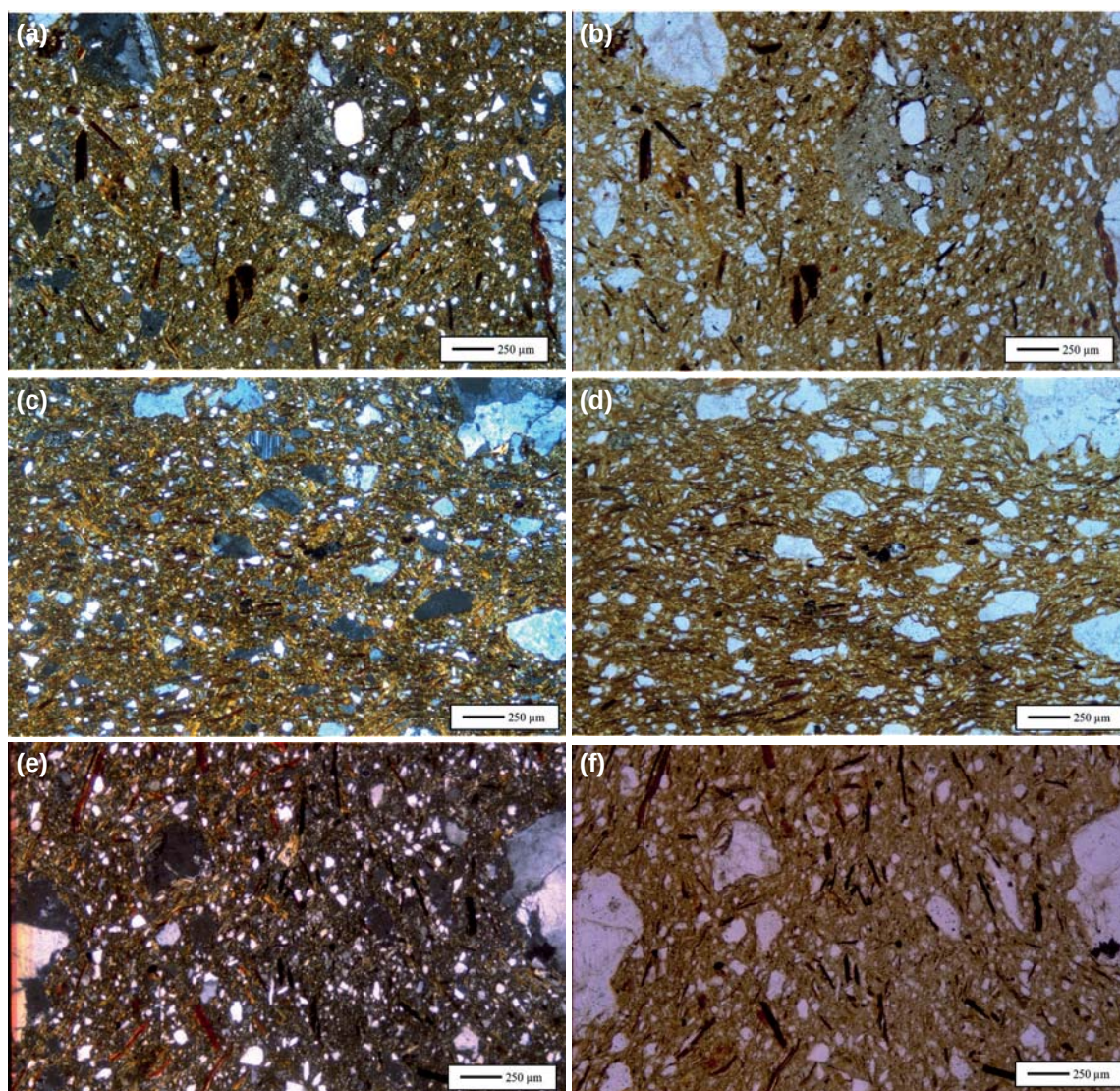
#### - Argila rica en fragments de roca granítica (PB-D)

Ic: EHU067, EHU071, EHU095, EHU096, EHU097, EHU099, EHU100, EHU101, EHU102, EHU103 i EHU220.

Aquesta fàbrica està formada pels individus de PB5. Es tracta d'una matriu no calcària que és òpticament activa, excepte en el cas dels Ic EHU103 i EHU220. Per tant, es tracta de ceràmiques poc calcàries cuites a baixa temperatura. La matriu no és homogènia, ja que presenta nòduls argilosos amb una major densitat òptica, probablement com a conseqüència de la barreja de dues argiles. En l'Ic EHU220 s'observa la presència de calcita secundària.

Quant a la mida de les inclusions, es tracta d'una fàbrica bimodal (Fig. 22). En la fracció gruixuda predominen les inclusions de quars mono i policristal·lí, els feldspats alcalins, les làmines de biotites i els fragments de roca granítica (amb quars, feldspats alcalins i miques). Les inclusions de plagiòclasis tant monocristal·lines com formant part de fragments de roca són menys freqüents. En general, la majoria d'aquestes inclusions presenten importants alteracions





**Figura 22:** PB-D. Microfotografies, per MO a 40X, de la matriu amb presència de fragments de roca granítica i d'inclusions derivades de la seva descomposició. a) Al centre, nòdul argilós de l'Ic EHU067 en XPL. b) Al centre, nòdul argilós de l'Ic EHU067 en PPL. c) Ic EHU096 en XPL. d) Ic EHU0696 en PPL. e) Ic EHU220 en XPL. f) Ic EHU220 en PPL.

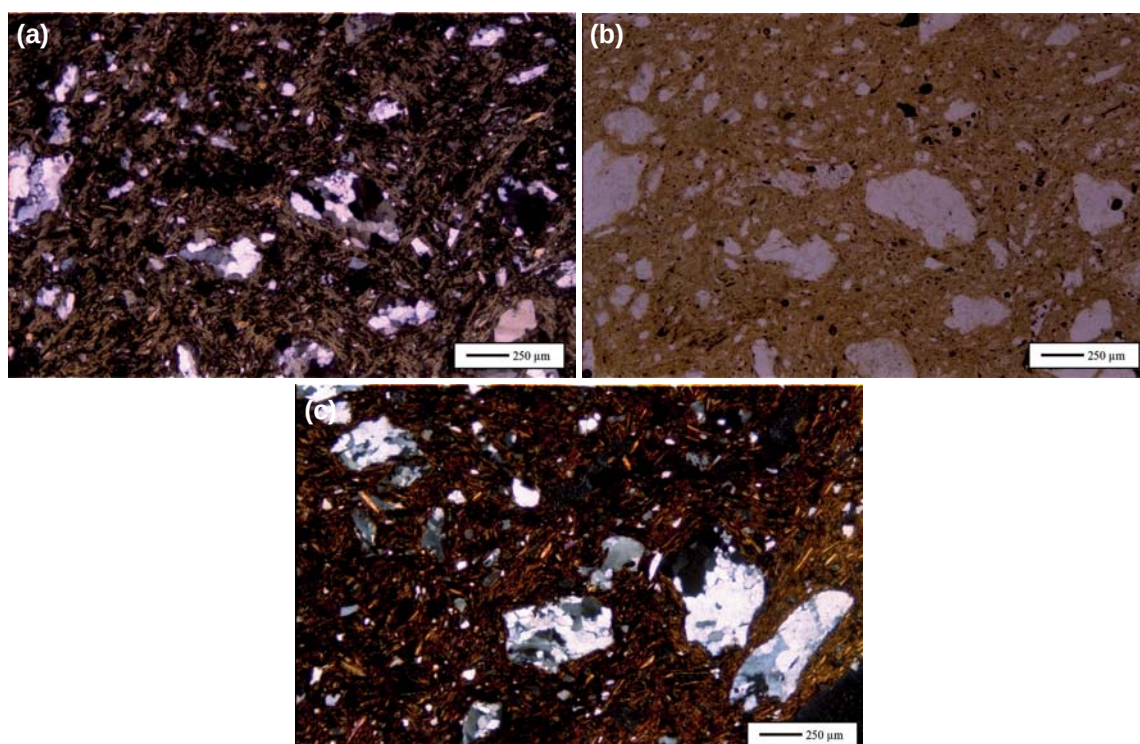
degudes. Les miques alterades, per exemple, són opaques i estan mig oxidades i obertes. Cal destacar que les inclusions de l'Ic EHU102 presenten menys alteracions. La fracció fina és producte de la descomposició dels fragments de roca granítica, és a dir, predomina el quars, els feldspats alcalins i les miques (biotites i en menor mesura moscovites). A més a més, també s'hi observa zircó i possiblement turmalina.

La pasta ceràmica d'aquesta producció, molt probablement, és va manufacturar amb la barreja de dues argiles diferents. Per una banda, es va emprar

una argila procedent de la descomposició d'una roca granítica i, per altra banda, una argila vermellosa les restes de la qual s'observen els nòduls argilosos. Finalment, cal destacar que les característiques d'aquesta fàbrica no encaixen amb la geologia del País Basc (Fig. 17).

- **Argila rica en miques blanques amb fragments de quarsita (PB-E)**

Ic: EHU069, EHU070, EHU141, EHU143 i EHU144.



**Figura 23:** PB-E. Microfotografies, per MO a 40X, de la matriu amb presència de fragments de quarsita i d'inclusions derivades de la seva descomposició. a) Ic EHU069 en XPL. b) Ic EHU069 en PPL. c) Ic EHU070 en XPL.

Aquesta fàbrica està formada pels individus de PB6 juntament amb l'Ic EHU144 que, com s'explicarà posteriorment, presenta importants similituds químiques amb aquesta URCP.

Es tracta d'una matriu no calcària, no homogènia i òpticament activa (molt activa en els Ic EHU069 i EHU070). La seva heterogeneïtat és deguda al fet que presenta diferents tonalitats de colors (amb zones unes més clares i altres més fosques), així com inclusions argiloses. En nicols paral·lels (LPP), a 40X, el color és beix (amb zones més vermelloses) o marró (amb zones més fosques)



mentre que en nicols creuats (LPX) és gris-groguenc o marró-ataronjat, depenent de l'individu. Les diferents tonalitats observades probablement es deguin als dominis de l'argila en diferents etapes d'extinció, per tant, es tracta d'una striated b-fabric (Quinn, 2013, p. 96-97).

Els *clay pellets* són discordants, en general presenten una densitat òptica major que la de la resta de la matriu i estan orientats amb la resta de la matriu. Els Ic EHU070 i EHU143 presenten calcita secundària. En el cas de l'Ic EHU143 s'observa calcita espàtica tant en la superfície exterior de la peça com reomplint alguns porus.

Quant a la mida de les inclusions, es tracta d'una fàbrica bimodal (Fig. 23). En la fracció gruixuda predominen les inclusions de quars mono i policristal·lí així com les làmines de miques blanques. S'ha considerat que les inclusions policristal·lines de quars són quarsites, ja que els cristalls mostren una extinció ondulant característica d'un metamorfisme incipient. La fracció fina està relacionada amb les inclusions de quarsita, per això predominen els quarsos, juntament amb les miques. Rarament s'observa zircó.

Es tracta d'una argila possiblement procedent de la descomposició d'una roca metamòrfica.

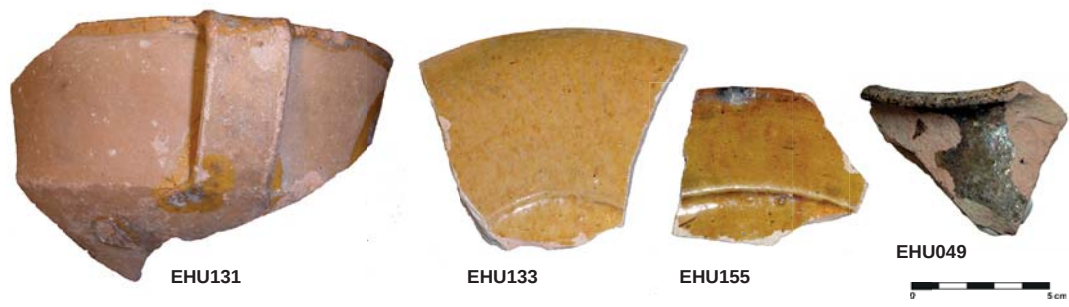
## 6.4 PB1

A continuació s'analitzarà un grup format per 18 individus ceràmics (Ic) — **EHU038, EHU043, EHU044, EHU045, EHU047, EHU048, EHU049, EHU115, EHU116, EHU131, EHU132, EHU133, EHU134, EHU135, EHU151, EHU155, EHU156 i EHU186**. Tipològicament parlant, aquest grup està format per peces ceràmiques molt heterogènies, ja que inclou ceràmiques de taula (quatre escudelles, tres plats, dos pitxers i un tallador), de cuina (dues olles) i d'emmagatzematge (tres *orzas*), juntament amb tres trespeus (Fig. 24 i 25). La majoria d'aquestes peces ceràmiques<sup>32</sup> presenten un recobriment vidrat de color metall, que en alguns casos presenta tonalitats verdoses o vermelloses (Fig. 24). Dos dels trespeus presenten també restes de vidrat d'aquest color. Excepcionalment, en aquesta agrupació s'inclou una majòlica (Fig. 9, EHU186) la qual presenta un vidrat blanc i una decoració en negre amb motius vegetals i geomètrics.

No obstant aquesta heterogeneïtat en aspectes formals, decoratius i funcionals, cal destacar el fet que tots els individus procedeixen d'excavacions realitzades a la província d'Àlaba: Catedral de Santa Maria i Campillo Sud (Vitoria-Gasteiz), Castell de Lanos (Ocio) i Plaça Major de Salinillas de Buradón. Cal destacar que dos dels trespeus (EHU044 i EHU045) i un fragment de nansa d'un pitxer que presenta un possible error de producció (Fig. 26) procedeixen de l'excavació de la Plaça Major de Salinillas, mentre que l'altre trespeus (EHU038) va ser recuperat durant els treballs de prospecció realitzats en aquest mateix municipi, a la zona denominada *La Ollería* (Escribano-Ruiz, 2009). Les diferents unitats estratigràfiques (UE) de les quals procedeixen aquests individus estan datades entre la segona meitat del s. XV i la segona meitat del s. XVII, a excepció d'un dels trespeus (EHU045) que molt probablement s'ha d'adscriure a un context del s. XVIII (Inventari, Annex 2, i Fotografies, Annex 3).

---

<sup>32</sup>Excepte dues *orzas* i una olla.



**Figura 24:** Fragments vidrats d'una escudella, dos plats i una *orza* (Fotografies d'Escribano-Ruiz).



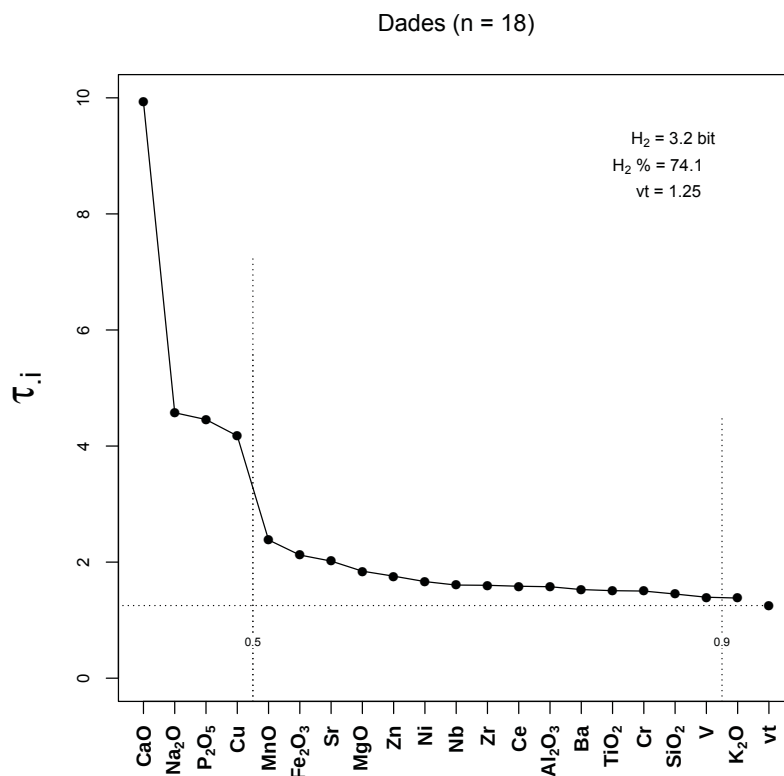
**Figura 25:** Trespeus (Fotografies d'Escribano-Ruiz).



**Figura 26:** Fragment de vora i nansa el·líptica d'un pitxer. Presenta vidrat en una part de la fractura, possiblement degut a un error de producció (Fotografia d'Escribano-Ruiz).

### 6.4.1 Caracterització química

La matriu de variació composicional (MVC) mostra una variació total (vt) de 1.251368 (Taula 2 i Fig. 27), molt superior a l'esperada per una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). El component responsable de la major part d'aquesta variabilitat és el CaO ( $vt/\tau_i = 0.126001$ ,  $\tau_i = 9.931442$ ). En contraposició, els components que introdueixen una variabilitat més baixa al conjunt de dades són el V ( $vt/\tau_i = 0.897022$ ,  $\tau_i = 1.395026$ ) i el K<sub>2</sub>O ( $vt/\tau_i = 0.906071$ ,  $\tau_i = 1.381093$ ). Quant al coeficient de correlació de *Pearson*, el V ( $r_{v,\tau} = 0.997575$ ) presenta una millor correlació positiva que el K<sub>2</sub>O ( $r_{v,\tau} = 0.995598$ ). Conseqüentment, s'ha escollit el V com a divisor en la transformació en logaritmes de raons.



**Figura 27:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 18 Ic de PB1. vt = variació total; H<sub>2</sub> = entropia de la informació; H<sub>2</sub> % = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

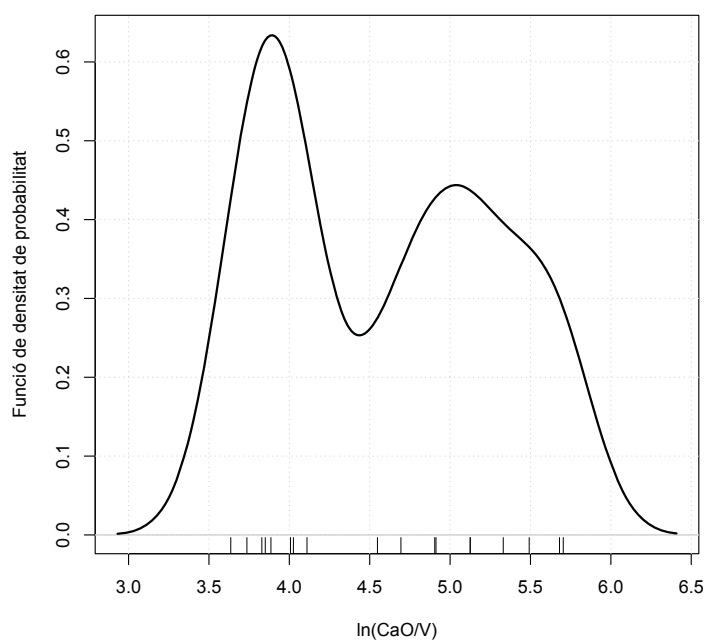
|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO       | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|-----------|-------------------|------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.072158                       | 0.095066 | 0.173970                      | 0.059107         | 0.093859 | 0.560916  | 0.291773          | 0.051203         | 0.047571         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.072158                       | 0                              | 0.080990 | 0.258691                      | 0.003637         | 0.063567 | 0.559459  | 0.145379          | 0.009724         | 0.007545         |
| MnO                            | 0.095066                       | 0.080990                       | 0        | 0.169962                      | 0.084028         | 0.070265 | 0.529007  | 0.288194          | 0.061762         | 0.077040         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.173970                       | 0.258691                       | 0.169962 | 0                             | 0.235291         | 0.162759 | 0.354884  | 0.525380          | 0.196041         | 0.212734         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.059107                       | 0.003637                       | 0.084028 | 0.235291                      | 0                | 0.065832 | 0.546422  | 0.165122          | 0.009181         | 0.001429         |
| MgO                            | 0.093859                       | 0.063567                       | 0.070265 | 0.162759                      | 0.065832         | 0        | 0.292052  | 0.190371          | 0.048634         | 0.063892         |
| CaO                            | 0.560916                       | 0.559459                       | 0.529007 | 0.354884                      | 0.546422         | 0.292052 | 0         | 0.624388          | 0.513335         | 0.539862         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.291773                       | 0.145379                       | 0.288194 | 0.525380                      | 0.165122         | 0.190371 | 0.624388  | 0                 | 0.151804         | 0.175242         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.051203                       | 0.009724                       | 0.061762 | 0.196041                      | 0.009181         | 0.048634 | 0.513335  | 0.151804          | 0                | 0.007218         |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.047571                       | 0.007545                       | 0.077040 | 0.212734                      | 0.001429         | 0.063892 | 0.539862  | 0.175242          | 0.007218         | 0                |
| Ba                             | 0.052010                       | 0.010309                       | 0.057056 | 0.220658                      | 0.009866         | 0.053137 | 0.547645  | 0.188323          | 0.010299         | 0.008765         |
| Nb                             | 0.070546                       | 0.004180                       | 0.099950 | 0.263664                      | 0.002893         | 0.070921 | 0.554183  | 0.139123          | 0.014174         | 0.006403         |
| Zr                             | 0.055832                       | 0.017589                       | 0.090732 | 0.206341                      | 0.005856         | 0.079326 | 0.547479  | 0.204160          | 0.016596         | 0.003544         |
| Sr                             | 0.087648                       | 0.052183                       | 0.126443 | 0.172007                      | 0.038698         | 0.088877 | 0.496960  | 0.271860          | 0.046081         | 0.035317         |
| Ce                             | 0.082249                       | 0.006165                       | 0.098324 | 0.247125                      | 0.004898         | 0.070085 | 0.537016  | 0.133967          | 0.011967         | 0.008122         |
| V                              | 0.036592                       | 0.011314                       | 0.073316 | 0.199364                      | 0.006944         | 0.054149 | 0.513562  | 0.178538          | 0.006114         | 0.004802         |
| Zn                             | 0.039728                       | 0.032964                       | 0.054608 | 0.184952                      | 0.034794         | 0.079561 | 0.595306  | 0.195654          | 0.021767         | 0.030310         |
| Cu                             | 0.103015                       | 0.217760                       | 0.174754 | 0.221083                      | 0.205507         | 0.170739 | 0.542048  | 0.403038          | 0.180541         | 0.187979         |
| Ni                             | 0.072263                       | 0.013636                       | 0.055610 | 0.218825                      | 0.019434         | 0.069449 | 0.577341  | 0.173739          | 0.014047         | 0.021687         |
| Cr                             | 0.076487                       | 0.009044                       | 0.095161 | 0.232606                      | 0.008820         | 0.056327 | 0.499577  | 0.127737          | 0.010606         | 0.010861         |
| $\tau_i$                       | 2.121993                       | 1.576296                       | 2.382267 | 4.456336                      | 1.507760         | 1.843802 | 9.931442  | 4.573791          | 1.381093         | 1.450322         |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.589714                       | 0.793867                       | 0.525285 | 0.280807                      | 0.829952         | 0.678689 | 0.126001  | 0.273595          | 0.906071         | 0.862821         |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.961599                       | 0.984665                       | 0.971236 | 0.565489                      | 0.990911         | 0.973267 | -0.106092 | 0.911150          | 0.995598         | 0.995274         |

|                                | Ba       | Nb       | Zr       | Sr       | Ce       | V        | Zn       | Cu       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.052010 | 0.070546 | 0.055832 | 0.087648 | 0.082249 | 0.036592 | 0.039728 | 0.103015 | 0.072263 | 0.076487 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.010309 | 0.004180 | 0.017589 | 0.052183 | 0.006165 | 0.011314 | 0.032964 | 0.217760 | 0.013636 | 0.009044 |
| MnO                            | 0.057056 | 0.099950 | 0.090732 | 0.126443 | 0.098324 | 0.073316 | 0.054608 | 0.174754 | 0.055610 | 0.095161 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.220658 | 0.263664 | 0.206341 | 0.172007 | 0.247125 | 0.199364 | 0.184952 | 0.221083 | 0.218825 | 0.232606 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.009866 | 0.002893 | 0.005856 | 0.038698 | 0.004898 | 0.006944 | 0.034794 | 0.205507 | 0.019434 | 0.008820 |
| MgO                            | 0.053137 | 0.070921 | 0.079326 | 0.088877 | 0.070085 | 0.054149 | 0.079561 | 0.170739 | 0.069449 | 0.056327 |
| CaO                            | 0.547645 | 0.554183 | 0.547479 | 0.496960 | 0.537016 | 0.513562 | 0.595306 | 0.542048 | 0.577341 | 0.499577 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.188323 | 0.139123 | 0.204160 | 0.271860 | 0.133967 | 0.178538 | 0.195654 | 0.403038 | 0.173739 | 0.127737 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.010299 | 0.014174 | 0.016596 | 0.046081 | 0.011967 | 0.006114 | 0.021767 | 0.180541 | 0.014047 | 0.010606 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.008765 | 0.006403 | 0.003544 | 0.035317 | 0.008122 | 0.004802 | 0.030310 | 0.187979 | 0.021687 | 0.010861 |
| Ba                             | 0        | 0.014558 | 0.017487 | 0.047916 | 0.017100 | 0.010873 | 0.029262 | 0.192778 | 0.017746 | 0.021311 |
| Nb                             | 0.014558 | 0        | 0.012406 | 0.049353 | 0.003280 | 0.012948 | 0.039124 | 0.217831 | 0.021387 | 0.007808 |
| Zr                             | 0.017487 | 0.012406 | 0        | 0.027674 | 0.012104 | 0.012337 | 0.043607 | 0.196931 | 0.032256 | 0.018360 |
| Sr                             | 0.047916 | 0.049353 | 0.027674 | 0        | 0.046086 | 0.036420 | 0.079673 | 0.205998 | 0.063677 | 0.045181 |
| Ce                             | 0.017100 | 0.003280 | 0.012104 | 0.046086 | 0        | 0.015244 | 0.042375 | 0.222381 | 0.019548 | 0.006345 |
| V                              | 0.010873 | 0.012948 | 0.012337 | 0.036420 | 0.015244 | 0        | 0.026776 | 0.162044 | 0.022397 | 0.011293 |
| Zn                             | 0.029262 | 0.039124 | 0.043607 | 0.079673 | 0.042375 | 0.026776 | 0        | 0.168462 | 0.014362 | 0.044845 |
| Cu                             | 0.192778 | 0.217831 | 0.196931 | 0.205998 | 0.222381 | 0.162044 | 0.168462 | 0        | 0.210348 | 0.192482 |
| Ni                             | 0.017746 | 0.021387 | 0.032256 | 0.063677 | 0.019548 | 0.022397 | 0.014362 | 0.210348 | 0        | 0.026641 |
| Cr                             | 0.021311 | 0.007808 | 0.018360 | 0.045181 | 0.006345 | 0.011293 | 0.044845 | 0.192482 | 0.026641 | 0        |
| $\tau_i$                       | 1.527097 | 1.604732 | 1.600617 | 2.018053 | 1.584382 | 1.395026 | 1.758130 | 4.175718 | 1.664393 | 1.501491 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.819443 | 0.779799 | 0.781804 | 0.620087 | 0.789815 | 0.897022 | 0.711761 | 0.299677 | 0.751847 | 0.833417 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.997413 | 0.980429 | 0.994680 | 0.984174 | 0.979157 | 0.997575 | 0.988218 | 0.888630 | 0.992642 | 0.981785 |
| vt                             | 1.251368 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

**Taula 2:** Matriu de variació composicional dels 18 Ic de PB1. A cada columna  $i$  ( $i=1, \dots, S$ ) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna  $i$ ; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) i els valors corresponents  $\tau_i$  ( $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, S$ ).

Els individus que configuren aquest grup presenten importants similituds en la seva composició química. No obstant, els seus continguts en calci oscil·len entre 0.45 % i 3.79 %, en valors normalitzats. És interessant observar el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{CaO}/V)$  (Fig. 28), el qual presenta una clara distribució bimodal amb una asimetria a la dreta de la distribució que presenta valors més alts. Aquestes diferències poden estar indicant que ens trobem davant de dues produccions diferents, que provisionalment s'anomenaran PB1-a i PB1-b. Si bé, com que no són diferències molt acusades, també podrien ser degudes a diversos motius: la pròpia variabilitat natural de l'argila emprada, la manca d'estandardització del procés de preparació de la pasta i/o la presència de calcita secundària.



**Figura 28:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(\text{CaO}/V)$  dels 18 Ic de PB1.

El segon component responsable d'aquesta alta variabilitat és el  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $v_t/\tau_i = 0.273595$ ,  $\tau_i = 4.573791$ ) (Taula 2 i Fig. 27). Cal assenyalar que 7 dels individus van ser analitzats en la segona sèrie (l'any 2009), moment en el qual el sodi era determinat mitjançant les pastilles, mentre que en el cas dels 11 individus



restants aquest element va ser determinat a partir de les perles (l'any 2011)<sup>33</sup>. Com es pot observar en el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors de Na<sub>2</sub>O de l'estàndard SRM 2711 (Montana Soil) (Fig. 29), els valors determinats són inferiors en les sèries anteriors al desembre de 2010, és a dir, quan aquest element era determinat a partir de les pastilles. Contràriament al que s'esperaria, els individus analitzats a la sèrie de l'any 2009 (EHU033-EHU080) presenten valors de Na<sub>2</sub>O superiors a la resta d'individus: amb una mitjana aritmètica en valors normalitzats de 0.35 %, en contraposició a una mitjana de 0.18 % per als individus analitzats l'any 2011, és a dir, de gairebé el doble. Per aquest motiu, en el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/V)$  (Fig. 30) s'observa una distribució bimodal, amb una asimetria a l'esquerra de la distribució que presenta valors més baixos. Així doncs, si es té en compte aquest aspecte analític, la variabilitat introduïda pel Na<sub>2</sub>O en el conjunt de dades podria ser inclús superior i, aparentment, hauria de ser considerada com a resultat de la variabilitat natural de l'argila o de la poca estandardització amb què es preparava la pasta<sup>34</sup>.

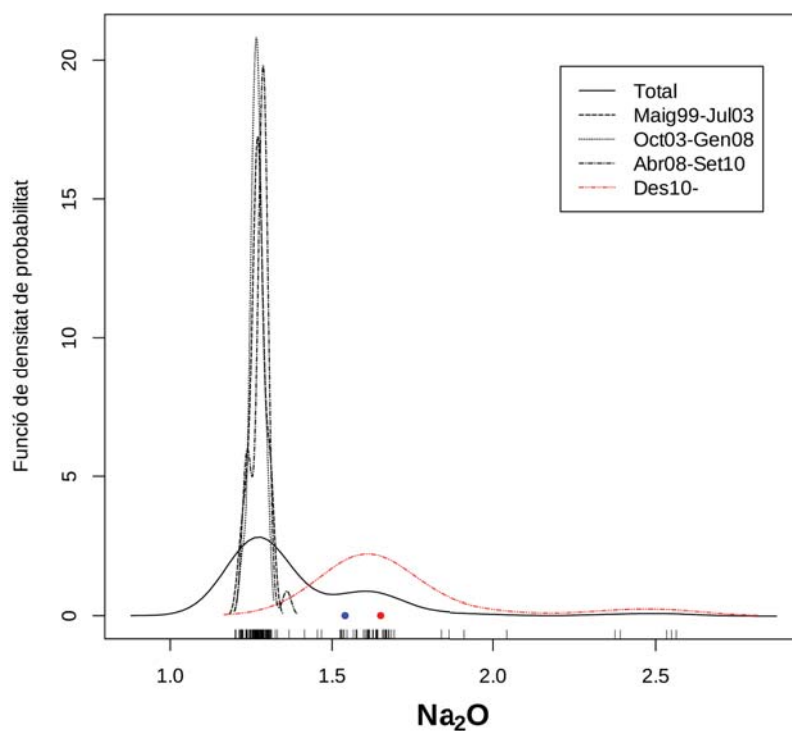
Els altres components també responsables d'aquesta alta variabilitat són el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $vt/\tau_i = 0.280807$ ,  $\tau_i = 4.456336$ ) i el Cu ( $vt/\tau_i = 0.299677$ ,  $\tau_i = 4.175718$ ) (Taula 2 i Fig. 27). Com s'ha esmentat anteriorment, l'alta variabilitat introduïda per aquests dos elements pot ser deguda a la presència d'alguna contaminació postdeposicional (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a).

En el cas del fòsfor, els Ic EHU131, EHU151 i EHU155 presenten valors superiors (0.33 %, 0.33 % i 0.21 %, respectivament, en valors normalitzats) a la resta d'individus (els quals presenten un valor mitjà de 0.09 %). Aquestes diferències es poden observar en el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/V)$  (Fig. 31), el qual presenta un aspecte unimodal però amb aquests 3 individus, amb valors més alts que la resta, que formen clarament un grup a la dreta de la distribució. Així doncs, aquests 3 individus podrien estar presentant una alteració postdeposicional.

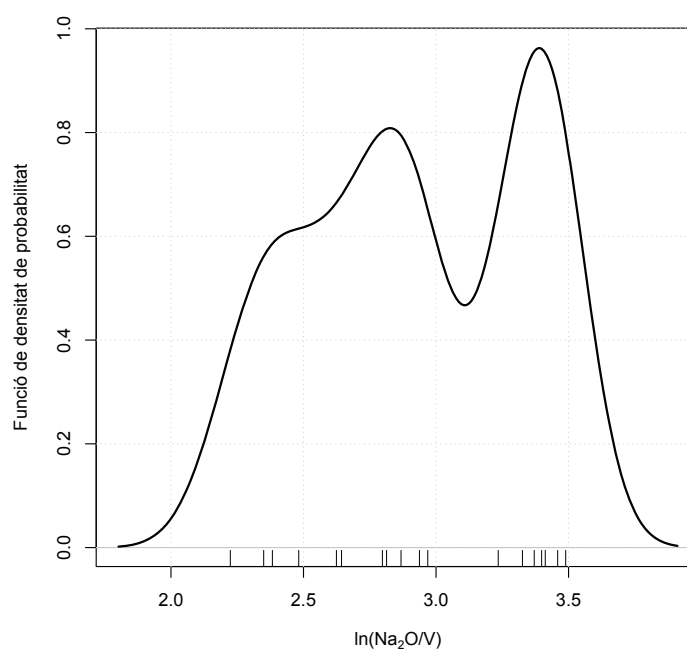
---

<sup>33</sup>Veure Capítol 5, Apartat 5.2.1.

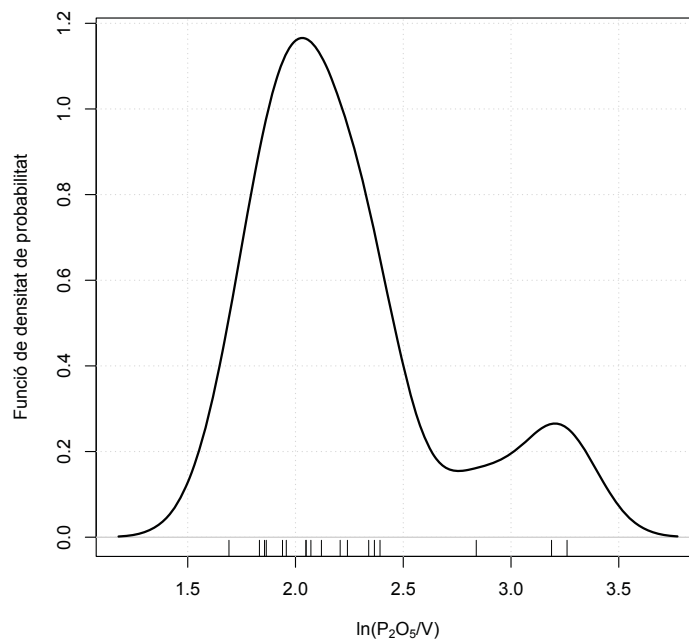
<sup>34</sup>No obstant, i tenint en compte que aquesta problemàtica s'ha detectat en diverses de les produccions estudiades, no es pot descartar que es tracti d'un problema de precisió de la tècnica, relacionat amb el canvi de rutina analítica. Aquesta problemàtica haurà de ser tractada en futurs estudis.



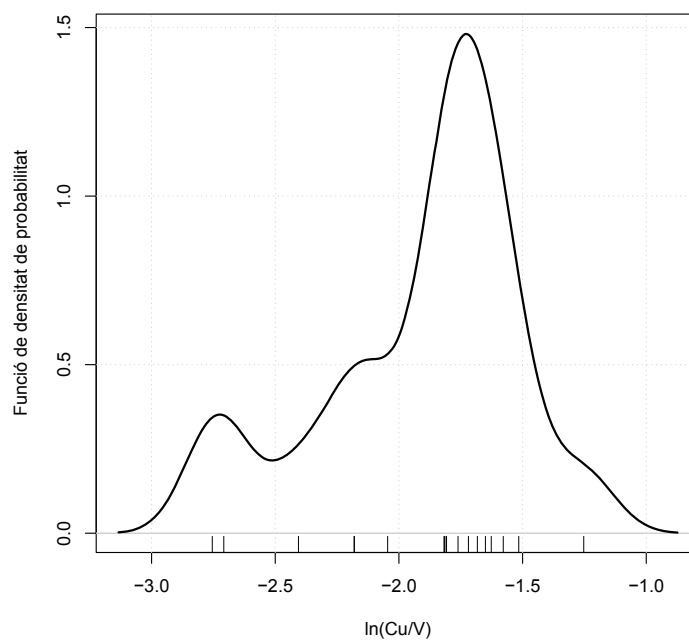
**Figura 29:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors de  $\text{Na}_2\text{O}$  de l'estàndard SRM 2711 (Montana Soil). Punt blau: valor certificat de l'estàndard. Punt vermell: valor de l'estàndard en l'última sèrie d'individus analitzats (any 2013).



**Figura 30:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/V)$  dels 18 Ic de PB1.



**Figura 31:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(P_2O_5/V)$  dels 18 Ic de PB1.



**Figura 32:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(Cu/V)$  dels 18 Ic de PB1.

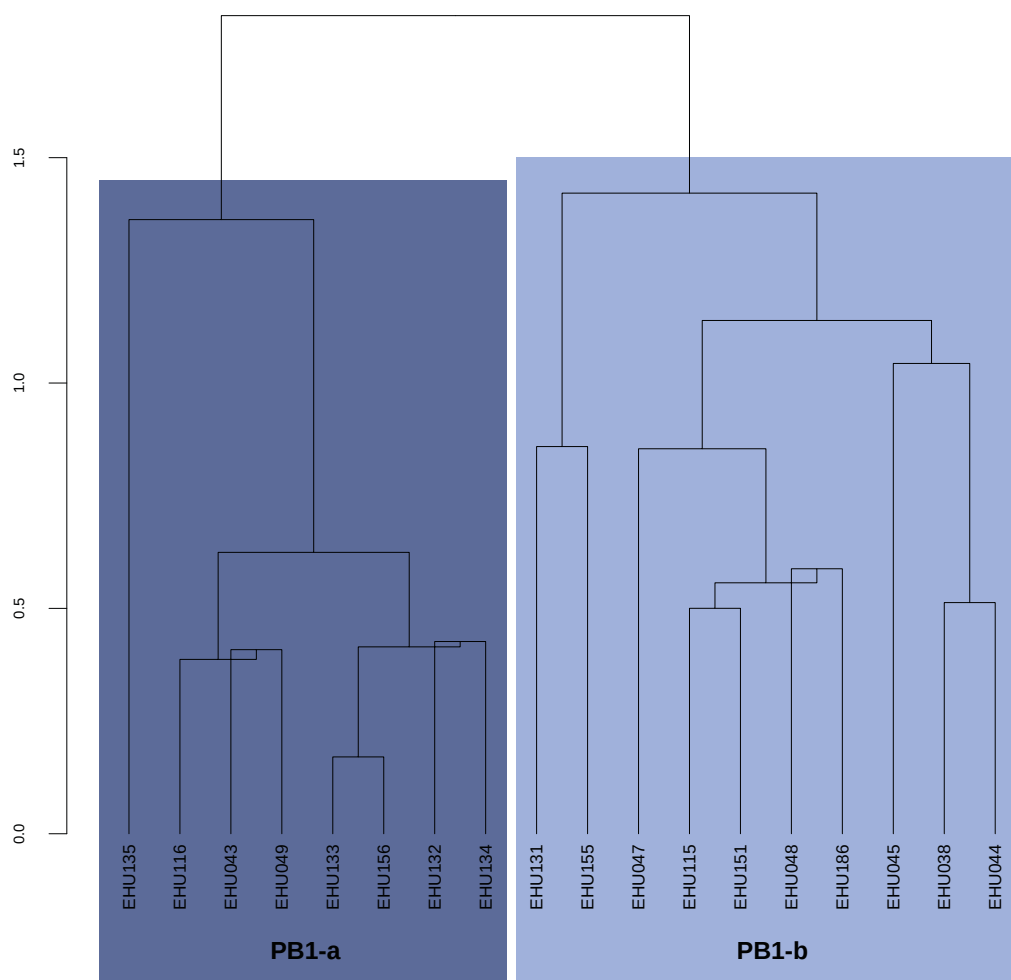
En el cas del coure, i a diferència del fòsfor, l'alta variabilitat que introdueix aquest component no és fàcilment atribuïble a una alteració postdeposicional d'individus concrets. Els valors de Cu d'aquests individus oscil·len entre 7 ppm i 36 ppm, en valors normalitzats. El gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{Cu}/\text{V})$  (Fig. 32) presenta una distribució unimodal (amb 11 individus amb valors de Cu en el rang de 19 ppm a 30 ppm), amb una clara asimetria a l'esquerra amb 6 individus amb valors més baixos que la resta (que oscil·len entre 7 ppm i 15 ppm). Només l'Ic EHU131, que se situa a la dreta d'aquesta distribució, presenta un valor lleugerament superior a la resta (36 ppm). Així doncs, resulta difícil pensar que els individus que configuren aquesta moda (i que, per tant, són la majoria) han sofert una alteració postdeposicional que ha fet augmentar lleugerament els seus valors de Cu, els quals s'haurien d'assimilar als dels individus situats a l'esquerra del gràfic<sup>35</sup>. Conseqüentment, i a l'espera d'ampliar el número d'individus que conformen aquesta URCP, aquesta variabilitat pot ser atribuïda a la pròpia composició química de l'argila amb la qual s'han fabricat aquestes ceràmiques.

Amb referència al MnO, la seva variabilitat ( $\text{vt}/\tau_i = 0.525285$ ,  $\tau_i = 2.382267$ ) (Taula 2 i Fig. 27) només és deguda al fet que els Ic EHU116, EHU151 i EHU155 presenten un valor de 0.02 %, mentre que el de la resta d'individus és lleugerament inferior (0.01 %). Aquesta diferència química no és significativa. No obstant, a l'hora de realitzar el tractament estadístic aquesta diferència resulta problemàtica, ja que aquests 3 individus presenten en la seva composició el doble de MnO que la resta. Per aquest motiu, aquest element no serà tingut en compte en el posterior tractament estadístic.

Els resultats de l'anàlisi química es poden resumir en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, Zn, Cu, Ni i Cr, amb el V com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 33).

<sup>35</sup>Les diferències en els valors d'aquest component tampoc estan relacionades amb les dues agrupacions establertes segons els valors de CaO (PB1-a i PB1-b).

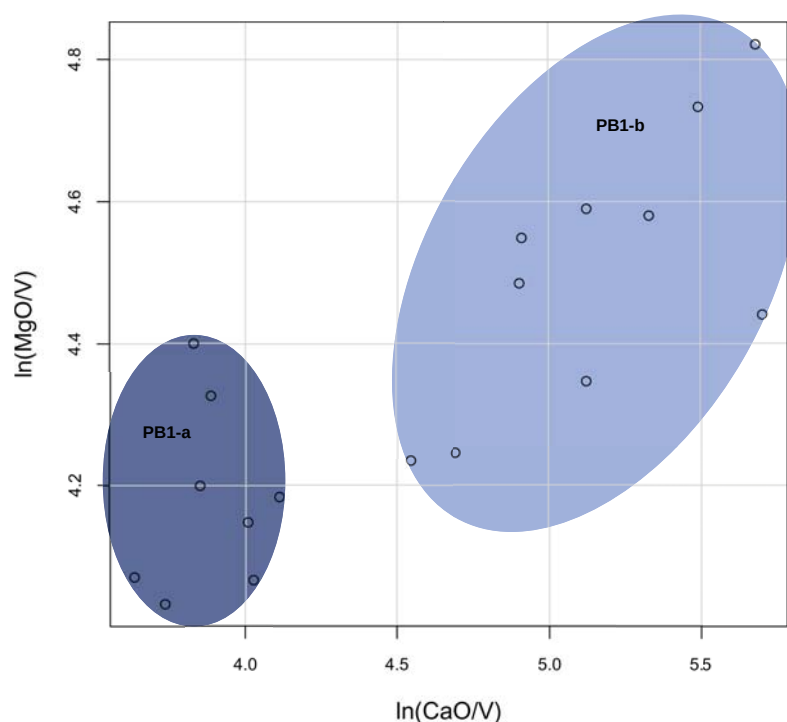
En aquest gràfic es poden observar dues agrupacions clarament diferenciades, que es fusionen a una distància ultramètrica superior a 1.5, les quals corresponen a la distribució bimodal dels valors  $\ln(\text{CaO}/V)$  (Fig. 28). El grup d'individus situats a l'esquerra del dendrograma, anomenat PB1-a i representat en blau fosc, presenta valors de calci molt baixos ( $\text{CaO} < 1\%$ ), mentre que el grup situat a la dreta, anomenat PB1-b i representat en blau cel, presenta valors superiors ( $\text{CaO} > 1\%$ ).



**Figura 33:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 18 Ic de PB1, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, Zn, Cu, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el V com a divisor.

A la Taula 3, de mitjanes i desviacions estàndards, es pot observar com la principal i gairebé única diferència entre PB1-a i PB1-b és el valor de CaO. Si bé, el MgO

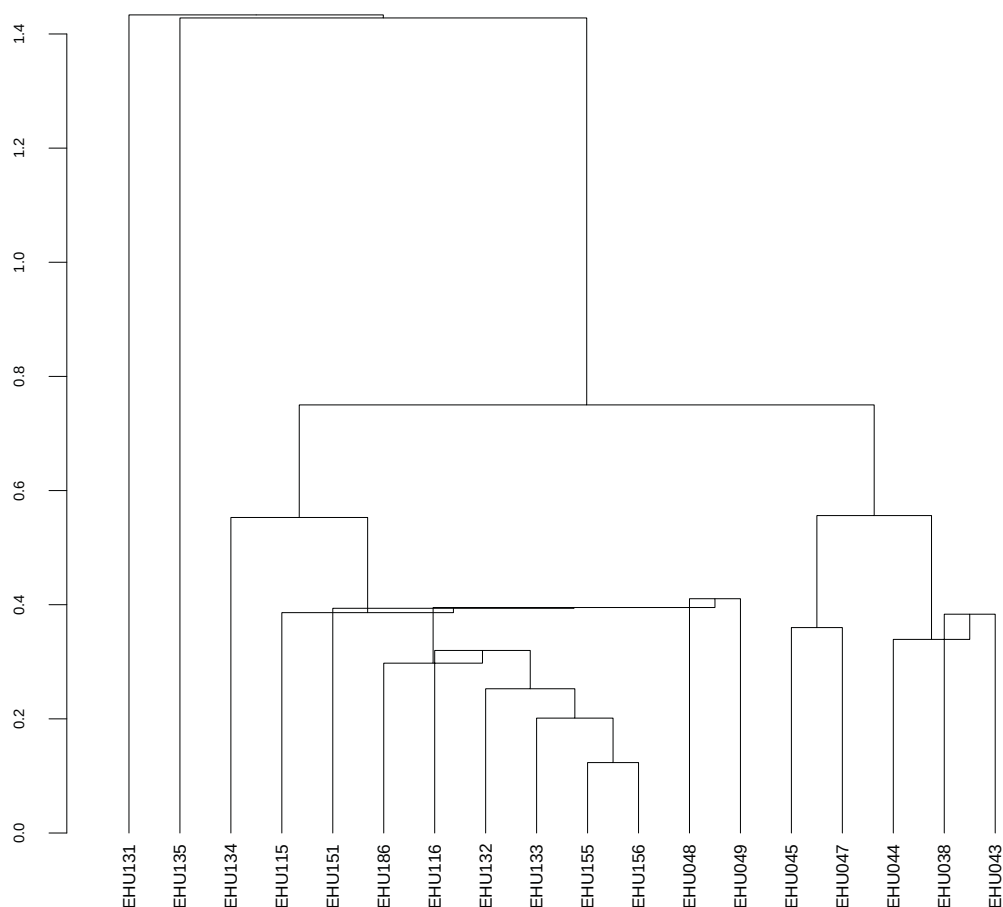
també presenta un valor mitjà lleugerament superior en els individus de PB1-b. En el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{CaO}/V)$ - $\ln(\text{MgO}/V)$  (Fig. 34) s'observa, en la majoria dels individus, una correlació positiva entre el CaO i el MgO, especialment en els de PB1-b.



**Figura 34:** Diagrama bivariant del  $\ln(\text{CaO}/V)$  a les abscisses i del  $\ln(\text{MgO}/V)$  a les ordenades dels 18 Ic de PB1.

Tornant al dendrograma (Fig. 33), els individus que configuren PB1-a s'agrupen, a excepció de l'Ic EHU135, a una distància ultramètrica inferior a 0.7, mostrant, doncs, una indubtable similitud química. Aquest individu es fusiona a la resta d'individus de PB1-a a una distància molt superior degut al seu baix contingut en Cu (8 ppm, en contraposició a les 19 ppm de mitjana de la resta d'individus de PB1-a, en valors normalitzats). Els individus de PB1-b, en canvi, es fusionen a una distància més alta, mostrant una menor homogeneïtat química que els individus de PB1-a.

En el dendrograma resultant de l'AA sobre la mateixa subcomposició que l'anterior però sense tenir en compte els components CaO i MgO (Fig. 35) es pot observar com els individus de PB1-a i PB1-b es barregen i es fusionen entre ells a una distància



**Figura 35:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 18 Ic de PB1, emprant la distància euclidiana al quadrat i procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, Zn, Cu, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el V com a divisor.

ultramètrica inferior a 0.8, acceptable per a una agrupació monogènica. S'observa també que els Ic EHU131 i EHU135 es fusionen a una distància ultramètrica molt superior a la resta, degut a diversos motius. En primer lloc, ambdós individus presenten continguts de Sr superiors a la resta i alhora similars entre ells. Aquest component però no està correlacionat amb el CaO, ni en els individus que presenten uns continguts més alts (PB1-b) ni en els que presenten continguts més baixos (PB1-a). En segon lloc, com ja s'ha dit anteriorment, l'Ic EHU131 presenta un valor lleugerament superior de Cu. En canvi, l'Ic EHU135 presenta un dels valors més baixos d'aquest element. Finalment, cal destacar també que els seus valors de  $\text{Na}_2\text{O}$



es troben entre els més baixos.

Abans de concloure aquest apartat és convenient comentar el cas dels Ic EHU042, EHU145 i EHU161, els quals no han estat inclosos en aquesta URCP. Quant a la seva tipologia, es tracta d'una olla sense vidrat i un tallador i un plat amb vidrat de color melat, procedents de contextos arqueològics alabesos datats entre principis del s. XV i principis del s. XVI. Per tant, a nivell de contextualització arqueològica s'integren perfectament a l'agrupació PB1. A nivell químic presenten similituds destacables amb la resta d'individus que conformen PB1. No obstant, les diferències que presenten en uns components concrets, i que es poden observar en la Taula 3, han sigut considerades rellevants per ser exclosos d'aquesta agrupació. Els Ic EHU042 i EHU161 presenten un valor més elevat de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i V respecte als individus de PB1. En canvi, l'Ic EHU145 presenta un valor superior de  $\text{K}_2\text{O}$  i Ba i inferior de Ni.

|                                        | PB1-a<br>(n = 8) |      | PB1-b<br>(n = 10) |      | EHU042 | EHU145 | EHU161 |
|----------------------------------------|------------------|------|-------------------|------|--------|--------|--------|
|                                        | x                | s    | x                 | s    |        |        |        |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 3.55             | 0.59 | 3.64              | 0.93 | 7.05   | 3.89   | 7.14   |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 22.43            | 0.88 | 21.34             | 1.83 | 22.67  | 24.06  | 22.29  |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.01             | 0    | 0.01              | 0    | 0.01   | 0.01   | 0.01   |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 0.1              | 0.02 | 0.16              | 0.1  | 0.12   | 0.2    | 0.13   |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 1.01             | 0.02 | 0.98              | 0.04 | 0.92   | 0.87   | 0.94   |
| <b>MgO</b> (%)                         | 0.8              | 0.09 | 1.13              | 0.23 | 0.89   | 0.77   | 0.87   |
| <b>CaO</b> (%)                         | 0.6              | 0.11 | 2.28              | 0.89 | 2.1    | 0.81   | 0.94   |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.22             | 0.08 | 0.27              | 0.1  | 0.35   | 0.35   | 0.2    |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 2.94             | 0.09 | 2.99              | 0.31 | 2.93   | 4.58   | 2.95   |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 68.21            | 1.28 | 67.06             | 1.74 | 62.81  | 64.3   | 64.38  |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 523              | 51   | 502               | 41   | 514    | 683    | 487    |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 23               | 1    | 23                | 2    | 23     | 22     | 21     |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 243              | 19   | 238               | 19   | 213    | 229    | 207    |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 155              | 33   | 151               | 32   | 175    | 184    | 130    |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 107              | 9    | 106               | 10   | 114    | 116    | 105    |
| <b>V</b> (ppm)                         | 122              | 6    | 124               | 9    | 153    | 125    | 185    |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 88               | 14   | 80                | 14   | 98     | 89     | 103    |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 17               | 6    | 22                | 8    | 46     | 32     | 21     |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 37               | 3    | 34                | 5    | 38     | 20     | 41     |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 91               | 4    | 96                | 12   | 100    | 98     | 94     |

**Taula 3:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels individus de PB1-a i PB1-b i valors normalitzats dels Ic EHU042, EHU145 i EHU161. n: número d'individus; ppm: parts per milió.

En conclusió, pel que fa a aquests 3 individus, tot i que les similituds i diferències químiques presentades poden donar motius per pensar que haurien de ser inclosos

o exclosos de la URCP PB1, hauran de ser estudis futurs els que ho confirmin o refutin. No obstant, formin o no part d'aquest grup, l'entorn geològic d'on s'extragué l'argila emprada per manufacturar aquestes ceràmiques i la recepta seguida a l'hora d'elaborar la pasta han de ser molt similars.

## 6.4.2 Caracterització mineralògica i microestructural

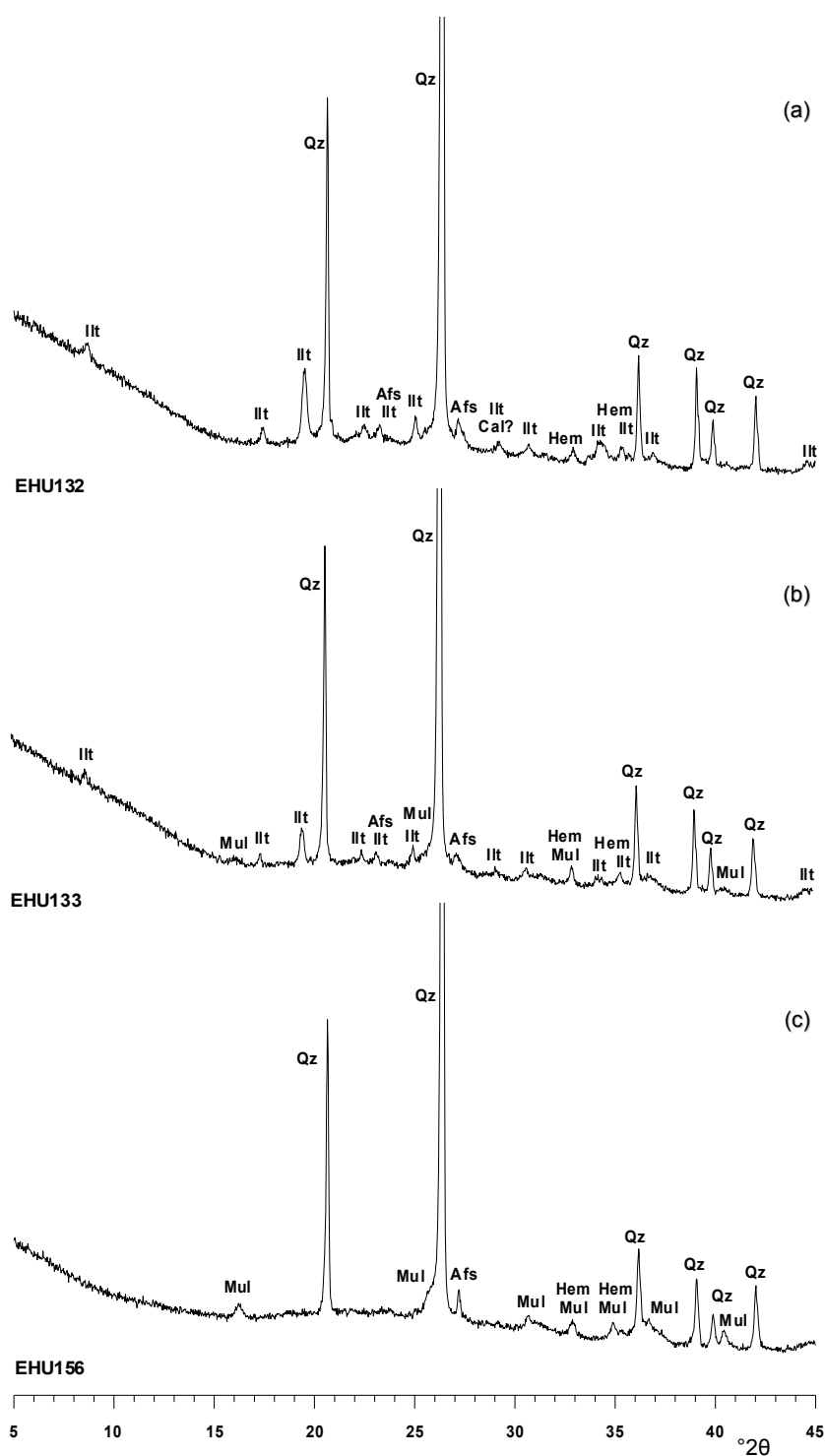
L'estudi dels difractogrames, obtinguts per l'anàlisi de DRX, dels 18 Ic de PB1 ha permès identificar, d'acord amb les fases minerals observades, tres fàbriques per a PB1-a i quatre per a PB1-b. A més a més, s'han realitzat observacions per MER de fractures fresques dels Ic EHU116 i EHU151.

La primera fàbrica (F-I) de PB1-a està formada pels Ic EHU043, EHU049, EHU116, EHU132 i EHU134. Els seus difractogrames (Fig. 36, a) presenten com a fases principals quars i fil·losilicats, possiblement del grup de les il·lites-moscovites. S'observen també pics petits de feldspats alcalins i hematites. Quant a l'hematites, molt possiblement es tracti d'una fase primària<sup>36</sup>. En els Ic EHU043, EHU116 i EHU132 s'observa també la presència de calcita, però de forma gairebé inapreciable. A partir de la presència dels tres pics més importants dels fil·losilicats, juntament amb l'absència de fases de cocció, s'ha estimat, per als individus d'aquesta fàbrica, una temperatura de cocció equivalent (TCE) inferior a 800-850 °C. L'observació per MER de la matriu de l'Ic EHU116 (Fig. 38, a) ha permès confirmar aquesta TCE, ja que no presenta cap indicatiu de vitrificació.

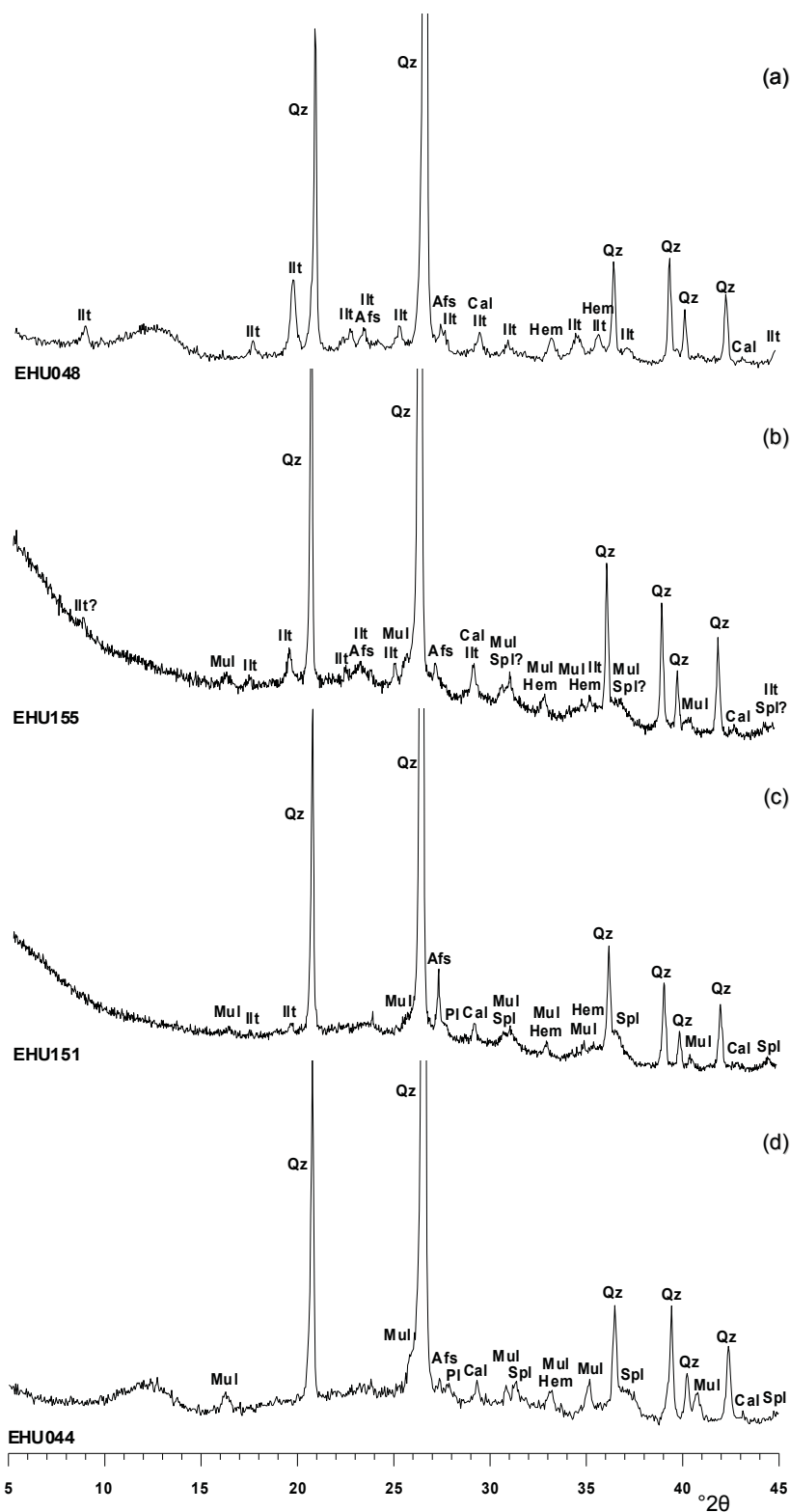
En el difractograma de l'Ic EHU133 (Fig. 36, b), únic representant de la F-II, s'observen les mateixes fases primàries de la fàbrica anterior, juntament amb l'aparició molt incipient de mul·lita. Es tracta d'una fase de cocció, característica de les ceràmiques poc calcàries, que en argiles il·lítiques pot començar a formar-se entre 900-1000 °C (Rice, 2015). Quant als fil·losilicats, tot i que s'observa una reducció dels seus pics, encara es constata la presència del pic de 10 Å, el qual acostuma a desaparèixer a 900 °C. Conseqüentment, s'estima per a aquest individu una TCE al voltant de 900 °C.

---

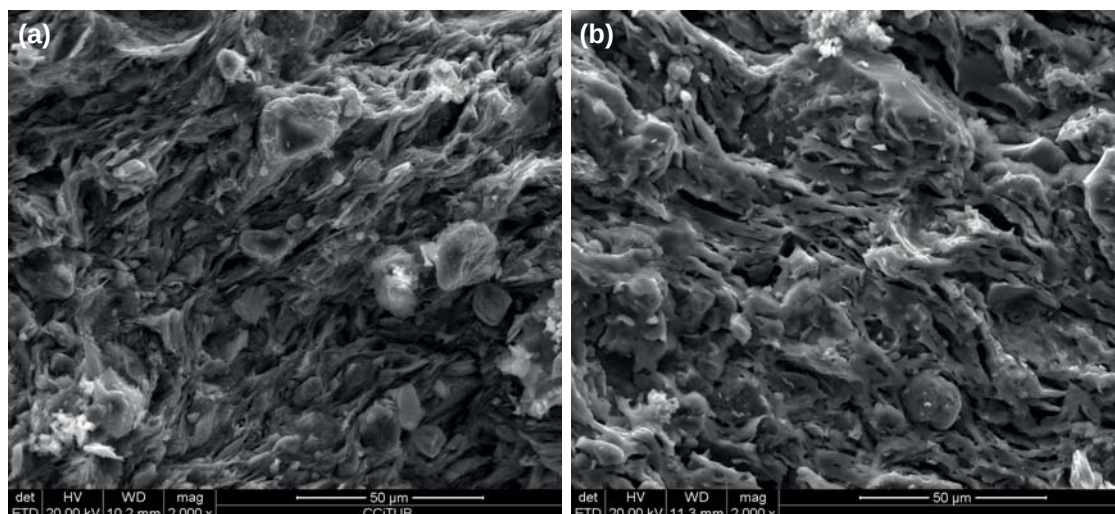
<sup>36</sup>Si no existeix com a fase primària, l'hematites cristal·litza entre 800-850 °C, en atmosfera de cocció oxidant, a partir dels òxids i hidròxids de ferro presents en la pasta ceràmica.



**Figura 36:** PB1-a. a) Difractograma de l'Ic EHU132 representant de la F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU133 representant de la F-II. c) Difractograma de l'Ic EHU156 representant de la F-III. Afs: feldspat alcalí; Cal: calcita; Hem: hematites; Ilt: il·lita-moscovita; Mul: mul·lita; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



**Figura 37:** PB1-b. a) Difractograma de l'Ic EHU048 representant de la F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU155 representant de la F-II. c) Difractograma de l'Ic EHU151 representant de la F-III. d) Difractograma de l'Ic EHU044 representant de la F-IV. Afs: feldspat alcalí; Cal: calcita; Hem: hematites; Ilt: il·lita-moscovita; Mul: mul·lita; Pl: plagiòclasis; Qz: quars; Spl: espinel·la. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



**Figura 38:** PB1. Microfotografies per MER a 2000X. a) Matriu de l'Ic EHU116, de la F-I de PB1-a, sense indicis de vitrificació. b) Matriu de l'Ic EHU151, de la F-III de PB1-b, mostrant un estadi de vitrificació inicial.

Finalment, la F-III està representada pels Ic EHU135 i EHU156. En els seus difractograms (Fig. 36, c) s'observa, a diferència de les fàbriques anteriors, la descomposició total dels fil·losilcats, que habitualment succeeix entre 950-1000 °C, i una clara cristal·lització de mul·lita, que es formaria entre 900-1000 °C. A més, es segueix observant el quars com a fase principal, juntament amb pics petits de feldspats alcalins i hematites. Tenint en compte l'absència de fil·losilcats i la presència de mul·lita, s'ha estimat, per a aquests dos individus, una TCE superior a 950/1000 °C. En el cas de l'Ic EHU135 podria tenir també calcita, però, igual que en la F-I, aquesta fase mineral és dubtosa. No obstant, tenint en compte que es tracta d'una ceràmica cuita a alta temperatura, en cas de ser-hi present ha de ser una fase secundària, ja que aquesta es descompon a 800-850 °C.

La principal diferència observable en els difractograms dels individus de PB1-b, respecte els de PB1-a, és la presència clara de calcita. A més a més, a altes temperatures es detecta la presència, tot i que reduïda, de plagiòclasis, així com d'espinel·la, no observables en els difractograms dels individus de PB1-a. L'espinel·la, igual que la mul·lita, és una fase de cocció característica de les ceràmiques poc calcàries, però amb un cert contingut de MgO. Aquesta es forma entre 900-950 °C en atmosferes de cocció predominantment oxidants (Maggetti, 1981). La cristal·lització d'aquestes fases minerals està relacionada amb la composició química dels individus de PB1-b,

amb continguts superiors de CaO i MgO que els individus de PB1-a (Taula 3).

La primera fàbrica (F-I) de PB1-b està formada pels Ic EHU038, EHU047, EHU048, EHU115, EHU131 i EHU186. Els seus difractogrames (Fig. 37, a) presenten com a fases principals quars i fil·losilicats, possiblement del grup de les il·lites-moscovites, juntament amb feldspats alcalins, calcita i hematites. Assumint una altra vegada que l'hematites és una fase primària i que, per tant, no s'ha desenvolupat cap fase de cocció, juntament amb la presència dels tres pics principals dels fil·losilicats, s'ha estimat, per als individus de la F-I, una TCE inferior a 800-850 °C.

En el difractograma de l'Ic EHU155 (Fig. 36, b), únic representant de la F-II, s'observa, juntament amb les fases primàries de la fàbrica anterior, la presència de mul·lita i possiblement també d'espinel·la. Igual que en la F-II de PB1-a, s'observa una reducció dels fil·losilicats, tot i que encara es constata la presència del pic de 10 Å, el qual acostuma a desaparèixer a 900 °C. Conseqüentment, per a aquest individu s'estima una TCE al voltant de 900 °C.

L'EHU151, únic representant de la F-III, mostra les mateixes fases cristal·lines que la fàbrica anterior, juntament amb una presència molt reduïda de plagiòclasis (Fig. 37, c). En aquest cas, i a diferència de la F-II, la presència d'espinel·la és clara i els fil·losilicats s'han reduït de forma considerable, havent desaparegut el pic de 10 Å. L'associació d'aquestes fases cristal·lines permet estimar, per a aquest individu, una TCE al voltant de 950 °C, és a dir, lleugerament superior a la de l'Ic EHU155. En la matriu d'aquest individu (Fig. 38, b) s'observa, per MER, un estadi de vitrificació inicial, que permet confirmar aquesta TCE.

Finalment, la F-IV, representada pels Ic EHU044 i EHU045 (Fig. 37, d), presenta una completa descomposició dels fil·losilicats d'il·lita-moscovita i un augment dels pics de les fases de cocció (mul·lita i espinel·la), així com de les plagiòclasis. Per a aquests dos individus, tenint en compte l'absència de fil·losilicats i la presència de mul·lita i espinel·la, s'ha estimat una TCE superior a 950/1000 °C.

Finalment, cal destacar que la calcita observada en els difractogrames de les F-II, F-III i F-IV, per les quals s'estima una  $TCE \geq 900$  °C, és una fase secundària. Aquesta calcita secundària també ha sigut observada, mitjançant MO, en les làmines primes de diversos individus de PB1-b.

### 6.4.3 Conclusions

Per a la producció d'aquestes ceràmiques, segons els resultats de l'anàlisi química (Taula 3), es va emprar una argila refractària, ja que aquests individus presenten menys d'un 10 % dels fluxos  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  i  $TiO_2$  (Maniatis i Tite, 1979). Possiblement es tracti d'una argila rica en caolí.

En un primer moment, i tenint només en compte les dades químiques, els individus d'aquesta URCP han estat subdividits en dues agrupacions (PB1-a i PB1-b), sobretot a partir del seu contingut de calci. Finalment, però, tenint en compte la resta d'anàlisis efectuades, les diferències composicionals que presenten aquests 18 Ic no s'han considerat significatives. Cal tenir present que les dues agrupacions poden estar, en part, condicionades per la presència de calcita secundària, la qual no reflecteix la variabilitat natural ni de l'argila o argiles emprades ni de la pasta. Per tant, no correspondrien necessàriament a dues fonts de matèria primera diferents o a dos processos diferents de preparació de la pasta. Molt probablement es tracti d'una mateixa producció, manufacturada amb una mateixa argila, la qual presenta lleugeres variacions en el seu contingut de calci i ferro, degut a les impureses pròpies de les argiles (Picon, 1973, p. 11-19). Per tant, durant el procés de preparació de la pasta no s'hauria tingut una especial cura per eliminar aquestes impureses, és a dir, en la decantació de l'argila, per tal d'eliminar les inclusions calcàries i els òxids-hidròxids de ferro. A més a més, alguns dels fragments ceràmics analitzats haurien sofert una alteració durant el seu període d'enterrament, amb la cristal·lització de calcita secundària, a partir d'aportacions externes a la ceràmica, de solucions que es troben en el medi (Buxeda i Garrigós i Cau Onativeros, 1995; Cau Ontiveros *et al.*, 2002).

Quant al procés de cocció, en general, es realitzava una cocció a baixa temperatura (inferior a 800-850 °C). No obstant, s'ha estimat una TCE superiors per alguns individus. La seva cocció, en general, s'hauria realitzat en una atmosfera reductora i amb refredament oxidant<sup>37</sup>, ja que en diversos individus la pasta és de color gris en l'interior, mentre que els marges són vermellosos. Aquestes diferències en les temperatures de cocció i en la coloració de les pastes, estarien indicant un control

<sup>37</sup>Tipus A segons Picon (1973, p. 62-83).



poc precís tant de la temperatura com de l'atmosfera de cocció.

Seguint els processos tècnics exposats es van produir peces ceràmiques molt heterogènies. Pel que fa a les seves formes i funcionalitats, amb la mateixa pasta es van manufacturar ceràmiques de taula (escudelles, plats, pitxers, etc.), de cuina (olles), d'emmagatzematge (*orzas*) i eines de terrisser (trespeus). Quant al producte final, aquestes peces ceràmiques eren majoritàriament recobertes amb un vidrat de plom de color melat. No obstant, amb la mateixa pasta també es van manufacturar ceràmiques sense vidrat i majòliques. Resulta curiós el cas de la ceràmica majòlica inclosa en aquesta URCP, que ja generalment aquest tipus ceràmic es produïa amb pastes calcàries (cuites llargament a altes temperatures) per tal d'obtenir un cos ceràmic de color beix o rosat clar.

Cal tornar a esmentar que formen part d'aquesta producció tres trespeus. Aquestes eines de terrisser i un fragment que presenta un error de producció van ser recuperats al municipi de Salinillas de Buradón (Plaça Major i *La Ollería*). Per aquest motiu, juntament amb el fet que la majoria dels individus agrupats procedeixen d'aquesta vila o de la vila veïna d'Ocio, es planteja la possibilitat que el taller o tallers que van confeccionar aquests productes ceràmics estiguessin ubicats a Salinillas de Buradón. A més a més, com s'ha esmentat anteriorment en els Capítols 2 i 4, per una banda, des del segle XVI es té constància escrita sobre l'existència d'activitat terrissera a Salinillas de Buradón (Escribano-Ruiz, 2009) i, per altra banda, segons la interpretació d'alguns arqueòlegs, l'estructura de maó (datada entre la segona meitat del s. XIII i principis del XIV) excavada a la Plaça Major d'aquest municipi correspondria a un forn per coure ceràmiques (Solaun Bustinza, 2005, p. 128-129), (Escribano-Ruiz, 2014b, p. 130-131).

A nivell arqueomètric, però, no és possible determinar la provinença d'aquesta producció. Per una banda, i com s'ha esmentat reiteradament, no s'han localitzat, i per tant tampoc analitzat, restes ceràmiques de tallers (per exemple, dels seus abocadors o forns). Per altra banda, com que es tracta de ceràmiques fines amb inclusions de litologia molt freqüents en els sediments, a partir de l'estudi petrogràfic, tampoc és possible determinar la seva provinença. A més a més, a grans trets, la geologia del País Basc és molt similar en tot el seu territori (Fig. 17).

En conclusió, es tractaria d'una producció de ceràmiques molt diverses feta molt probablement en un o diversos tallers de Salinillas de Buradón, com a mínim entre la segona meitat del s. XV i la segona meitat del s. XVII, i els seus productes serien comercialitzats, com a mínim, per la província d'Àlaba (Ocio i Vitoria-Gasteiz).

## 6.5 PB2-a

A continuació s'analitzarà un grup format per 9 individus ceràmics (Ic) —**EHU024, EHU026, EHU030, EHU061, EHU062, EHU064, EHU118, EHU120 i EHU121**—, el qual s'ha anomenat PB2-a. Es tracta d'un conjunt format per ceràmiques de cuina (una olla i un gibrell), d'emmagatzematge (dues *orzas*, una tenalla i un cànter), de taula (dos pitxers) i un fragment indeterminat, sense recobriment vidrat (Fig. 39). No obstant aquesta diversitat formal, a partir de la qual s'atribueix la seva funcionalitat, cal destacar la presència de signes de combustió en algunes de les peces destinades a l'emmagatzematge i al servei de productes sòlids i/o líquids. Per tant, és possible que gran part d'aquests vasos ceràmics s'empressin per escalfar o coure aliments i begudes.



**Figura 39:** Fragment d'una *orza*, fragment informe amb decoració estriada, d'una olla i fragment d'un pitxer (Fotografies d'Escribano-Ruiz).

Quant a la seva procedència i cronologia, aquests individus van ser recuperats en diversos jaciments tant alabesos com biscaïns i presenten una àmplia cronologia que va des del període altmedieval fins a l'edat moderna. Per una banda, trobem tres individus procedents d'unitats estratigràfiques (UE), datades dels ss. XI, XII i XIII, del carrer Enrique IV de Rivabellosa i de la Catedral de Santa Maria de Vitoria-Gasteiz. Aquests individus havien estat analitzats prèviament per Solaun Bustinza (2005). Per altra banda, els individus restants procedeixen d'una UE datada del

s. XIV del carrer Nekazari de Bermeo i de diverses UE d'entre els ss. XV i XVI del Palau de *La Bolsa* i del carrer Tendería de Bilbao, així com del carrer Komentulake de Durango (Inventari, Annex 2, i Fotografies, Annex 3).

Com es veurà posteriorment, a nivell químic, aquesta producció està relacionada amb el grup de teules —**EHU238, EHU239 i EHU240**— analitzat del País Basc, el qual s'ha anomenat PB2-b. Al mateix temps, aquestes teules presenten importants similituds amb dues teules —**CND005 i CND008**— procedents del Quebec (QBC3).

### 6.5.1 Caracterització química

La matriu de variació composicional<sup>38</sup> (MVC) mostra una variació total (vt) de 1.111293 (Taula 4 i Fig. 40), molt superior a l'esperada per una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). Els components responsables de la major part d'aquesta variabilitat són el  $P_2O_5$  i el Cu ( $vt/\tau_i < 0.2$ ). En contraposició, el component que introdueix una variabilitat més baixa al conjunt de dades és el  $Al_2O_3$  ( $vt/\tau_i = 0.929713$ ,  $\tau_i = 1.195309$ ). Conseqüentment, s'ha escollit aquest component com a divisor en la transformació en logaritmes de raons.

Com s'ha esmentat diverses vegades, l'alta variabilitat introduïda pel  $P_2O_5$  i el Cu pot ser deguda a alteracions i/o contaminacions postdeposicional (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a). En el cas del fòsfor, els seus valors oscil·len entre 0.08 % i 0.48 %, en valors normalitzats. Tal com es pot observar en el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(P_2O_5/Al_2O_3)$  (Fig. 41), 2 Ic (EHU030 i EHU064) presenten valors lleugerament inferiors a la resta (0.08 %, en valors normalitzats), mentre que 2 Ic (EHU120 i EHU026) presenten valors lleugerament superiors (0.33 % i 0.48 %, respectivament). Aquesta dispersió de valors i el fet que cap dels individus presenti un contingut de fòsfor excessivament elevat genera dubtes sobre l'origen d'aquesta variabilitat, podent-se tractar d'una contaminació postdeposicional d'alguns individus i/o de la pròpia variabilitat natural de l'argila.

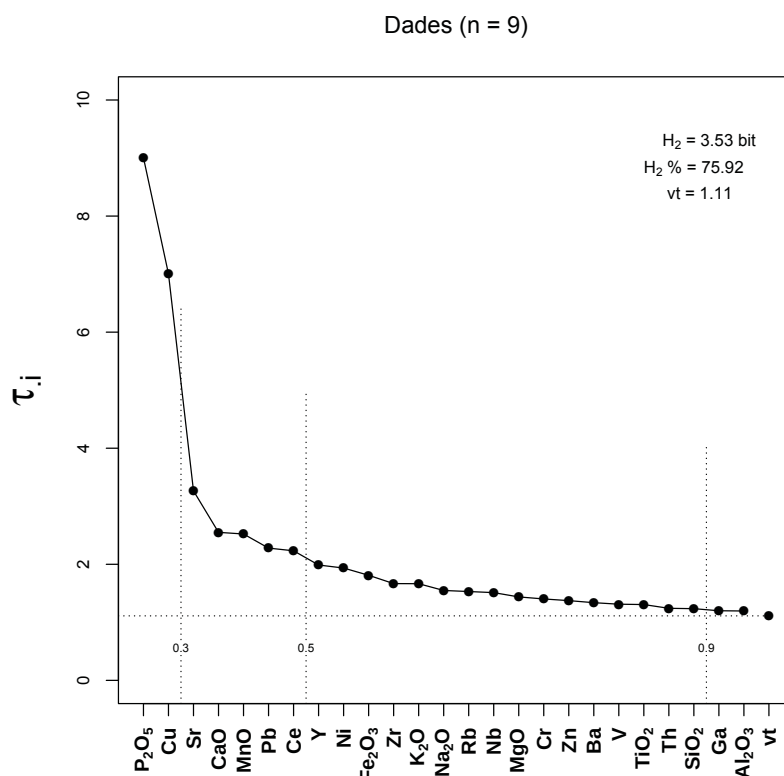
<sup>38</sup>En el tractament estadístic d'aquesta agrupació s'han tingut en compte el Pb, Ga, Y, Rb i Th, ja que cap dels individus presenta un recobriment vidrat.

|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO      | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Ba       | Rb       | Th       |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|----------|-------------------|------------------|------------------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.026967                       | 0.091808 | 0.332178                      | 0.033513         | 0.033837 | 0.154944 | 0.081841          | 0.027035         | 0.028621         | 0.055297 | 0.026890 | 0.018160 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.026967                       | 0                              | 0.073963 | 0.337887                      | 0.002842         | 0.006350 | 0.065832 | 0.020622          | 0.015201         | 0.000807         | 0.010965 | 0.011088 | 0.003909 |
| MnO                            | 0.091808                       | 0.073963                       | 0        | 0.282849                      | 0.081959         | 0.088366 | 0.135738 | 0.088343          | 0.091763         | 0.080117         | 0.074300 | 0.089586 | 0.067906 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.332178                       | 0.337887                       | 0.282849 | 0                             | 0.373232         | 0.422748 | 0.339821 | 0.329317          | 0.335141         | 0.339799         | 0.284761 | 0.406122 | 0.366794 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.033513                       | 0.002842                       | 0.081959 | 0.373232                      | 0                | 0.004542 | 0.073746 | 0.027283          | 0.021721         | 0.002206         | 0.014655 | 0.013882 | 0.007426 |
| MgO                            | 0.033837                       | 0.006350                       | 0.088366 | 0.422748                      | 0.004542         | 0        | 0.087959 | 0.033953          | 0.019808         | 0.006361         | 0.027205 | 0.006462 | 0.007476 |
| CaO                            | 0.154944                       | 0.065832                       | 0.135738 | 0.339821                      | 0.073746         | 0.087959 | 0        | 0.018017          | 0.111676         | 0.067280         | 0.033403 | 0.102862 | 0.087873 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.081841                       | 0.020622                       | 0.088343 | 0.329317                      | 0.027283         | 0.033953 | 0.018017 | 0                 | 0.041787         | 0.020515         | 0.013780 | 0.037461 | 0.033735 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.027035                       | 0.015201                       | 0.091763 | 0.335141                      | 0.021721         | 0.019808 | 0.111676 | 0.041787          | 0                | 0.012813         | 0.043221 | 0.007386 | 0.018036 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.028621                       | 0.000807                       | 0.080117 | 0.339799                      | 0.002206         | 0.006361 | 0.067280 | 0.020515          | 0.012813         | 0                | 0.012580 | 0.009859 | 0.006468 |
| Ba                             | 0.055297                       | 0.010965                       | 0.074300 | 0.284761                      | 0.014655         | 0.027205 | 0.033403 | 0.013780          | 0.043221         | 0.012580         | 0        | 0.040547 | 0.022456 |
| Rb                             | 0.026890                       | 0.011088                       | 0.089586 | 0.406122                      | 0.013882         | 0.006462 | 0.102862 | 0.037461          | 0.007386         | 0.009859         | 0.040547 | 0        | 0.010140 |
| Th                             | 0.018160                       | 0.003909                       | 0.067906 | 0.366794                      | 0.007426         | 0.007476 | 0.087873 | 0.033735          | 0.018036         | 0.006468         | 0.022456 | 0.010140 | 0        |
| Nb                             | 0.023296                       | 0.010341                       | 0.087459 | 0.394786                      | 0.011677         | 0.006736 | 0.108625 | 0.040631          | 0.005889         | 0.008475         | 0.039670 | 0.000955 | 0.009428 |
| Pb                             | 0.021932                       | 0.032116                       | 0.139172 | 0.448203                      | 0.033550         | 0.025148 | 0.180938 | 0.091939          | 0.019028         | 0.031242         | 0.077854 | 0.017837 | 0.025196 |
| Zr                             | 0.027832                       | 0.013124                       | 0.099522 | 0.413337                      | 0.008656         | 0.006853 | 0.121492 | 0.052071          | 0.013201         | 0.009939         | 0.041910 | 0.007606 | 0.014236 |
| Y                              | 0.061837                       | 0.039304                       | 0.087527 | 0.463510                      | 0.035214         | 0.030224 | 0.121836 | 0.054272          | 0.035732         | 0.035200         | 0.067850 | 0.022963 | 0.034346 |
| Sr                             | 0.187903                       | 0.100356                       | 0.155703 | 0.322561                      | 0.109861         | 0.130709 | 0.014744 | 0.053009          | 0.169958         | 0.105870         | 0.049987 | 0.157863 | 0.122384 |
| Ce                             | 0.059384                       | 0.042908                       | 0.125010 | 0.542717                      | 0.039544         | 0.029127 | 0.144692 | 0.069050          | 0.038859         | 0.040650         | 0.083957 | 0.021282 | 0.032038 |
| Ga                             | 0.030101                       | 0.001409                       | 0.072751 | 0.339430                      | 0.003552         | 0.009207 | 0.061081 | 0.022071          | 0.025288         | 0.003400         | 0.007887 | 0.018422 | 0.004913 |
| V                              | 0.017226                       | 0.013178                       | 0.077472 | 0.317999                      | 0.021651         | 0.027163 | 0.079782 | 0.036681          | 0.032536         | 0.016652         | 0.022726 | 0.027036 | 0.008985 |
| Zn                             | 0.037163                       | 0.019147                       | 0.070339 | 0.346804                      | 0.027584         | 0.031117 | 0.072877 | 0.028316          | 0.032938         | 0.021942         | 0.030305 | 0.027490 | 0.013449 |
| Cu                             | 0.310323                       | 0.276080                       | 0.215751 | 0.524625                      | 0.282621         | 0.303379 | 0.231693 | 0.270433          | 0.395986         | 0.295829         | 0.220215 | 0.352160 | 0.262676 |
| Ni                             | 0.082843                       | 0.053663                       | 0.066284 | 0.389353                      | 0.053651         | 0.063063 | 0.070775 | 0.048931          | 0.093895         | 0.055923         | 0.046514 | 0.071677 | 0.049022 |
| Cr                             | 0.039891                       | 0.017248                       | 0.078533 | 0.352101                      | 0.021797         | 0.030383 | 0.062765 | 0.035190          | 0.056735         | 0.022798         | 0.016584 | 0.043306 | 0.014520 |
| $\tau_i$                       | 1.810824                       | 1.195309                       | 2.522224 | 9.006074                      | 1.306365         | 1.438176 | 2.550452 | 1.549246          | 1.665631         | 1.235346         | 1.338632 | 1.530883 | 1.241572 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.613695                       | 0.929713                       | 0.440601 | 0.123394                      | 0.850676         | 0.772710 | 0.435724 | 0.717313          | 0.667191         | 0.899581         | 0.830171 | 0.725917 | 0.895070 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.943761                       | 0.994467                       | 0.963346 | 0.471765                      | 0.993733         | 0.987194 | 0.814300 | 0.965371          | 0.940688         | 0.990243         | 0.969809 | 0.973539 | 0.990393 |

|                                | Nb       | Pb       | Zr       | Y        | Sr       | Ce       | Ga       | V        | Zn       | Cu       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.023296 | 0.021932 | 0.027832 | 0.061837 | 0.187903 | 0.059384 | 0.030101 | 0.017226 | 0.037163 | 0.310323 | 0.082843 | 0.039891 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.010341 | 0.032116 | 0.013124 | 0.039304 | 0.100356 | 0.042908 | 0.001409 | 0.013178 | 0.019147 | 0.276080 | 0.053663 | 0.017248 |
| MnO                            | 0.087459 | 0.139172 | 0.099522 | 0.087527 | 0.155703 | 0.125010 | 0.072751 | 0.077472 | 0.070339 | 0.215751 | 0.066284 | 0.078533 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.394786 | 0.448203 | 0.413337 | 0.463510 | 0.322561 | 0.542717 | 0.339430 | 0.317999 | 0.346804 | 0.524625 | 0.389353 | 0.352101 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.011677 | 0.033550 | 0.008656 | 0.035214 | 0.109861 | 0.039544 | 0.003552 | 0.021651 | 0.027584 | 0.282621 | 0.053651 | 0.021797 |
| MgO                            | 0.006736 | 0.025148 | 0.006853 | 0.030224 | 0.130709 | 0.029127 | 0.009207 | 0.027163 | 0.031117 | 0.303379 | 0.063063 | 0.030383 |
| CaO                            | 0.108625 | 0.180938 | 0.121492 | 0.121836 | 0.014744 | 0.144692 | 0.061081 | 0.079782 | 0.072877 | 0.231693 | 0.070775 | 0.062765 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.040631 | 0.091939 | 0.052071 | 0.054272 | 0.053009 | 0.069050 | 0.022071 | 0.036681 | 0.028316 | 0.270433 | 0.048931 | 0.035190 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.005889 | 0.019028 | 0.013201 | 0.035732 | 0.169958 | 0.038859 | 0.025288 | 0.032536 | 0.032938 | 0.395986 | 0.093895 | 0.056735 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.008475 | 0.031242 | 0.009939 | 0.035200 | 0.105870 | 0.040650 | 0.003400 | 0.016652 | 0.021942 | 0.295829 | 0.055923 | 0.022798 |
| Ba                             | 0.039670 | 0.077854 | 0.041910 | 0.067850 | 0.049987 | 0.083957 | 0.007887 | 0.022726 | 0.030305 | 0.220215 | 0.046514 | 0.016584 |
| Rb                             | 0.000955 | 0.017837 | 0.007606 | 0.022963 | 0.157863 | 0.021282 | 0.018422 | 0.027036 | 0.027490 | 0.352160 | 0.071677 | 0.043306 |
| Th                             | 0.009428 | 0.025196 | 0.014236 | 0.034346 | 0.122384 | 0.032038 | 0.004913 | 0.008985 | 0.013449 | 0.262676 | 0.049022 | 0.014520 |
| Nb                             | 0        | 0.014967 | 0.004117 | 0.020569 | 0.163112 | 0.020839 | 0.017743 | 0.026605 | 0.027055 | 0.354339 | 0.071118 | 0.043437 |
| Pb                             | 0.014967 | 0        | 0.014727 | 0.055960 | 0.239293 | 0.038312 | 0.040769 | 0.046419 | 0.056946 | 0.427615 | 0.130169 | 0.069627 |
| Zr                             | 0.004117 | 0.014727 | 0        | 0.026315 | 0.174419 | 0.027300 | 0.019323 | 0.036283 | 0.040902 | 0.364887 | 0.080603 | 0.048829 |
| Y                              | 0.020569 | 0.055960 | 0.026315 | 0        | 0.183683 | 0.011055 | 0.047789 | 0.053807 | 0.032320 | 0.348738 | 0.049589 | 0.068271 |
| Sr                             | 0.163112 | 0.239293 | 0.174419 | 0.183683 | 0        | 0.211669 | 0.088084 | 0.102146 | 0.105610 | 0.157485 | 0.085783 | 0.073278 |
| Ce                             | 0.020839 | 0.038312 | 0.027300 | 0.011055 | 0.211669 | 0        | 0.050898 | 0.053439 | 0.034880 | 0.376619 | 0.071232 | 0.067336 |
| Ga                             | 0.017743 | 0.040769 | 0.019323 | 0.047789 | 0.088084 | 0.050898 | 0        | 0.011696 | 0.020532 | 0.245126 | 0.047860 | 0.010338 |
| V                              | 0.026605 | 0.046419 | 0.036283 | 0.053807 | 0.102146 | 0.053439 | 0.011696 | 0        | 0.010051 | 0.225495 | 0.039278 | 0.008203 |
| Zn                             | 0.027055 | 0.056946 | 0.040902 | 0.032320 | 0.105610 | 0.034880 | 0.020532 | 0.010051 | 0        | 0.238471 | 0.029927 | 0.018088 |
| Cu                             | 0.354339 | 0.427615 | 0.364887 | 0.348738 | 0.157485 | 0.376619 | 0.245126 | 0.225495 | 0.238471 | 0        | 0.152506 | 0.171728 |
| Ni                             | 0.071118 | 0.130169 | 0.080603 | 0.049589 | 0.085783 | 0.071232 | 0.047860 | 0.039278 | 0.029927 | 0.152506 | 0        | 0.031796 |
| Cr                             | 0.043437 | 0.069627 | 0.048829 | 0.068271 | 0.073278 | 0.067336 | 0.010338 | 0.008203 | 0.018088 | 0.171728 | 0.031796 | 0        |
| $\tau_i$                       | 1.511871 | 2.278957 | 1.667486 | 1.987910 | 3.265469 | 2.232798 | 1.199673 | 1.312509 | 1.374254 | 7.004781 | 1.935455 | 1.402783 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.735045 | 0.487633 | 0.666448 | 0.559026 | 0.340317 | 0.497713 | 0.926330 | 0.846694 | 0.808652 | 0.158648 | 0.574177 | 0.792206 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.968434 | 0.943013 | 0.966881 | 0.972698 | 0.571391 | 0.971224 | 0.997302 | 0.993061 | 0.993437 | 0.494997 | 0.898998 | 0.962497 |
| vt                             | 1.111294 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

**Taula 4:** Matriu de variació composicional dels 9 Ic de PB2-a. A cada columna i (i=1, . . . ,S) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna i; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  (i≠j) i els valors corresponents  $\tau_i$  (j=1, . . . ,i-1,i+1, . . . ,S).



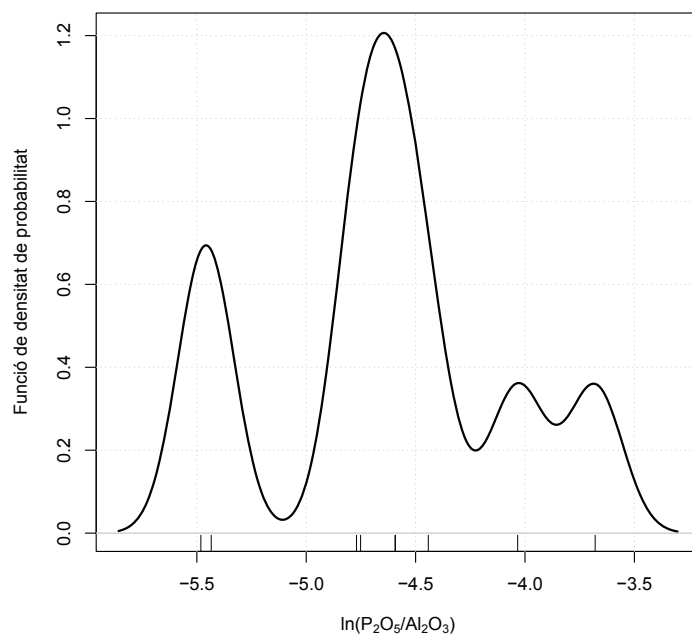
**Figura 40:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 9 Ic de PB2-a. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Quant al Cu, en el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  (Fig. 42) s'observa una única mode formada pels 9 individus, els valors de Cu dels quals oscil·len entre 5 ppm i 25 ppm. Igual que en el cas del fòsfor, resulta difícil determinar l'origen de la seva variabilitat.

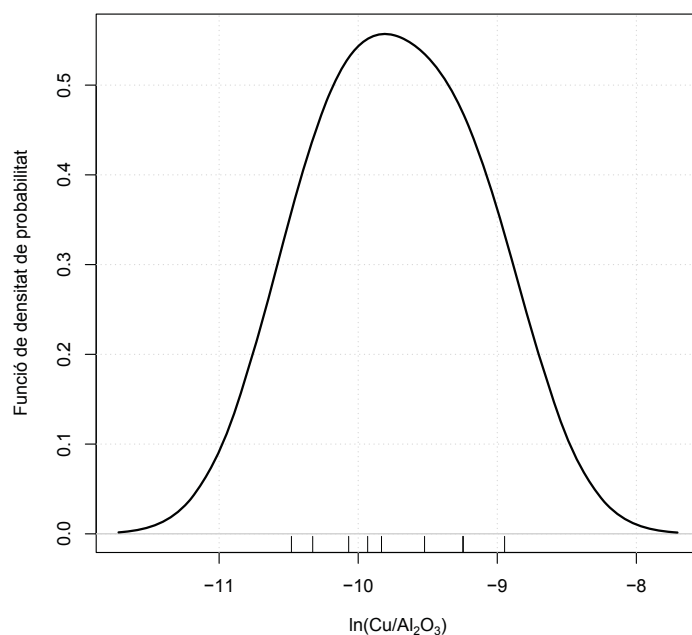
No obstant, al realitzar una nova MVC sense tenir en compte el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i el Cu la vt disminueix fins a 0.534613 (Fig. 43), apuntant més clarament cap a una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). En aquesta nova MVC, el Sr, el MnO i el CaO són els elements que més variabilitat introdueixen en el conjunt de dades ( $vt/\tau_i < 0.3$ ).

Quant al MnO, tot i l'alta variabilitat introduïda per aquest element al conjunt de dades, les diferències en la composició química d'aquests individus no són rellevants, ja que els seus valors oscil·len entre 0.02 % i 0.04 %, en valors normalitzats.

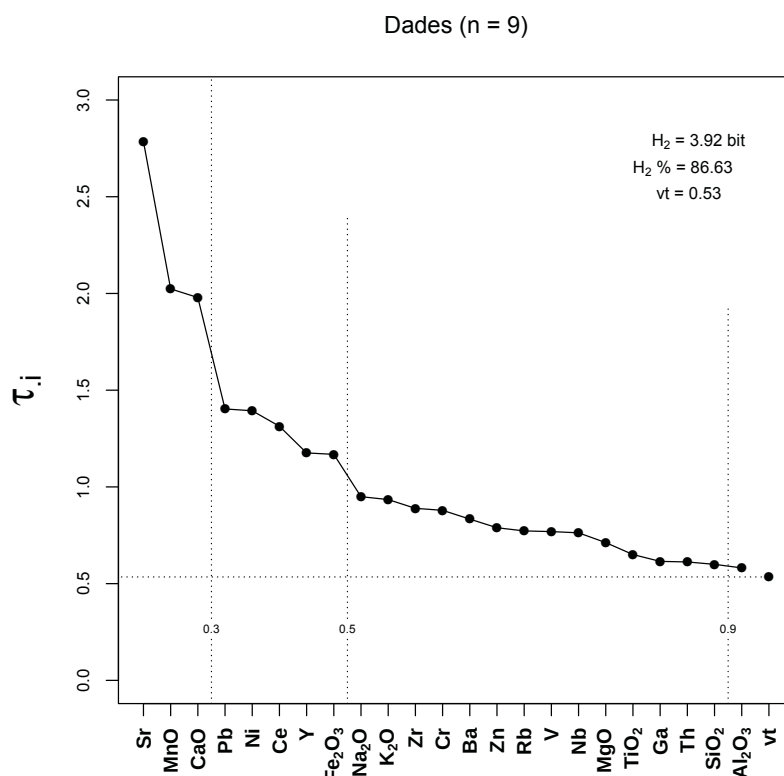
Pel que fa al calci i l'estronci, els valors de CaO dels 9 individus oscil·len entre



**Figura 41:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(P_2O_5/Al_2O_3)$  dels 9 Ic de PB2-a.



**Figura 42:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(Cu/Al_2O_3)$  dels 9 Ic de PB2-a.

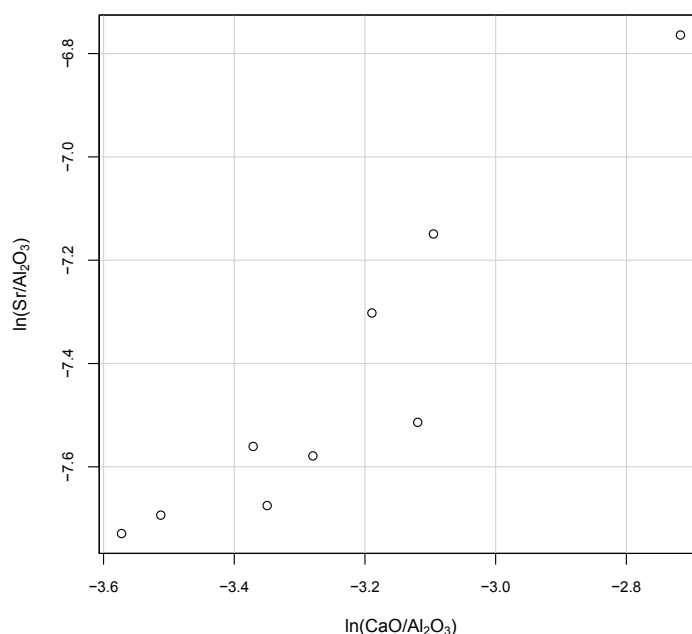


**Figura 43:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 9 Ic de PB2-a. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

0.53 % i 1.24 %, mentre que els del Sr es troben en el rang de 82 ppm a 218 ppm, en valors normalitzats. En el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  (Fig. 44) es pot observar una correlació positiva entre aquests dos elements. També es pot observar com l'Ic EHU026, situat a l'extrem superior dret del gràfic, presenta uns valors de CaO i Sr més elevats que la resta d'individus d'aquesta agrupació. Possiblement aquestes diferències estan relacionades amb la major o menor presència d'inclusions calcàries. Tenint en compte que són ceràmiques amb uns continguts molt baixos de calci, probablement es tracti d'inclusions calcàries que es troben de forma natural a la pròpia argila utilitzada per manufacturar aquestes ceràmiques.

Els resultats de l'anàlisi química es poden resumir en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{TiO}_2$ , MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba,



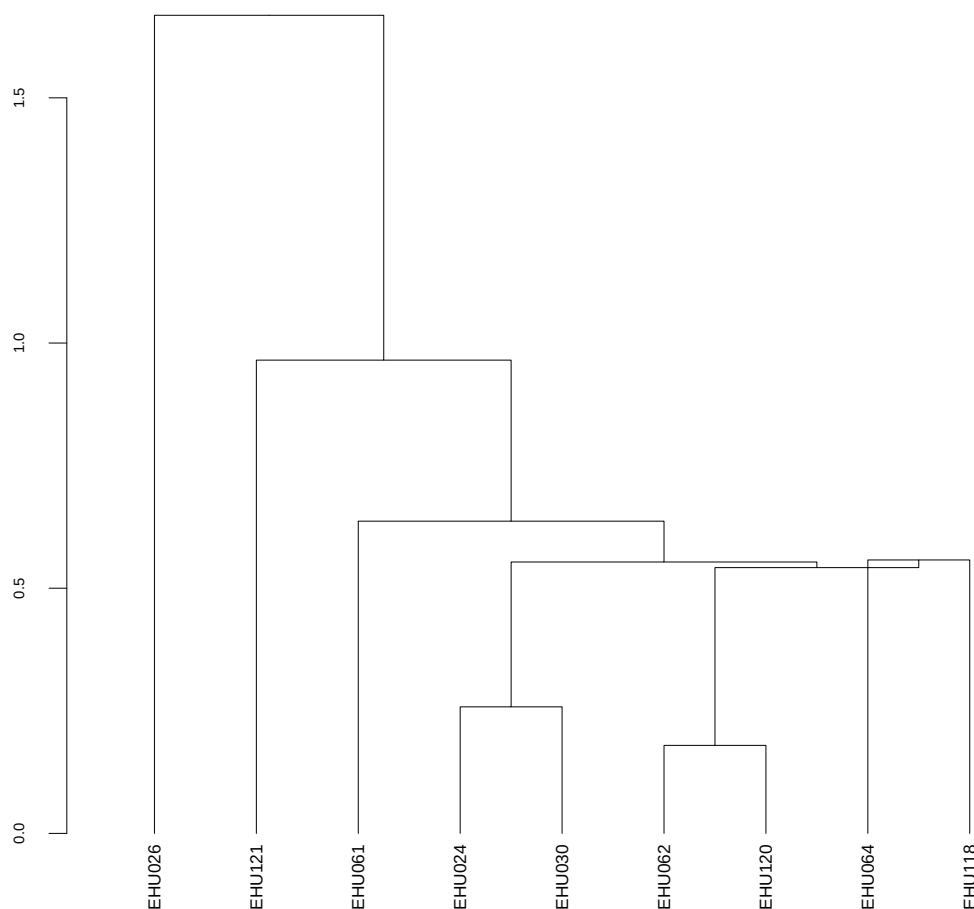


**Figura 44:** Diagrama bivariant del  $\ln(\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  a les abscisses i del  $\ln(\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  a les ordenades dels 9 Ic de PB2-a.

Rb, Th, Nb, Pb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Ni i Cr, utilitzant el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 45). En aquest dendrograma es pot observar com tots els individus es fusionen entre elles a una distància ultramètrica relativament baixa ( $< 1$ ), excepte l'Ic EHU026. Com s'ha esmentat anteriorment, i com es pot observar en el dendrograma resultant de l'AA sobre la mateixa subcomposició que l'anterior però sense tenir en compte els components CaO i Sr (Fig. 46), això és degut al fet que aquest individu presenta un contingut lleugerament superiors d'aquests dos elements. En aquest segon dendrograma tots els individus es fusionen a una distància lleugerament superior a 0.6, fet que suggereix una homogeneïtat força gran en la seva composició química.

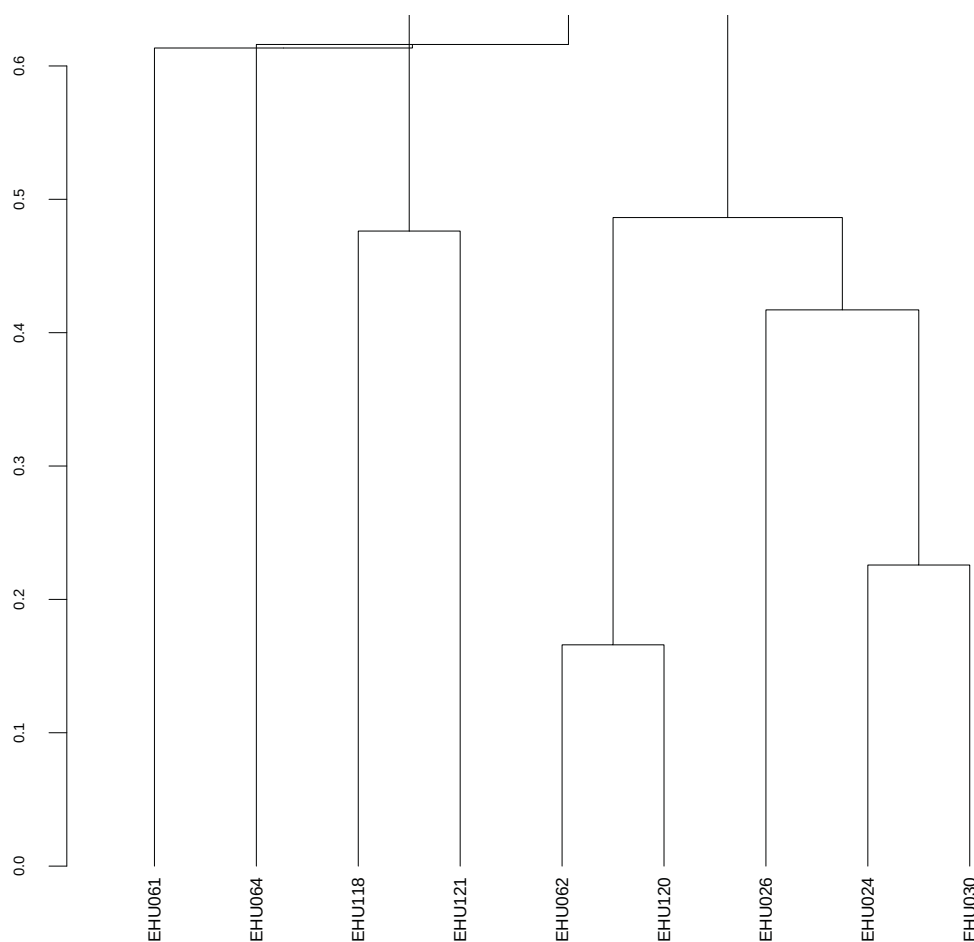
A la Taula 5 es presenta la mitjana i la desviació estàndard d'aquesta URCP. De la caracterització química d'aquesta producció, destaca especialment el seu elevat contingut de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sobretot si es compara amb les altres produccions identificades en la mostra d'estudi.

Abans de concloure la caracterització química dels individus de PB2-a és convenient comentar el cas de diversos individus que, tot i no haver estat inclosos en



**Figura 45:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 9 Ic de PB2-a, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  i  $\text{Cr}$ , transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a divisor.

aquesta agrupació, presenten importants similituds en la seva composició química. No obstant, les diferències que presenten en uns components concrets, i que es poden observar a la Taula 5, han sigut considerades rellevants per ser exclosos d'aquesta agrupació. En primer lloc, l'Ic EHU025 presenta, entre altres diferències, un valor inferior de  $\text{MgO}$  en comparació amb la resta d'individus que conformen PB2-a. En segon lloc, els Ic EHU063 i EHU119 presenten valors molt més baixos de  $\text{Ni}$  i  $\text{Zn}$ . En tercer lloc, l'Ic EHU066 presenta valors inferiors en la major part dels seus components. Finalment, l'Ic EHU154, que és una ceràmica vidrada, presenta valors superiors de  $\text{CaO}$  i més baixos de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}$  i  $\text{Zr}$ , a més a més de les diferències



**Figura 46:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 9 Ic de PB2-a, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Rb, Th, Nb, Pb, Zr, Y, Ce, Ga, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a divisor.

derivades de la influència del vidrat, especialment notable en el Pb.

Tipològicament parlant, es tracta de quatre *orzas* i una tenalla. Una d'aquestes *orzas* va ser recuperada en una UE del s. XI de la Catedral de Santa Maria (Vitoria-Gasteiz), mentre que la resta de peces procedeixen d'UE datades d'entre els ss. XIV i XVI, de diverses excavacions realitzades a la província de Biscaia (Inventari, Annex 2, i Fotografies, Annex 3).

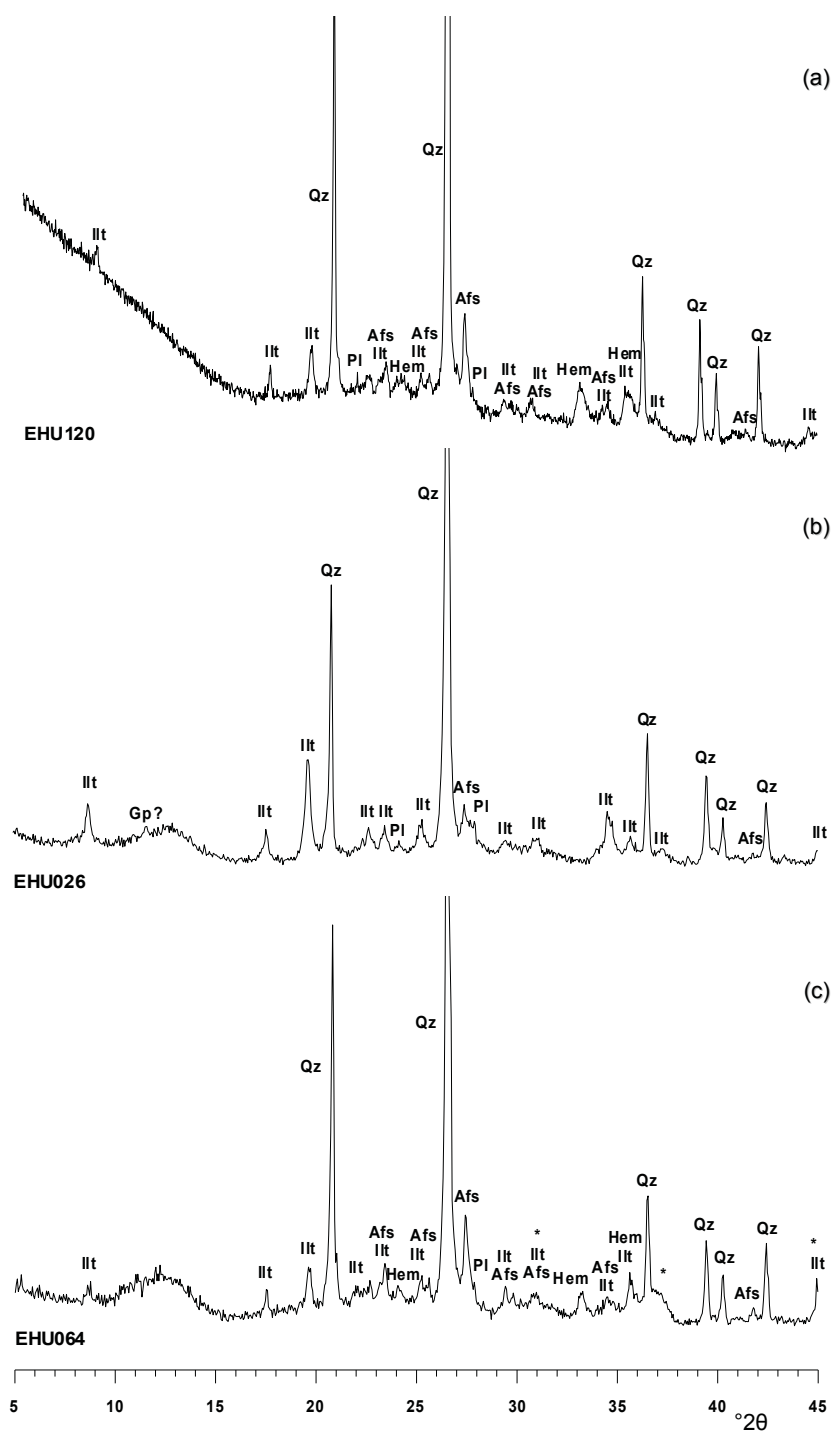
|                                        | PB2-a<br>(n = 9) |      | EHU025 | EHU063 | EHU066 | EHU119 | EHU154 |
|----------------------------------------|------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                        | x                | s    |        |        |        |        |        |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 7.05             | 1.16 | 5.66   | 4.86   | 5.55   | 5.17   | 4.68   |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 18.58            | 0.44 | 19.03  | 17.73  | 16.25  | 17.48  | 16.12  |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.03             | 0.01 | 0.03   | 0.02   | 0.02   | 0.01   | 0.02   |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 0.21             | 0.13 | 0.08   | 0.70   | 0.22   | 0.06   | 0.07   |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 0.85             | 0.05 | 0.89   | 0.89   | 0.68   | 0.88   | 0.75   |
| <b>MgO</b> (%)                         | 1.29             | 0.10 | 0.78   | 0.87   | 1.00   | 0.92   | 1.25   |
| <b>CaO</b> (%)                         | 0.75             | 0.22 | 0.92   | 0.66   | 0.74   | 0.60   | 1.69   |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.61             | 0.09 | 0.47   | 0.61   | 0.74   | 0.60   | 0.60   |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 3.68             | 0.38 | 3.21   | 3.83   | 3.12   | 3.59   | 2.38   |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 66.77            | 0.99 | 68.78  | 69.67  | 71.52  | 70.55  | 72.31  |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 471              | 57   | 425    | 510    | 490    | 435    | 354    |
| <b>Rb</b> (ppm)                        | 191              | 18   | 193    | 171    | 178    | 167    | 154    |
| <b>Th</b> (ppm)                        | 16               | 1    | 16     | 16     | 11     | 15     | 10     |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 21               | 2    | 20     | 24     | 17     | 21     | 16     |
| <b>Pb</b> (ppm)                        | 37               | 6    | 30     | 35     | 27     | 36     | 226    |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 262              | 24   | 274    | 311    | 208    | 300    | 187    |
| <b>Y</b> (ppm)                         | 41               | 7    | 37     | 33     | 20     | 31     | 23     |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 115              | 45   | 175    | 146    | 126    | 84     | 133    |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 100              | 20   | 110    | 106    | 70     | 92     | 67     |
| <b>Ga</b> (ppm)                        | 25               | 1    | 26     | 21     | 19     | 22     | 21     |
| <b>V</b> (ppm)                         | 139              | 16   | 110    | 108    | 133    | 119    | 117    |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 101              | 14   | 82     | 62     | 101    | 37     | 68     |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 13               | 7    | 11     | 19     | 18     | 4      | 9      |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 41               | 9    | 36     | 11     | 27     | 14     | 25     |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 86               | 13   | 116    | 75     | 89     | 74     | 77     |

**Taula 5:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels Ic de PB2-a i valors normalitzats dels Ic EHU025, EHU063, EHU066, EHU119 i EHU154. n: nombre d'individus; ppm: parts per milió.

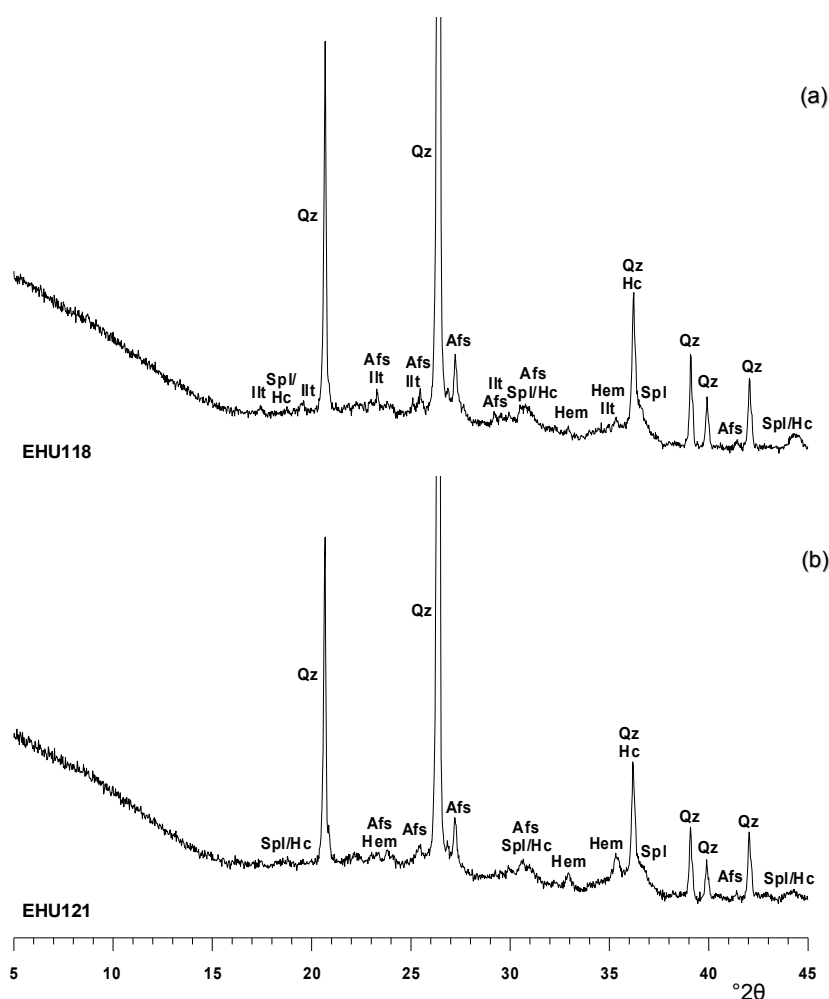
## 6.5.2 Caracterització mineralògica i microestructural

L'estudi dels difractogrames, obtinguts per l'anàlisi de DRX, dels 9 Ic de PB2-a ha permès identificar cinc fàbriques diferents, d'acord amb les fases minerals observades. A més a més, s'han realitzat observacions per MER de fractures fresques dels Ic EHU061 i EHU121.

Cal assenyalar que a nivell mineralògic aquests individus presenten una important complexitat, ja que en alguns difractogrames s'observen alguns pics no identificats, és a dir, fases minerals que no es corresponen exactament amb cap patró dels inclosos en el banc de dades del *International Centre for Diffraction Data - Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, 2006 (ICDD-JCPDS). No obstant, aquests minerals semblen estar relacionats amb els alts continguts de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



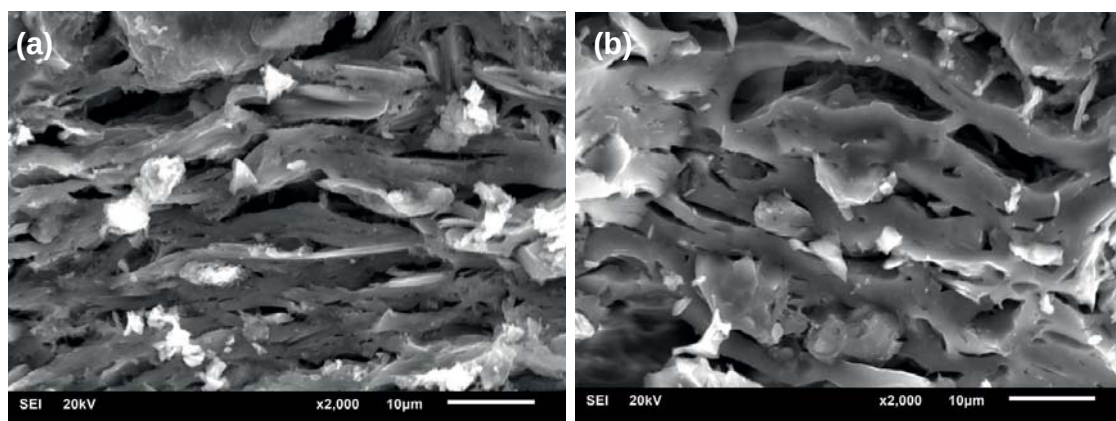
**Figura 47:** PB2-a. a) Diffractograma de l'Ic EHU120 representant de la F-I. b) Diffractograma de l'Ic EHU026 representant de la F-II. c) Diffractograma de l'Ic EHU064 representant de la F-III. Afs: feldspat alcalí; Gp: guix; Hem: hematites; Ilt: il·lita-moscovita; Pl: plagiòclasis; Qz: quars; \*: possible mineral tipus espinel·la. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



**Figura 48:** PB2-a. a) Difractograma de l'Ic EHU118 representant de la F-IV. b) Difractograma de l'Ic EHU121 representant de la F-V. Afs: feldspat alcalí; Hc: hercinita; Hem: hematites; Ilt: il·lita-moscovita; Qz: quars; Spl: espinel·la. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

(Fig. 50, a i b) i MgO que presenten aquests individus.

La primera fàbrica (F-I) de PB2-a està representada pels Ic EHU061, EHU062 i EHU120. En els seus difractograms (Fig. 47, a) s'observa quars, fil·losilcats (possiblement del grup de les il·lites-moscovites), hematites, feldspats alcalins i, amb menor intensitat, plagiòclasis. A partir de la presència dels tres pics més importants dels fil·losilcats, així com de l'absència de fases de cocció, ja que l'hematites ha estat considerada primària, per als individus d'aquesta fàbrica s'estima una temperatura de cocció equivalent (TCE) inferior a 800-850 °C. En la matriu de l'Ic EHU061 (Fig. 49, a) s'observa, per MER, un estadi de vitrificació inicial, fet que permet



**Figura 49:** PB2-a. Microfotografies per MER a 2000X. a) Matriu de l'Ic EHU061, de la F-I de PB2-a, mostrant un estadi de vitrificació inicial. b) Matriu de l'Ic EHU121, de la F-V de PB2-a, mostrant un estadi de vitrificació continuada.

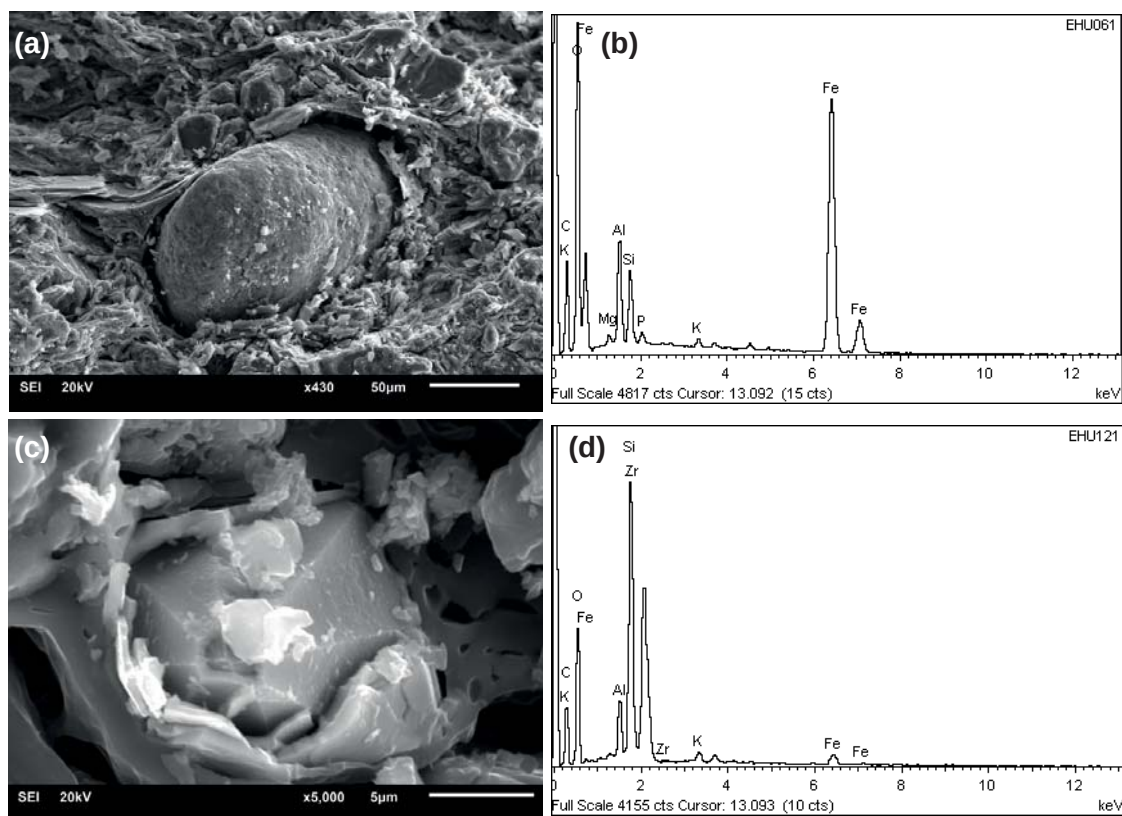
estimar una TCE lleugerament superior a la establerta per DRX (al voltant de 800/850 °C).

La F-II està representada només per l'Ic EHU026. A diferència de la resta de fàbriques d'aquesta agrupació, aquest individu no presenta hematites (Fig. 47, b). A més, podria tenir també guix, però la seva presència és molt dubtosa. La resta de fases minerals són les mateixes que les de la F-I i la TCE estimada també seria inferior a 800-850 °C.

La F-III està representada pels Ic EHU024, EHU030 i EHU064. En els seus difractograms (Fig. 47, c) s'observen les mateixes fases minerals que en els difractograms dels individus de la F-I. A més a més, s'observen uns pics no identificats (assenyalats amb un asterisc) que podrien correspondre a algun mineral tipus espinel·la, tot i que no es corresponen exactament amb el patró d'aquest mineral. Si això es confirmés i, per tant, es tractés d'una fase de cocció, la TCE estimada per a aquests individus estaria entorn a 900 °C. Cal assenyalar que en el difractograma de l'Ic EHU030 s'observa també un pic que podria correspondre a un òxid de ferro.

La F-IV, representada per l'Ic EH118, presenta com a fases principals el quars, feldspats alcalins, hematites i espinel·la i/o hercinita (Fig. 48, a). A diferència de les fàbriques anteriors, mostra una important reducció en la intensitat dels pics característics de la il·lita-moscovita. A altes temperatures, en ceràmiques poc calcàries, l'espinel·la es forma en atmosferes predominantment oxidants (entre 900-950 °C),

mentre que l'hercinita (una espinel·la de  $\text{Fe}^{2+}$ ) es forma en ambients reductors perllongats (Maggetti, 1981). Aquestes fases de cocció, juntament amb la desaparició del pic de  $10 \text{ \AA}$  dels fil·losilcats i una reducció dels altres seus dos pics principals, permet estimar una TCE entorn a  $950/1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 50:** PB2-a. a) Microfotografia per MER a 430X d'una inclusió ferruginosa de l'Ic EHU061. b) Microanàlisi de la inclusió de la microfotografia a. c) Microfotografia per MER a 5000X d'una inclusió de zircó de l'Ic EHU121 d) Microanàlisi de la inclusió de la microfotografia c.

A diferència de la fàbrica anterior, en el difractograma de l'Ic EHU121 (Fig. 48, b), únic representant de la F-V, s'observa la descomposició total dels fil·losilcats. En aquest cas, doncs, la TCE estimada seria superior a  $950/1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la matriu d'aquest individu (Fig. 49, b) s'observa, per MER, un estadi de vitrificació avançat, fet que permet estimar una TCE lleugerament inferior a la establerta per DRX, entorn a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A ull nu es pot observar com els Ic EHU118 i EHU121 presenten un color grisós en el cor de la peça mentre que els seus marges són vermellosos. Aquestes diferències en el color de la pasta també s'han observat, per MO, en les làmines primes dels Ic



EHU062 i EHU064. La coloració d'aquests individus estaria relacionada amb una cocció en atmosfera reductora i un refredament en una atmosfera oxidant.

A partir de l'estudi per MER d'aquests individus s'ha observat la presència d'inclusions ferruginoses (Fig. 50, a i b), abundants, i d'inclusions de zircó ( $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$ ) (Fig. 50, c i d).

### 6.5.3 Conclusions

Primerament, cal tornar a assenyalar que aquesta producció ha estat identificada tant a partir de l'anàlisi química (PB2-a) com de l'estudi petrogràfic (PB-C).

Per a la manufactura d'aquestes peces ceràmiques es va emprar una barreja de dues argiles, tal com s'ha pogut observar en les làmines primes d'alguns dels seus individus, ja que aquesta barreja i l'amassat de la pasta no sempre es va realitzar acuradament. Per una banda, empraven una argila vermella, rica en òxids de ferro (ferruginosa), la qual explicaria l'alt contingut de ferro que caracteritza a aquesta producció ceràmica. Per altra banda, utilitzaven una argila blanca, margosa. Les diferències que presenten els individus d'aquesta agrupació en els contingut de ferro i calci, podrien correspondre a la utilització de proporcions lleugerament diferents entre les dues argiles, és a dir, a una preparació de la pasta sense seguir una recepta exacta. O bé, també es podria tractar de diverses produccions, fetes en diferents tallers, però explotant les mateixes argileres o fonts geològiques molt similars (zona d'incertitud).

Quant al procés de cocció, en general, es realitzava una cocció a baixa temperatura (inferior a 800-850 °C). No obstant, s'ha estimat una TCE superiors per alguns individus. La seva cocció s'hauria realitzat en una atmosfera reductora i amb refredament oxidant<sup>39</sup>, ja que en diversos individus la pasta és de color gris en l'interior, mentre que els marges són vermellosos. Aquestes diferències en les temperatures de cocció i en la coloració de les pastes, podrien estar indicant un control poc precís tant de la temperatura com de l'atmosfera de cocció. Tot i així, no es poden descartar altres possibilitats com, per exemple, que la realització de diferents fàbriques fos un acte intencionat (per a obtenir productes diferents) o que, si es tracta de diverses

---

<sup>39</sup>Tipus A segons (Picon, 1973, p. 62-83).

produccions (dins d'una zona d'incertitud), cada ceramista cogués la seva producció a temperatures i/o atmosferes diferents.

Seguint els processos tècnics exposats es van produir peces ceràmiques molt heterogènies. Pel que fa a les seves formes, amb la mateixa pasta es van manufacturar olles, gibrells, orzas, tenalles, cànTERS i pitxers. No obstant la diversitat de formes, és possible que gran part d'aquests vasos ceràmics s'empressin per escalfar o coure aliments i begudes, ja que és remarcable la presència de signes de combustió en algunes de les peces, que en principi estarien destinades a l'emmagatzematge i al servei de productes sòlids i/o líquids.

En aquesta agrupació trobem ceràmiques alabeses altmedievals (ss. XI-XIII) i ceràmiques biscaïnes baixmedievals i modernes (ss. XIV-XVI). A més a més, aquests individus presenten importants similituds amb les teules alabeses baixmedievals (PB2-b), que ahora són molt similars a un grup de teules recuperat al Quebec (QBC3).

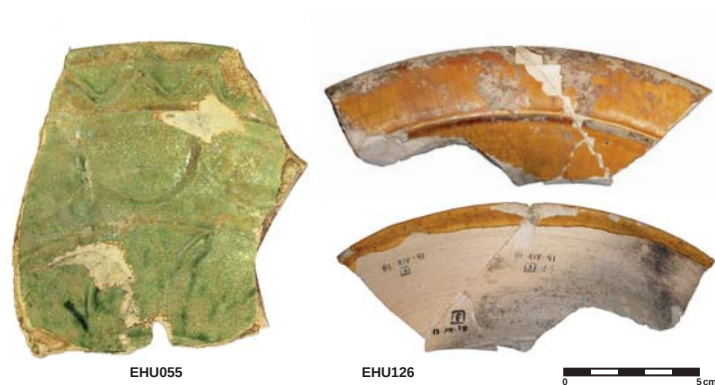
Tot i que no es pot descartar la comercialització d'aquests productes ceràmics, diverses consideracions arqueològiques fan més probable que es tracti de diverses produccions, indiscriminables a nivell químic i petrogràfic, de tallers ubicats en àrees geogràfiques diferents. Per una banda, el fet de no haver-hi cap ceràmica alabesa d'ús domèstic d'època baixmedieval o moderna, ja que totes s'han recuperat en excavacions de la província de Biscaia. Per altra banda, l'existència de nombroses teuleries en època moderna (en general, una a cada vila) i el fet que siguin productes que pel seu cost de transport no es comercialitzarien a grans distàncies, fa pensar que les teules alabeses analitzades haurien estat produïdes a la pròpia vila de Vitoria-Gasteiz (o en una zona molt pròxima), mentre que les del Quebec s'haurien produït en una zona pròxima al port on estarien amarrats els vaixells pesquers durant el seu avituallament (per tant, a la zona cantàbrica, però no a la província d'Àlaba). En conclusió, tenint en compte la procedència i la cronologia dels individus agrupats, és possible que en aquesta URCP hi hagi representades més d'una producció. És a dir, que es tracti de diverses produccions provinents de dos o més tallers ubicats en diferents zones geogràfiques però que presentin característiques geoquímiques similars i, per tant, que les matèries primeres emprades i la pasta ceràmica manufacturada

siguin també molt similars.

Cal destacar que l'Ic EHU030 va ser recuperat en una sitja interpretada com l'abocador d'un taller de terrissa, ubicat a la localitat de Rivavellosa, el qual es dedicaria majoritàriament a la producció de ceràmica de cuina (Solaun Bustinza, 2005, p. 130-132). Així doncs possiblement els Ic EHU024 i EHU026, recuperats a la Catedral de Santa Maria de Vitoria-Gasteiz, provindrien d'aquest taller, que estaria en actiu, com a mínim, entre els segles XI i XIII.

## 6.6 PB3

A continuació s'analitzarà un grup format per 12 individus ceràmics (Ic) — EHU052, EHU054, EHU055, EHU056, EHU106, EHU107, EHU112, EHU113, EHU124, EHU125, EHU126 i EHU127. Tipològicament parlant, aquest grup està format per peces ceràmiques molt heterogènies, ja que inclou ceràmiques de taula (tres talladors i un bol) (Fig. 51), de cuina (dues olles) i d'emmagatzematge (tres cànters) (Fig. 52), juntament amb un trespeus i dos fragments indeterminats. Aquestes peces ceràmiques, excepte les olles, presenten un recobriments vidrat de color melat i/o verd i una decoració estriada i/o amb incisions amb forma de meandres (Fig. 51 i 52).



**Figura 51:** Fragments de dos talladors vidrats (Fotografies d'Escribano-Ruiz).

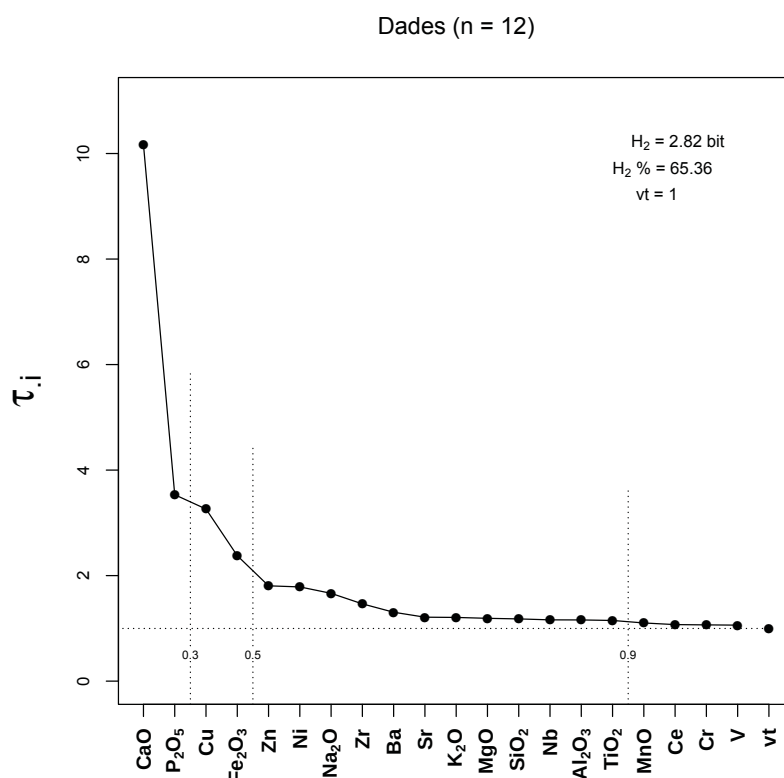


**Figura 52:** Cànter amb nansa de cinta, decoració estriada i vidrat melat i verd (Fotografia d'Escribano-Ruiz).

No obstant aquesta heterogeneïtat en aspectes formals, decoratius i funcionals, cal destacar el fet que tots els individus procedeixen d'excavacions realitzades a la província de Biscaia: 9 Ic van ser recuperats al carrer de la Ribera i al carrer Tendería de Bilbao (inclòs el trespeus), 2 Ic al municipi de Gerrikaitz i 1 Ic al de Lekeitio. Les diferents unitats estratigràfiques (UE) de les quals procedeixen aquests individus estan datades entre la segona meitat del s. XVI i la primera meitat del s. XVII, excepte 2 Ic que s'adscriuen a un context de finals d'aquest segle (Inventari, Annex 2, i Fotografies, Annex 3).

### 6.6.1 Caracterització química

La matriu de variació composicional (MVC) mostra una variació total (vt) de 0.998310 (Taula 6 i Fig. 53), molt superior a l'esperada per una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003).



**Figura 53:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 12 Ic de PB3. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

El component responsable de la major part d'aquesta variabilitat és el CaO ( $vt/\tau_i = 0.098156$ ,  $\tau_i = 10.170623$ ). Això és degut, sobretot, al fet que els Ic EHU107 i EHU054 presenten un valor de CaO de 2.24 % i 2.73 %, respectivament, en valors normalitzats, els quals contrasten significativament amb els valors de la resta d'individus d'aquesta agrupació, que oscil·len entre 0.21 % i 0.69 %. No obstant, i com es veurà posteriorment, aquests 2 Ic només es diferencien químicament de la resta d'individus de l'agrupació pel seu contingut en calci. Aquesta diferència, en part, podria ser explicada per la presència de calcita secundària, observable per DRX i MO.

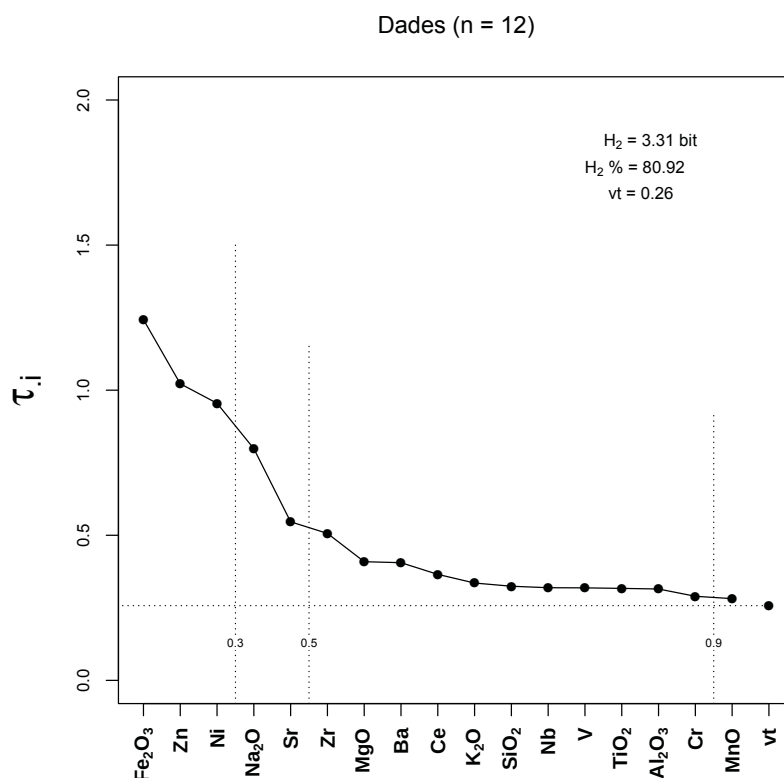
Els components  $P_2O_5$  ( $vt/\tau_i = 0.282564$ ,  $\tau_i = 3.533042$ ) i Cu ( $vt/\tau_i = 0.306016$ ,  $\tau_i = 3.262284$ ) (Taula 6 i Fig. 53) també introdueixen una variabilitat elevada al conjunt de dades. Com s'ha esmentat anteriorment, tant el fòsfor com el coure són elements fàcilment alterables durant el període postdeposicional (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a). No obstant, els valors de fòsfor, que oscil·len entre 0.05 % i 0.17 %, són excessivament baixos per atribuir-los a una contaminació posdeposicional. Els valors de Cu oscil·len entre 0.16 % i 0.51 %, en valors normalitzats. Si bé, els valors dels Ic EHU055 i EHU124 són lleugerament superiors a la resta, tampoc divergeixen significativament.

|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO       | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|-----------|-------------------|------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.062376                       | 0.054358 | 0.238690                      | 0.066940         | 0.094557 | 0.714321  | 0.132258          | 0.061573         | 0.057363         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.062376                       | 0                              | 0.004311 | 0.161167                      | 0.003772         | 0.016307 | 0.539078  | 0.035519          | 0.007760         | 0.008207         |
| MnO                            | 0.054358                       | 0.004311                       | 0        | 0.142161                      | 0.003097         | 0.012453 | 0.537586  | 0.043717          | 0.002280         | 0.001146         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.238690                       | 0.161167                       | 0.142161 | 0                             | 0.135633         | 0.161255 | 0.557424  | 0.210750          | 0.167094         | 0.135633         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.066940                       | 0.003772                       | 0.003097 | 0.135633                      | 0                | 0.014944 | 0.545933  | 0.042815          | 0.007185         | 0.004016         |
| MgO                            | 0.094557                       | 0.016307                       | 0.012453 | 0.161255                      | 0.014944         | 0        | 0.480937  | 0.026938          | 0.012090         | 0.014333         |
| CaO                            | 0.714321                       | 0.539078                       | 0.537586 | 0.557424                      | 0.545933         | 0.480937 | 0         | 0.513857          | 0.563173         | 0.567001         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.132258                       | 0.035519                       | 0.043717 | 0.210750                      | 0.042815         | 0.026938 | 0.513857  | 0                 | 0.043611         | 0.049019         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.061573                       | 0.007760                       | 0.002280 | 0.167094                      | 0.007185         | 0.012090 | 0.563173  | 0.043611          | 0                | 0.002506         |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.057363                       | 0.008207                       | 0.001146 | 0.135633                      | 0.004016         | 0.014333 | 0.567001  | 0.049019          | 0.002506         | 0                |
| Ba                             | 0.053299                       | 0.011870                       | 0.005309 | 0.177126                      | 0.012345         | 0.020916 | 0.590327  | 0.051361          | 0.001853         | 0.005388         |
| Nb                             | 0.048668                       | 0.002750                       | 0.003810 | 0.156504                      | 0.004208         | 0.021467 | 0.541230  | 0.042461          | 0.008842         | 0.007288         |
| Zr                             | 0.047271                       | 0.016305                       | 0.008804 | 0.153978                      | 0.014545         | 0.037262 | 0.630454  | 0.066248          | 0.009399         | 0.006897         |
| Sr                             | 0.102867                       | 0.019467                       | 0.020853 | 0.154448                      | 0.022073         | 0.021562 | 0.367720  | 0.043652          | 0.028013         | 0.028698         |
| Ce                             | 0.071894                       | 0.006524                       | 0.009095 | 0.134202                      | 0.008881         | 0.016099 | 0.446868  | 0.041073          | 0.016781         | 0.015137         |
| V                              | 0.082289                       | 0.008727                       | 0.007780 | 0.136656                      | 0.006653         | 0.004436 | 0.478658  | 0.025567          | 0.011969         | 0.010643         |
| Zn                             | 0.104818                       | 0.057461                       | 0.052041 | 0.098093                      | 0.060184         | 0.056480 | 0.530463  | 0.059178          | 0.064177         | 0.054541         |
| Cu                             | 0.181606                       | 0.144613                       | 0.141113 | 0.274375                      | 0.151330         | 0.139518 | 0.544385  | 0.140856          | 0.141570         | 0.152393         |
| Ni                             | 0.134295                       | 0.051072                       | 0.048158 | 0.190645                      | 0.041742         | 0.027695 | 0.521116  | 0.064558          | 0.048413         | 0.050826         |
| Cr                             | 0.068455                       | 0.002476                       | 0.004448 | 0.147207                      | 0.003585         | 0.011401 | 0.500089  | 0.030556          | 0.009014         | 0.008398         |
| $\tau_i$                       | 2.377898                       | 1.159761                       | 1.102521 | 3.533042                      | 1.149880         | 1.190649 | 10.170623 | 1.663994          | 1.207302         | 1.179434         |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.419829                       | 0.860790                       | 0.905480 | 0.282564                      | 0.868186         | 0.838459 | 0.098156  | 0.599948          | 0.826893         | 0.846431         |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.990208                       | 0.997995                       | 0.997182 | 0.965858                      | 0.997594         | 0.995920 | 0.334154  | 0.991948          | 0.996500         | 0.995660         |

|                                | Ba       | Nb       | Zr       | Sr       | Ce       | V        | Zn       | Cu       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.053299 | 0.048668 | 0.047271 | 0.102867 | 0.071894 | 0.082289 | 0.104818 | 0.181606 | 0.134295 | 0.068455 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.011870 | 0.002750 | 0.016305 | 0.019467 | 0.006524 | 0.008727 | 0.057461 | 0.144613 | 0.051072 | 0.002476 |
| MnO                            | 0.005309 | 0.003810 | 0.008804 | 0.020853 | 0.009095 | 0.007780 | 0.052041 | 0.141113 | 0.048158 | 0.004448 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.177126 | 0.156504 | 0.153978 | 0.154448 | 0.134202 | 0.136656 | 0.098093 | 0.274375 | 0.190645 | 0.147207 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.012345 | 0.004208 | 0.014545 | 0.022073 | 0.008881 | 0.006653 | 0.060184 | 0.151330 | 0.041742 | 0.003585 |
| MgO                            | 0.020916 | 0.021467 | 0.037262 | 0.021562 | 0.016099 | 0.004436 | 0.056480 | 0.139518 | 0.027695 | 0.011401 |
| CaO                            | 0.590327 | 0.541230 | 0.630454 | 0.367720 | 0.446868 | 0.478658 | 0.530463 | 0.544385 | 0.521116 | 0.500089 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.051361 | 0.042461 | 0.066248 | 0.043652 | 0.041073 | 0.025567 | 0.059178 | 0.140856 | 0.064558 | 0.030556 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.001853 | 0.008842 | 0.009399 | 0.028013 | 0.016781 | 0.011969 | 0.064177 | 0.141570 | 0.048413 | 0.009014 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.005388 | 0.007288 | 0.006897 | 0.028698 | 0.015137 | 0.010643 | 0.054541 | 0.152393 | 0.050826 | 0.008398 |
| Ba                             | 0        | 0.011825 | 0.007248 | 0.037528 | 0.022612 | 0.020155 | 0.070361 | 0.132958 | 0.058575 | 0.014874 |
| Nb                             | 0.011825 | 0        | 0.012238 | 0.019355 | 0.008084 | 0.010982 | 0.057413 | 0.144245 | 0.056352 | 0.003568 |
| Zr                             | 0.007248 | 0.012238 | 0        | 0.045795 | 0.030379 | 0.030259 | 0.064017 | 0.173513 | 0.088803 | 0.020973 |
| Sr                             | 0.037528 | 0.019355 | 0.045795 | 0        | 0.009949 | 0.014013 | 0.061884 | 0.143530 | 0.058355 | 0.012313 |
| Ce                             | 0.022612 | 0.008084 | 0.030379 | 0.009949 | 0        | 0.007058 | 0.052671 | 0.125230 | 0.044703 | 0.004362 |
| V                              | 0.020155 | 0.010982 | 0.030259 | 0.014013 | 0.007058 | 0        | 0.046163 | 0.127292 | 0.028908 | 0.003174 |
| Zn                             | 0.070361 | 0.057413 | 0.064017 | 0.061884 | 0.052671 | 0.046163 | 0        | 0.155642 | 0.110569 | 0.050278 |
| Cu                             | 0.132958 | 0.144245 | 0.173513 | 0.143530 | 0.125230 | 0.127292 | 0.155642 | 0        | 0.119210 | 0.128907 |
| Ni                             | 0.058575 | 0.056352 | 0.088803 | 0.058355 | 0.044703 | 0.028908 | 0.110569 | 0.119210 | 0        | 0.041920 |
| Cr                             | 0.014874 | 0.003568 | 0.020973 | 0.012313 | 0.004362 | 0.003174 | 0.050278 | 0.128907 | 0.041920 | 0        |
| $\tau_i$                       | 1.305931 | 1.161290 | 1.464389 | 1.212077 | 1.071602 | 1.061382 | 1.806434 | 3.262284 | 1.785916 | 1.065996 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.764443 | 0.859657 | 0.681725 | 0.823636 | 0.931606 | 0.940576 | 0.552641 | 0.306016 | 0.558990 | 0.936505 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.993851 | 0.996386 | 0.990281 | 0.984622 | 0.998981 | 0.998743 | 0.982079 | 0.985076 | 0.989384 | 0.999344 |
| vt                             | 0.998310 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

**Taula 6:** Matriu de variació composicional dels 12 Ic de PB3. A cada columna i (i=1, ..., S) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna i; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  (i≠j) i els valors corresponents  $\tau_i$  (j=1, ..., i-1, i+1, ..., S).

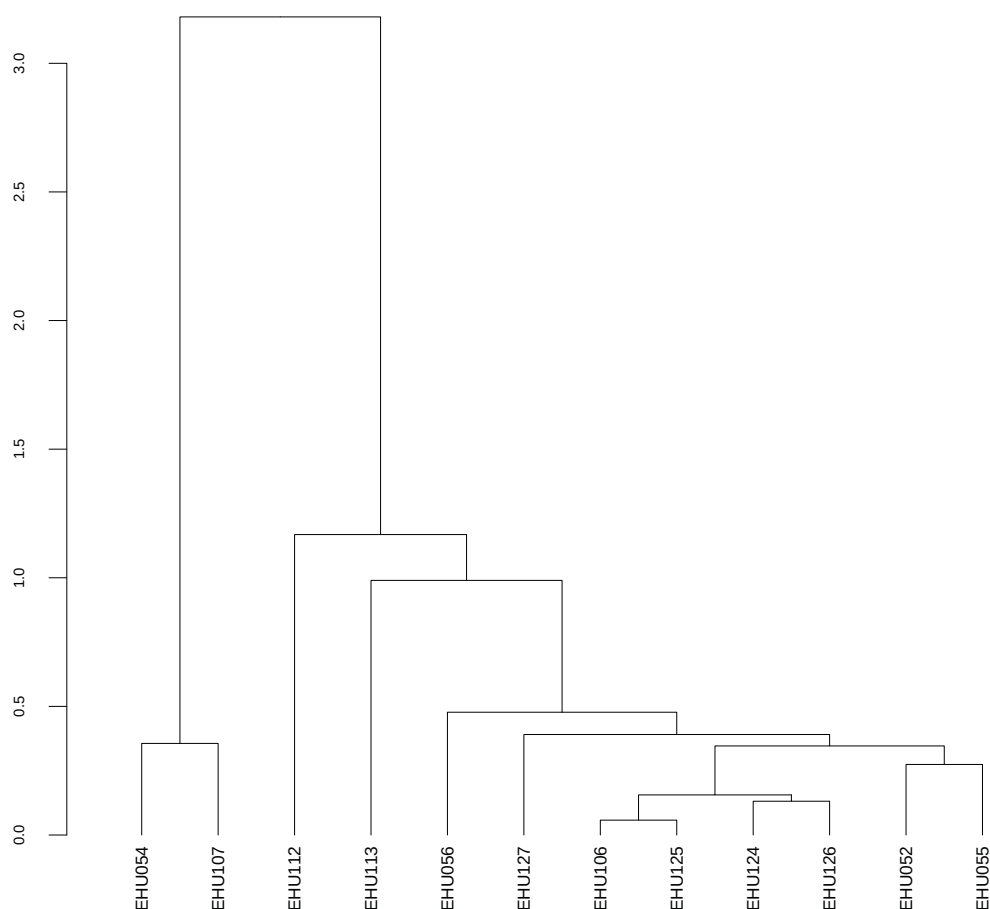


**Figura 54:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 12 Ic de PB3. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Al realitzar una nova MVC, sense tenir en compte aquests elements pertorbadors (CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i Cu) i que poden haver participat dels processos de contaminació postdeposicional, la vt disminueix considerablement fins a 0.26 (Fig. 54). En aquest nou gràfic d'uniformitat, es pot observar com els components Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn i Ni ( $\tau_i < 0.3$ ), juntament amb el Na<sub>2</sub>O i Sr ( $\tau_i < 0.5$ ), són els responsables de la major part d'aquesta variabilitat. En contraposició, el MnO és l'element que menys variabilitat introdueix i el que, per tant, serà emprat en la transformació en logaritmes de raons.

Els resultats de l'anàlisi química es poden resumir en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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, amb el MnO com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 55). En aquest dendrograma s'observa com els Ic

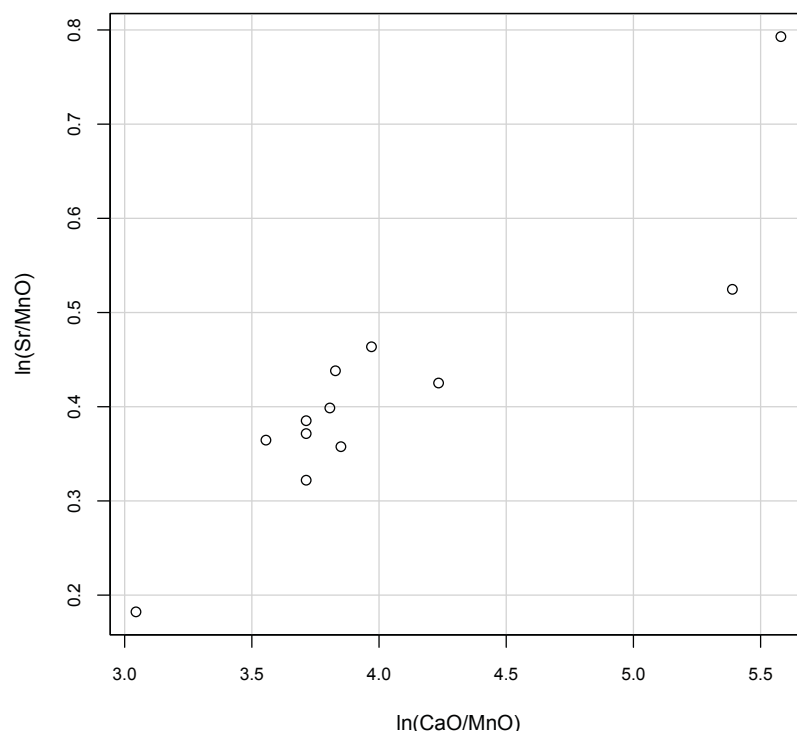




**Figura 55:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 12 Ic de PB3, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el MnO com a divisor.

EHU107 i EHU054, químicament molt similars, es fusionen a la resta d'individus de PB3 a una distància ultramètrica superior a 3. Com s'ha esmentat anteriorment aquests individus presenten valors de calci superiors a la resta d'individus d'aquesta agrupació, els quals s'explicarien, almenys parcialment, per la presència de calcita secundària. A més a més, en el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{CaO}/\text{MnO})$ - $\ln(\text{Sr}/\text{MnO})$  (Fig. 56) es pot observar una correlació positiva entre el CaO i el Sr.

En el dendrograma resultant de l'AA sobre la mateixa subcomposició que l'anterior però sense tenir en compte els components CaO i Sr (Fig. 57) es pot observar com els Ic EHU107 i EHU054 es barregen i es fusionen amb els altres individus a

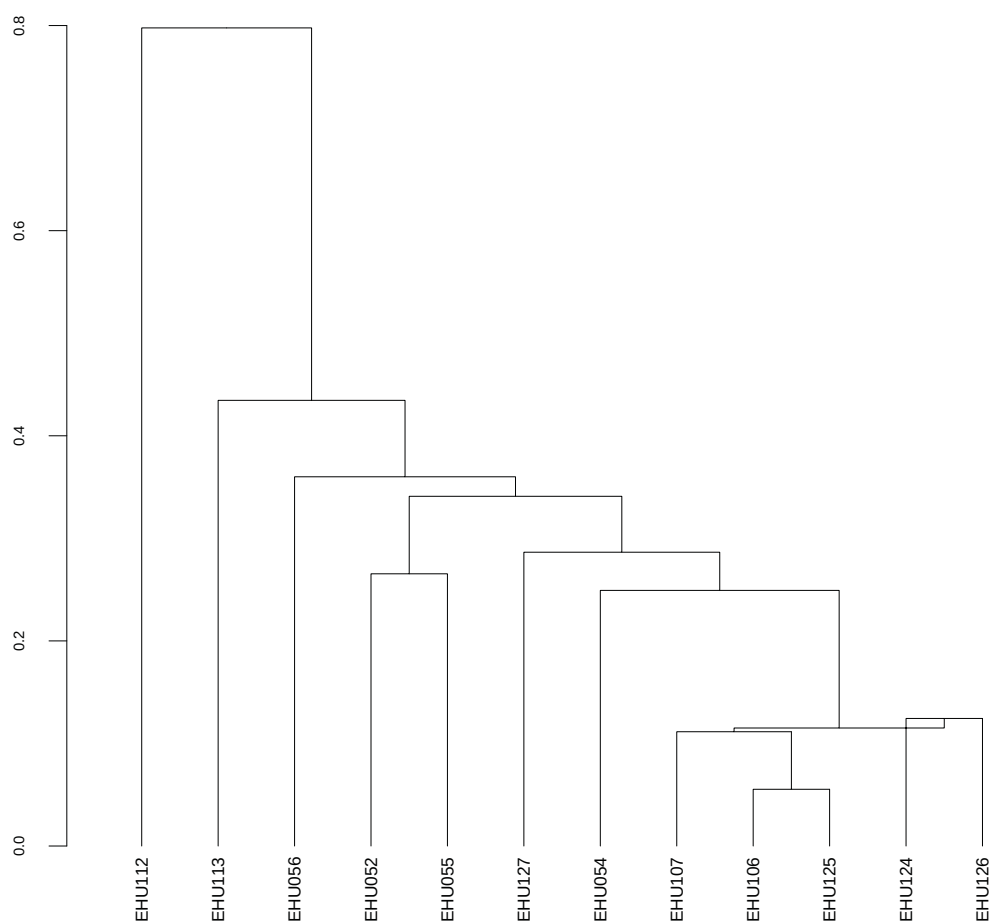


**Figura 56:** Diagrama bivariant del  $\ln(\text{CaO/MnO})$  a les abscisses i del  $\ln(\text{Sr/MnO})$  a les ordenades dels 12 Ic de PB3.

una distància ultramètrica molt baixa. Finalment, cal destacar que l'Ic EHU112 es fusiona a una distància considerablement superior a la resta, pel fet de presentar un valor de sodi superior, de 0.95 %, mentre que en cas dels altres individus aquest valor, normalitzat, oscil·la entre 0.43 % i 67 %.

Abans de concloure aquest apartat és convenient comentar el cas dels individus EHU104, EHU105, EHU108 i EHU109, els quals no han estat inclosos en aquesta URCP. Quant a la seva tipologia, es tracta de dues olles i dos pitxers sense vidrat, procedents de contextos arqueològics del casc històric de Bilbao, datats entre els ss. XIV i XV. A nivell de contextualització arqueològica, respecte als individus de PB3, es tracta de ceràmiques no vidrades d'un període anterior, però de la mateixa zona geogràfica.

A nivell químic, tot i ser exclosos del tractament estadístic, presenten similituds destacables amb la resta d'individus que conformen PB3 (Taula 7). Els Ic EHU104 i EHU105 presenten un valor més baix de Zn, sent pràcticament l'única diferència



**Figura 57:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 12 Ic de PB3, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el MnO com a divisor.

significativa que presenta l'Ic EHU105 respecte a la URCP PB3. En canvi, els Ic EHU108 i EHU109 destaquen per presentar un valor molt més elevat de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

És possible que es tracti de produccions de tallers ubicats en una mateixa àrea geogràfica, però que la zona d'extracció de les argiles no fos exactament la mateixa al llarg d'aquests segles i/o que la recepta de preparació de les pastes variés lleugerament al llarg del temps. Aquestes diferències, doncs, podrien ser fàcilment explicables per les seves diferències cronològiques.

|                                        | PB3<br>(n = 12) |      | EHU104 | EHU105 | EHU108 | EHU109 |
|----------------------------------------|-----------------|------|--------|--------|--------|--------|
|                                        | x               | s    |        |        |        |        |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 1.70            | 0.42 | 1.71   | 1.96   | 3.74   | 4.46   |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 23.69           | 1.54 | 21.59  | 24.19  | 22.55  | 21.06  |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.01            | 0.00 | 0.01   | 0.01   | 0.02   | 0.02   |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 0.08            | 0.04 | 0.16   | 0.10   | 0.09   | 0.09   |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 1.06            | 0.05 | 1.14   | 1.14   | 1.11   | 0.99   |
| <b>MgO</b> (%)                         | 0.65            | 0.08 | 0.43   | 0.51   | 0.56   | 0.47   |
| <b>CaO</b> (%)                         | 0.78            | 0.81 | 0.34   | 0.30   | 0.35   | 0.46   |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.59            | 0.14 | 0.39   | 0.59   | 0.53   | 0.35   |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 3.38            | 0.16 | 2.52   | 3.34   | 3.21   | 2.74   |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 67.93           | 1.75 | 71.57  | 67.74  | 67.71  | 69.24  |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 492             | 36   | 430    | 508    | 500    | 410    |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 24              | 2    | 24     | 25     | 25     | 22     |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 228             | 21   | 360    | 302    | 274    | 296    |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 155             | 26   | 125    | 129    | 158    | 122    |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 108             | 11   | 90     | 95     | 98     | 78     |
| <b>V</b> (ppm)                         | 132             | 12   | 116    | 138    | 136    | 172    |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 34              | 8    | 16     | 15     | 40     | 27     |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 27              | 11   | 1      | 7      | 17     | 11     |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 20              | 4    | 12     | 12     | 20     | 17     |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 88              | 6    | 64     | 83     | 85     | 58     |

**Taula 7:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels 12 Ic de PB3 i valors normalitzats dels Ic EHU104, EHU105, EHU108 i EHU109. n: número d'individus; ppm: parts per milió.

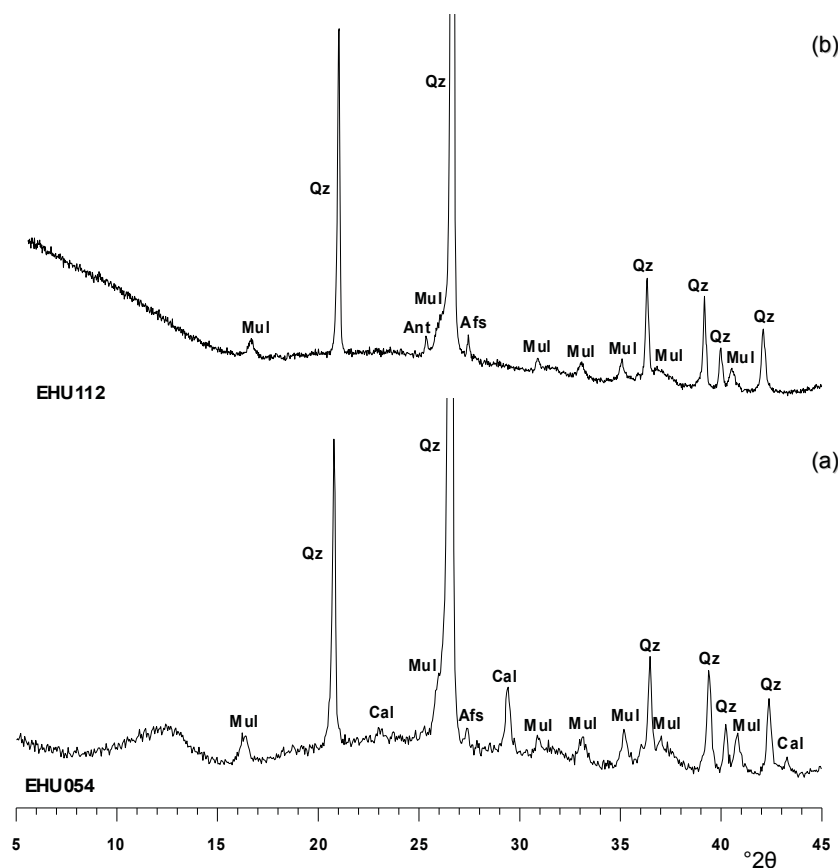
## 6.6.2 Caracterització mineralògica i microestructural

L'estudi dels difractogrames, obtinguts per l'anàlisi de DRX, dels 12 Ic de PB3 ha permès identificar sis fàbriques, d'acord amb les fases minerals observades.

La primera fàbrica (F-I) de PB3 està formada pels Ic EHU056, EHU124, EHU125 i EHU126. Els seus difractogrames (Fig. 59, a) presenten com a fases principals quars i fil·losilicats, possiblement del grup de les il·lites-moscovites. S'hi observa també anatasa, així com feldspats alcalins. A partir de la presència dels tres pics més importants dels fil·losilicats, juntament amb l'absència de fases de cocció, s'ha estimat, per als individus d'aquesta fàbrica, una temperatura de cocció equivalent (TCE) inferior a 800-850 °C.

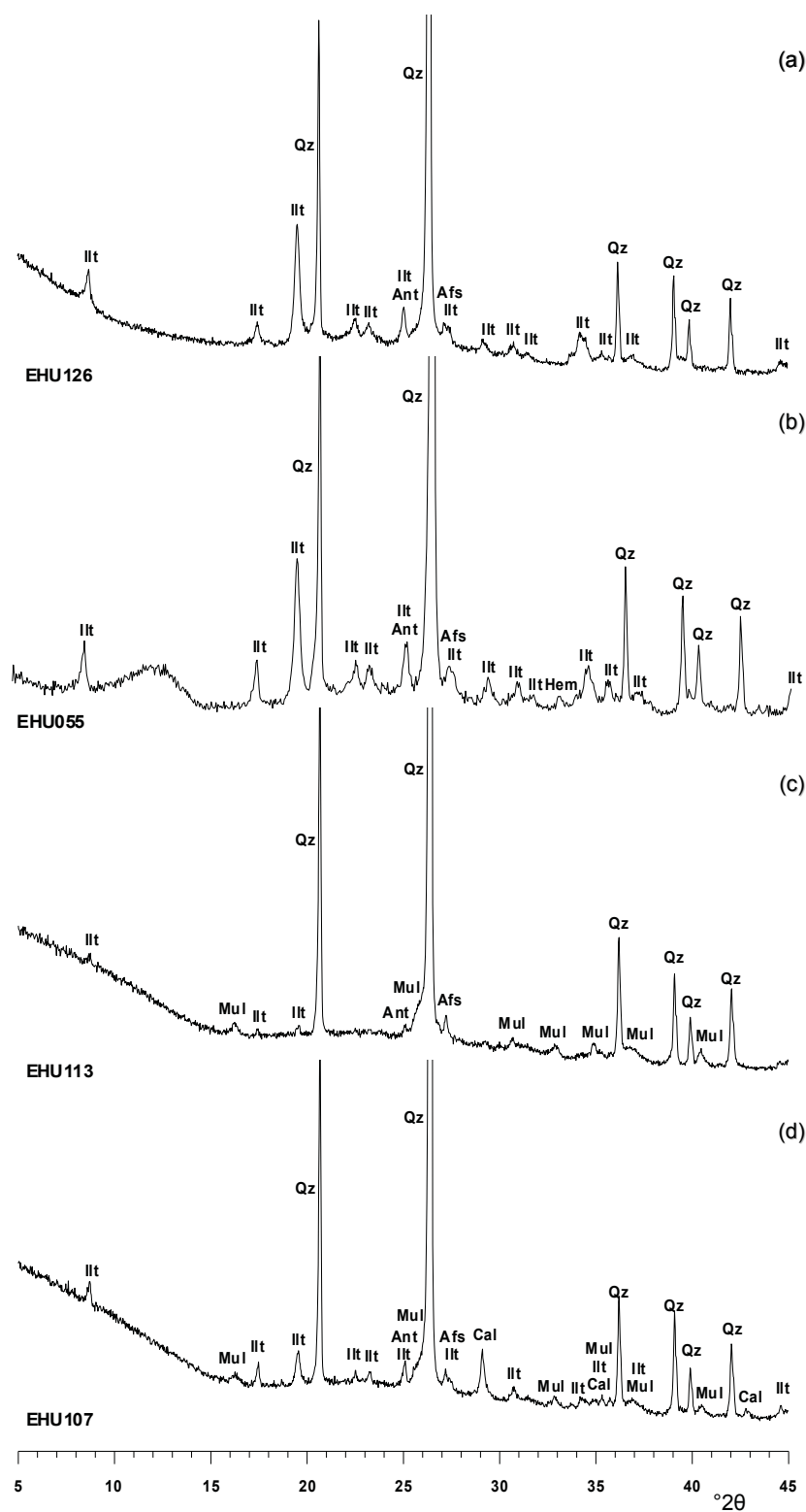
La F-II està representada només per l'Ic EHU055. A diferència de la fàbrica anterior, s'observa un petit pic d'hematites (Fig. 59, b). Aquesta fase mineral molt possiblement sigui primària i estigui relacionada amb el contingut lleugerament superior de ferro que presenta aquest individu, respecta a la resta d'individus de PB3.

Conseqüentment, la TCE estimada per a aquest individu és també inferior a 800-850 °C.



**Figura 58:** PB3. a) Difractograma de l'Ic EHU112 representant de la F-V. b) Difractograma de l'Ic EHU054 representant de la F-VI. Afs: feldspat alcalí; Ant: anatasa; Cal: calcita; Mul: mul·lita; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

La F-III està formada pels Ic EHU052, EHU113 i EHU127. A diferència de la F-I, en els seus difractograms s'observen pics de mul·lita (Fig. 59, c). Com s'ha esmentat anteriorment, es tracta d'una fase de cocció característica de les ceràmiques poc calcàries, que en argiles il·lítiques pot començar-se a formar a 900-1000 °C (Rice, 2015). Quant als fil·losilcats, cal destacar que tot i que s'observa una reducció dels seus pics, encara es constata la presència del pic de 10 Å, el qual acostuma a desaparèixer a 900 °C. Conseqüentment, per als individus d'aquesta fàbrica s'estima una TCE al voltant de 900 °C.



**Figura 59:** PB3. a) Difractograma de l'Ic EHU126 representant de la F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU055 representant de la F-II. c) Difractograma de l'Ic EHU113 representant de la F-III. d) Difractograma de l'Ic EHU107 representant de la F-IV. Afs: feldspat alcalí; Ant: anatasa; Cal: calcita; Hem: hematites; Ilt: il-lita-moscovita; Mul: mul-lita; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

La F-IV està representada només per l'Ic EHU107. L'única diferència respecte a la fàbrica anterior és la presència d'importants pics de calcita (Fig. 59, d). Es tracta, però, de calcita secundària, ja que aquesta es descompon a 800-850 °C i la TCE estimada per a aquest individu estaria entorn a 900 °C.

En els difractogrames dels Ic EHU106 i EHU112, representants de la F-V, s'observa la descomposició dels fil·losilicats d'il·lita-moscovita<sup>40</sup> (Fig. 58, a). Les fases minerals presents són el quars, la mul·lita, els feldspats alcalins i l'anatasa. Tenint en compte l'absència de fil·losilicats i la presència de mul·lita, s'ha estimat una TCE superior a 950/1000 °C.

Finalment, en el difractograma de l'Ic EHU054, únic representant de la F-VI, s'observen les mateixes fases minerals que en la fàbrica anterior, juntament amb pics molt destacats de calcita (Fig. 58, b). Com s'ha esmentat reiteradament, es tracta de calcita secundària, ja que per a aquest individu s'estima una TCE superior a 950/1000 °C.

### 6.6.3 Conclusions

Dels resultats de l'anàlisi química (Taula 7) es desprèn que per a la producció d'aquestes ceràmiques es va emprar, igual que per PB1, una argila refractària, ja que aquests individus presenten menys d'un 10 % dels fluxos K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO i TiO<sub>2</sub> (Maniatis i Tite, 1979). Possiblement es tracti d'una argila rica en caolí.

Les diferències observades en els continguts de ferro i de calci possiblement es deguin a les impureses pròpies de les argiles (Picon, 1973, p. 11-19). A més a més, dos dels fragments ceràmics analitzats haurien sofert una alteració durant el seu període d'enterrament, amb la cristal·lització de calcita secundària, a partir d'aportacions externes a la ceràmica, de solucions que es troben en el medi (Buxeda i Garrigós i Cau Onativeros, 1995; Cau Ontiveros *et al.*, 2002).

Quant al procés de cocció, la temperatura assolida no seria sempre la mateixa, ja que s'han identificat un ampli rang de temperatures (des de coccions inferiors a 800-850 °C fins a coccions superior a 950/1000 °C). La seva cocció s'hauria realitzat

---

<sup>40</sup>Potser no totalment completa en el cas de l'Ic EHU106, on s'observa un pic petitíssim a 4.5 Å. La seva TCE seria lleugerament inferior a la de l'Ic EHU112.

en una atmosfera de postcocció (refredament) oxidant<sup>41</sup>. Aquest tipus de cocció, juntament amb la composició de la pasta, donaria a aquestes ceràmiques un color blanquinós.

Seguint els processos tècnics exposats es van produir peces ceràmiques molt heterogènies. Pel que fa a les seves formes i funcionalitats, amb la mateixa pasta es van manufacturar ceràmiques de taula (talladors, bols, etc.), de cuina (olles), d'emmagatzematge (cànters) i eines de terrisser (trespeus). Quant al producte final, aquestes peces ceràmiques eren majoritàriament, per una banda, decorades amb estries i/o amb incisions amb forma de meandres i, per altra banda, recobertes amb un vidrat de plom de color melat i/o verd; a excepció de les olles, a les quals s'aplicava, com a molt, una engalba.

Finalment, cal tornar a esmentar que forma part d'aquesta producció un trespeus, que va ser recuperat al casc històric de Bilbao. Per aquest motiu, juntament amb el fet que la majoria dels individus agrupats procedeixen de Bilbao, es planteja la possibilitat que es tracti d'una producció bilbaïna. A més d'aquests indicis arqueològics i de la particular distribució dels individus de la mostra d'estudi, existeixen mencions escrites que fa referència, indirectament, a aquesta producció bilbaïna, les quals han permès ubicar la zona de producció entorn al carrer de Urazurrutia (Escribano Ruiz *et al.*, 2015). És a dir, a sota de les canteres de Miribilla, d'on els ceramistes extraurien l'argila per a les seves produccions.

En conclusió, es tractaria d'una producció feta molt probablement en un o diversos tallers de Bilbao, com a mínim entre la segona meitat del s. XVI i finals del s. XVII, i comercialitzada, com a mínim, per la província de Biscaia (Gerrikaitz i Lekeitio). Tot i que les investigacions arqueològiques (Sáenz de Urturi Rodríguez, 1992) i etnogràfiques (Ibabe Ortiz, 1995, 126) només parlem del desenvolupament de l'activitat de terrisseria durant l'època moderna a Bilbao, la producció caracteritzada podria estar relacionada amb altres produccions anteriors, és a dir, pot tenir els seus antecedents en les produccions dels dos segles precedents (ss. XIV i XV), representades pels Ic EHU104, EHU105, EHU108 i EHU109.

---

<sup>41</sup>Amb una cocció reductora, tipus A, o oxidant, tipus C segons Picon (1973, p. 62-83)



## 6.7 PB4

El grup que s'analitzarà a continuació està format per 5 individus ceràmics (Ic) — **EHU146, EHU147, EHU148, EHU149 i EHU150**— recuperats a la Catedral de Santa Maria de Vitoria-Gasteiz, en unitats estratigràfiques (UE) datades a la segona meitat del s. XV. Es tracta de ceràmiques de taula (un bol i quatre escudelles) (Fig. 60) que presenten un recobriment vidrat de color melat o verdós (Inventari, Annex 2, i Fotografies, Annex 3).



**Figura 60:** Escudelles vidrades (Fotografies d'Escribano-Ruiz).

### 6.7.1 Caracterització química

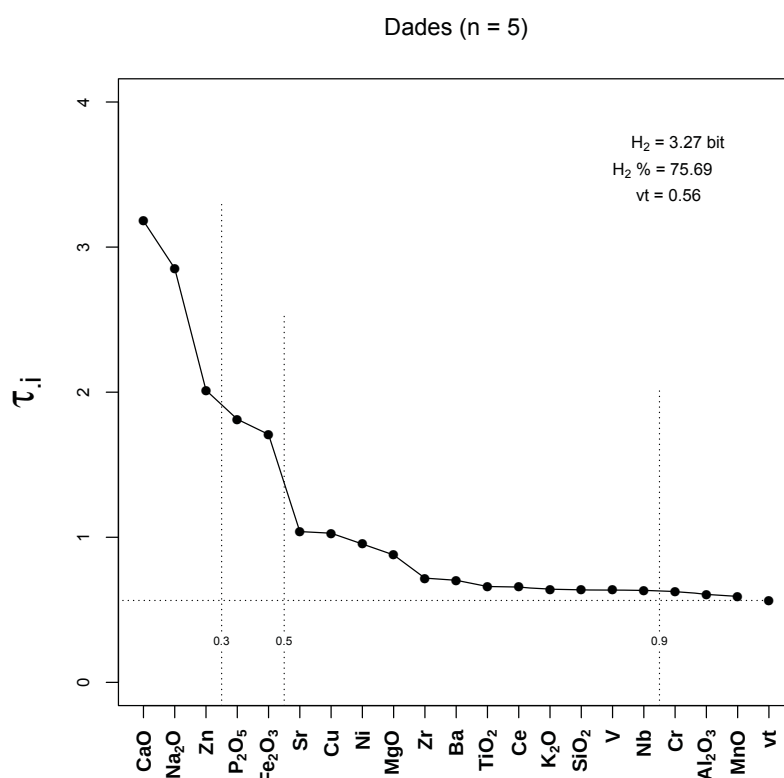
La matriu de variació composicional (MVC) mostra una variació total (vt) de 0.564544 (Taula 8 i Fig. 61), la qual permet suggerir que es tracta d'una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). Els components que introdueixen una major variabilitat al conjunt de dades són el CaO ( $vt/\tau_i = 0.177502$ ,  $\tau_i = 3.180488$ ), Na<sub>2</sub>O ( $vt/\tau_i = 0.197875$ ,  $\tau_i = 2.853033$ ), Zn ( $vt/\tau_i = 0.280403$ ,  $\tau_i = 2.013330$ ), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $vt/\tau_i = 0.311291$ ,  $\tau_i = 1.813557$ ) i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $vt/\tau_i = 0.330346$ ,  $\tau_i = 1.708948$ ). En contraposició, el component que introdueix una variabilitat més baixa és el MnO ( $vt/\tau_i = 0.952747$ ,  $\tau_i = 0.592543$ ). Conseqüentment, s'ha escollit aquest component com a divisor en la transformació en logaritmes de raons.

|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO      | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|----------|-------------------|------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.066969                       | 0.062052 | 0.069912                      | 0.083857         | 0.113281 | 0.144845 | 0.303210          | 0.080935         | 0.070821         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.066969                       | 0                              | 0.000959 | 0.081054                      | 0.001721         | 0.012409 | 0.144369 | 0.114245          | 0.001515         | 0.002254         |
| MnO                            | 0.062052                       | 0.000959                       | 0        | 0.077449                      | 0.001791         | 0.009842 | 0.141691 | 0.108456          | 0.002173         | 0.000776         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.069912                       | 0.081054                       | 0.077449 | 0                             | 0.096033         | 0.119272 | 0.036751 | 0.263594          | 0.095420         | 0.091472         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.083857                       | 0.001721                       | 0.001791 | 0.096033                      | 0                | 0.005091 | 0.159190 | 0.091129          | 0.000851         | 0.001036         |
| MgO                            | 0.113281                       | 0.012409                       | 0.009842 | 0.119272                      | 0.005091         | 0        | 0.179182 | 0.061827          | 0.008306         | 0.006019         |
| CaO                            | 0.144845                       | 0.144369                       | 0.141691 | 0.036751                      | 0.159190         | 0.179182 | 0        | 0.363507          | 0.168002         | 0.158753         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.303210                       | 0.114245                       | 0.108456 | 0.263594                      | 0.091129         | 0.061827 | 0.363507 | 0                 | 0.092287         | 0.095758         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.080935                       | 0.001515                       | 0.002173 | 0.095420                      | 0.000851         | 0.008306 | 0.168002 | 0.092287          | 0                | 0.001748         |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.070821                       | 0.002254                       | 0.000776 | 0.091472                      | 0.001036         | 0.006019 | 0.158753 | 0.095758          | 0.001748         | 0                |
| Ba                             | 0.076284                       | 0.004337                       | 0.007431 | 0.098745                      | 0.007101         | 0.021859 | 0.182455 | 0.114910          | 0.003395         | 0.008457         |
| Nb                             | 0.073796                       | 0.000554                       | 0.001439 | 0.092995                      | 0.000907         | 0.009918 | 0.161644 | 0.103806          | 0.000420         | 0.001541         |
| Zr                             | 0.091663                       | 0.005179                       | 0.003952 | 0.108400                      | 0.001309         | 0.002813 | 0.180180 | 0.075031          | 0.001889         | 0.001533         |
| Sr                             | 0.139272                       | 0.016724                       | 0.018803 | 0.154208                      | 0.009946         | 0.010173 | 0.236048 | 0.058846          | 0.008970         | 0.014177         |
| Ce                             | 0.080088                       | 0.006002                       | 0.006925 | 0.085002                      | 0.007223         | 0.017942 | 0.172592 | 0.093471          | 0.003461         | 0.007735         |
| V                              | 0.050098                       | 0.003408                       | 0.005574 | 0.063161                      | 0.009931         | 0.028323 | 0.126606 | 0.150515          | 0.008184         | 0.009884         |
| Zn                             | 0.042712                       | 0.087877                       | 0.089863 | 0.055282                      | 0.110971         | 0.154348 | 0.159715 | 0.317384          | 0.099234         | 0.103821         |
| Cu                             | 0.072710                       | 0.028006                       | 0.030331 | 0.098624                      | 0.035125         | 0.057008 | 0.218947 | 0.141922          | 0.025357         | 0.033216         |
| Ni                             | 0.031406                       | 0.027124                       | 0.019531 | 0.051841                      | 0.031097         | 0.038280 | 0.105032 | 0.165361          | 0.034005         | 0.022760         |
| Cr                             | 0.055037                       | 0.001533                       | 0.003506 | 0.074341                      | 0.006390         | 0.022532 | 0.140979 | 0.137774          | 0.004799         | 0.006443         |
| $\tau_i$                       | 1.708948                       | 0.606239                       | 0.592543 | 1.813557                      | 0.660699         | 0.878425 | 3.180488 | 2.853033          | 0.640949         | 0.638204         |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.330346                       | 0.931223                       | 0.952747 | 0.311291                      | 0.854465         | 0.642677 | 0.177502 | 0.197875          | 0.880793         | 0.884581         |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.628112                       | 0.991972                       | 0.990368 | 0.235216                      | 0.949382         | 0.848127 | 0.396376 | 0.895825          | 0.957353         | 0.965294         |

|                                | Ba       | Nb       | Zr       | Sr       | Ce       | V        | Zn       | Cu       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.076284 | 0.073796 | 0.091663 | 0.139272 | 0.080088 | 0.050098 | 0.042712 | 0.072710 | 0.031406 | 0.055037 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.004337 | 0.000554 | 0.005179 | 0.016724 | 0.006002 | 0.003408 | 0.087877 | 0.028006 | 0.027124 | 0.001533 |
| MnO                            | 0.007431 | 0.001439 | 0.003952 | 0.018803 | 0.006925 | 0.005574 | 0.089863 | 0.030331 | 0.019531 | 0.003506 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.098745 | 0.092995 | 0.108400 | 0.154208 | 0.085002 | 0.063161 | 0.055282 | 0.098624 | 0.051841 | 0.074341 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.007101 | 0.000907 | 0.001309 | 0.009946 | 0.007223 | 0.009931 | 0.110971 | 0.035125 | 0.031097 | 0.006390 |
| MgO                            | 0.021859 | 0.009918 | 0.002813 | 0.010173 | 0.017942 | 0.028323 | 0.154348 | 0.057008 | 0.038280 | 0.022532 |
| CaO                            | 0.182455 | 0.161644 | 0.180180 | 0.236048 | 0.172592 | 0.126606 | 0.159715 | 0.218947 | 0.105032 | 0.140979 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.114910 | 0.103806 | 0.075031 | 0.058846 | 0.093471 | 0.150515 | 0.317384 | 0.141922 | 0.165361 | 0.137774 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.003395 | 0.000420 | 0.001889 | 0.008970 | 0.003461 | 0.008184 | 0.099234 | 0.025357 | 0.034005 | 0.004799 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.008457 | 0.001541 | 0.001533 | 0.014177 | 0.007735 | 0.009884 | 0.103821 | 0.033216 | 0.022760 | 0.006443 |
| Ba                             | 0        | 0.003397 | 0.009602 | 0.013851 | 0.003043 | 0.006324 | 0.079325 | 0.013892 | 0.045440 | 0.003746 |
| Nb                             | 0.003397 | 0        | 0.002980 | 0.011808 | 0.005088 | 0.005989 | 0.095867 | 0.026956 | 0.031172 | 0.002992 |
| Zr                             | 0.009602 | 0.002980 | 0        | 0.007195 | 0.007773 | 0.016410 | 0.121766 | 0.035615 | 0.033684 | 0.011509 |
| Sr                             | 0.013851 | 0.011808 | 0.007195 | 0        | 0.014095 | 0.032039 | 0.155004 | 0.041671 | 0.071787 | 0.024686 |
| Ce                             | 0.003043 | 0.005088 | 0.007773 | 0.014095 | 0        | 0.009489 | 0.078013 | 0.012258 | 0.039693 | 0.007243 |
| V                              | 0.006324 | 0.005989 | 0.016410 | 0.032039 | 0.009489 | 0        | 0.060277 | 0.023343 | 0.027292 | 0.000636 |
| Zn                             | 0.079325 | 0.095867 | 0.121766 | 0.155004 | 0.078013 | 0.060277 | 0        | 0.046744 | 0.085709 | 0.069419 |
| Cu                             | 0.013892 | 0.026956 | 0.035615 | 0.041671 | 0.012258 | 0.023343 | 0.046744 | 0        | 0.064025 | 0.022402 |
| Ni                             | 0.045440 | 0.031172 | 0.033684 | 0.071787 | 0.039693 | 0.027292 | 0.085709 | 0.064025 | 0        | 0.028354 |
| Cr                             | 0.003746 | 0.002992 | 0.011509 | 0.024686 | 0.007243 | 0.000636 | 0.069419 | 0.022402 | 0.028354 | 0        |
| $\tau_i$                       | 0.703593 | 0.633269 | 0.718483 | 1.039304 | 0.657137 | 0.637482 | 2.013330 | 1.028151 | 0.953593 | 0.624322 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.802372 | 0.891476 | 0.785744 | 0.543194 | 0.859096 | 0.885584 | 0.280403 | 0.549087 | 0.592018 | 0.904251 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.969820 | 0.975093 | 0.911478 | 0.837732 | 0.958280 | 0.972566 | 0.561974 | 0.917739 | 0.846273 | 0.992895 |
| vt                             | 0.564544 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

**Taula 8:** Matriu de variació composicional dels 5 Ic de PB4. A cada columna  $i$  ( $i=1, \dots, S$ ) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna  $i$ ; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) i els valors corresponents  $\tau_i$  ( $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, S$ ).



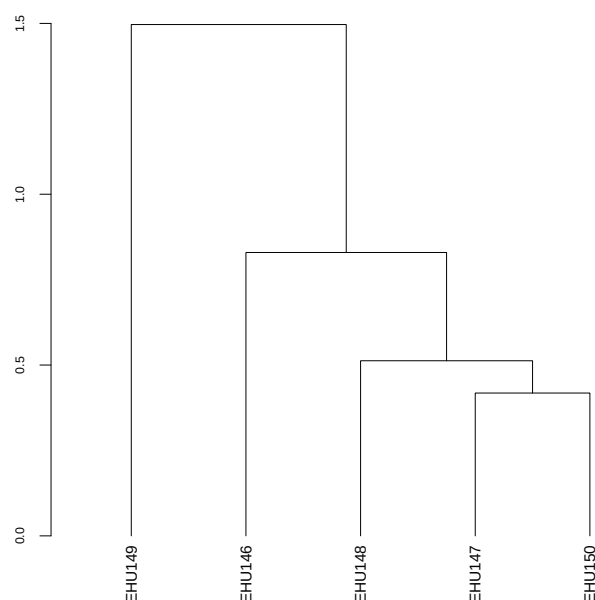
**Figura 61:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 5 Ic de PB4. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Tots els individus que conformen aquesta agrupació presenten uns valors de CaO molt baixos. L'alta variabilitat introduïda per aquest component al conjunt de dades és deguda al fet que l'Ic EHU149 presenta un valor normalitzat de CaO de 1.25 %, el qual és lleugerament superior al de la resta d'individus, els valors dels quals oscil·len entre 0.49 % i 0.76 %. Mitjançant l'estudi per MO per làmina prima s'ha observat la presència de calcita secundària en l'Ic EHU149, la qual pot explicar, almenys en part, aquesta superioritat en el seu contingut de CaO.

L'alta variabilitat introduïda pel P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> també és deguda al contingut lleugerament superior que presenta l'Ic EHU149. Aquest individu presenta un valor normalitzat de fòsfor de 0.33 %, el qual és aproximadament el doble dels altres individus, els valors dels quals oscil·len entre 0.16 % i 0.19 %. Com s'ha esmentat anteriorment, això pot ser degut a una contaminació postdeposicional (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a).

Quant al  $\text{Na}_2\text{O}$ , els individus EHU146 i EHU148 presenten un valor normalitzat lleugerament superior, 0.26 % i 0.19 % respectivament, respecte al 0.13 % que presenten els 3 individus restants. Finalment, cal assenyalar que la variabilitat del Zn i el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no és atribuïble a cap individu en concret.

Cal tenir present que es tracta d'una URCP formada per només 5 Ic. Per aquest motiu, la diferència que presenta un únic individu en el valor d'un component, per mínima que sigui, introdueix al conjunt de dades un augment considerable de la variació total, superior al que possiblement introduiria si el conjunt d'individus fos més ampli.

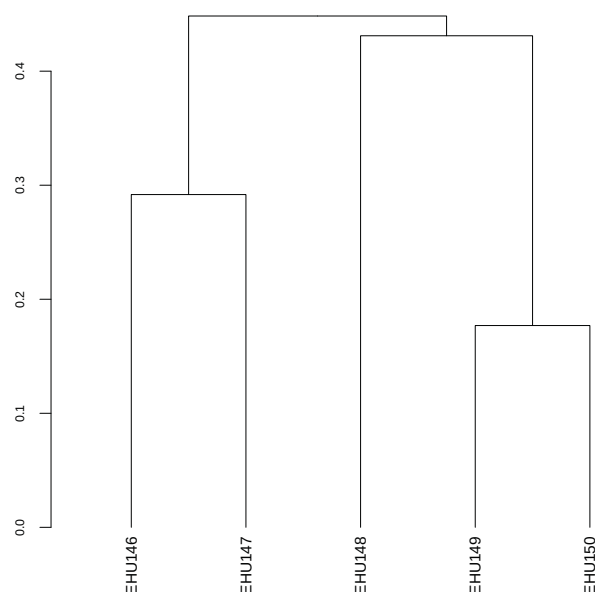


**Figura 62:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 5 Ic de PB4, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Cu, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el MnO com a divisor.

Els resultats de l'anàlisi química poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Cu, Ni i Cr, utilitzant el MnO com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 62). En aquest dendrograma es pot observar com les fusions dels Ic EHU147, EHU148 i EHU150 es realitzen a una dis-

tància ultramètrica relativament baixa ( $\leq 0.5$ ), fet que suggereix una homogeneïtat força gran en la composició química d'aquests 3 individus. En canvi, l'Ic EHU146 i, sobretot, l'Ic EHU149 es fusionen a una distància més gran. Com s'ha esmentat anteriorment, en el cas de l'Ic EHU146 això és degut al seu contingut lleugerament més alt de  $\text{Na}_2\text{O}$  i en el cas de l'Ic EHU149, als seus valors superiors de  $\text{CaO}$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

En el dendrograma resultant de la repetició de l'AA sobre la mateixa subcomposició anterior sense tenir en compte els components  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fig. 63) s'observa la fusió dels 5 Ic a una distància ultramètrica inferior a 0.5, molt apropiada per una agrupació monogènica.



**Figura 63:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 5 Ic de PB4, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Cu, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el MnO com a divisor.

Per concloure aquest apartat, a la Taula 9 es presenta la mitjana i la desviació estàndard d'aquesta producció. De la seva composició química, destaca l'elevat contingut de Sr que presenten aquests individus, sobretot tenint en compte que es tracta de ceràmiques poc calcàries i que aquest element no està associat a inclusions de tipus calcari<sup>42</sup>. Com s'ha comentat per a les agrupacions anteriors, la variabilitat

<sup>42</sup>En ceràmiques calcàries i altament calcàries, amb una presència elevada d'inclusions no plàstiques de tipus calcari, els elements MgO, Sr i Ba es poden associar al CaO en una part significativa.

química que presenten aquests 5 Ic probablement és deguda a la pròpia variabilitat natural de l'argila explotada així com a un procés de manufactura poc estandarditzat, que fa que les peces ceràmiques fabricades presentin, per exemple, més a menys òxids de ferro.

|                                        | <b>PB4</b> |          |
|----------------------------------------|------------|----------|
|                                        | (n = 5)    |          |
|                                        | <b>x</b>   | <b>s</b> |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 2.22       | 0.56     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 21.57      | 0.74     |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.01       | 0.00     |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 0.21       | 0.07     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 0.90       | 0.03     |
| <b>MgO</b> (%)                         | 0.63       | 0.06     |
| <b>CaO</b> (%)                         | 0.72       | 0.32     |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.17       | 0.06     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 4.43       | 0.18     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 68.98      | 1.04     |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 644        | 56       |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 23         | 1        |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 257        | 13       |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 394        | 48       |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 98         | 9        |
| <b>V</b> (ppm)                         | 82         | 7        |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 38         | 11       |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 15         | 3        |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 9          | 1        |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 62         | 4        |

**Taula 9:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels 5 Ic de PB4. n: nombre d'individus; ppm: parts per milió.

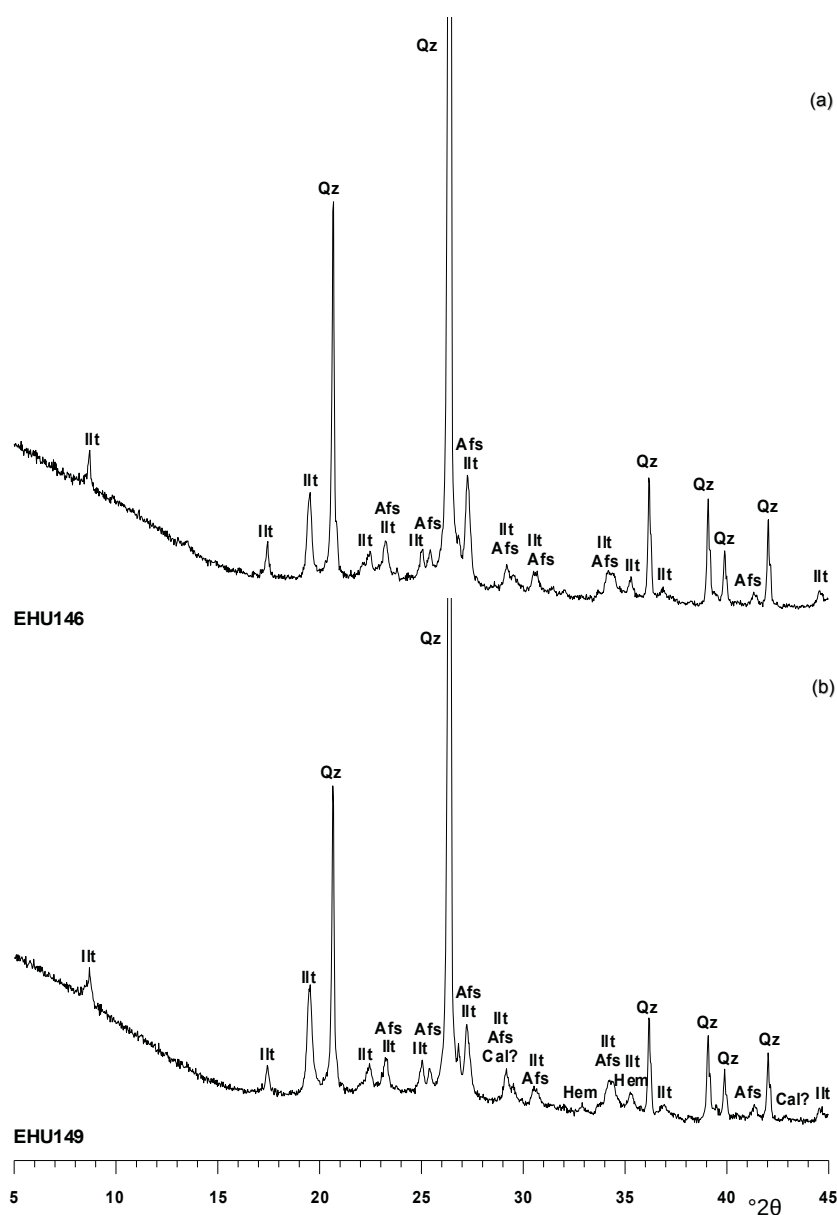
### 6.7.2 Caracterització mineralògica i microestructural

L'estudi dels difractogrames, obtinguts per l'anàlisi de DRX, dels 5 Ic de PB4 ha permès identificar, d'acord amb les fases cristal·lines observades, diverses fàbriques que només divergeixen entre elles per la presència o absència d'hematites i/o calcita.

Aquests difractogrames presenten com a fases cristal·lines principals quars, fil·losilicats, possiblement del grup de les il·lites-moscovites, i feldspats alcalins (Fig. 64, a i b). A més, per una banda, en els difractogrames dels Ic EHU148, EHU149 i EHU150 (Fig. 64, b) s'observen pics petits d'hematites. Aquesta fase mineral ha estat considerada primària, ja que es relaciona amb els individus que presenten un contingut lleugerament superior de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Per altra banda, els Ic

EHU147 i EHU149 (Fig. 64, b) podrien presentar calcita. Tot i els dubtes que genera l'observació d'aquesta fase mineral en la difracció, cal tornar a esmentar que en el cas de l'Ic EHU149 s'ha observat la presència de calcita secundària per MO per làmina prima.

A partir de la presència dels tres pics més importants dels fil·losilcats, juntament amb l'absència de fases de cocció, s'ha estimat per als individus de PB4 una temperatura de cocció equivalent (TCE) inferior a 800-850 °C.



**Figura 64:** PB4. a) Difractograma de l'Ic EHU146. b) Difractograma de l'Ic EHU149. Afs: feldspat alcalí; Cal: calcita; Hem: hematites; Illt: il·lita-moscovita; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

### 6.7.3 Conclusions

Aquests vasos ceràmics van ser manufacturats amb una pasta ceràmica poc calcària, però amb un contingut destacablement alt d'estranci, i cuits a baixa temperatura ( $TCE < 800-850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Es tracta d'un producció de ceràmiques de taula amb un recobriments vidrat de color melat o verdós. La baixa representativitat d'aquesta producció en la mostra d'estudi fa difícil adscriure-la a un marc temporal i geogràfic. No obstant, es pot afirmar que aquestes ceràmiques van ser produïdes, com a mínim, al s. XV i comercialitzades, sinó produïdes també, a Vitoria-Gasteiz.



## 6.8 PB5

En aquest apartat s'analitzarà un grup format per 11 individus ceràmics (Ic). Tipològicament parlant, per una banda, aquesta agrupació està formada per set olles —**EHU071, EHU099, EHU100, EHU101, EHU102, EHU103 i EHU220**— i una cassola —**EHU067**— (ceràmiques de cuina), juntament amb un fragment la forma del qual no ha pogut ser determinada —**EHU097**.

Quant a la decoració, tres dels fragments ceràmics conserven un cordó, aplicat verticalment a l'exterior de la peça, sobre el qual s'aprecia una decoració reticular de rombes impresa amb rodeta (Fig. 65). A més a més, a la part superior de la nansa d'una olla s'observa un segell rodó imprès, el qual podria estar representant un trebol de quatre fulles o bé quatre aspes (Fig. 66). Pel que fa al recobriment, la cassola i una de les olles (Fig. 67) presenten restes de vidrat de color melat-verdós i verd, respectivament. En el primer cas, aquest vidrat cobreix una part de la fractura i, per tant, es tractaria d'un error de producció.

D'altra banda, completen el grup 2 Ic —**EHU095 i EHU096**—, que a diferència dels anteriors, corresponen a dues tenalles sense vidrar, destinades al transport i/o emmagatzematge de productes. Pel que fa a la decoració, aquests individus presenten un cordó digitat horitzontal i un aplic vertical, juntament amb motius geomètrics impresos a la vora i a la zona superior de la nansa (Fig. 66).

La majoria d'aquests individus procedeixen de diversos jaciments biscaïns. Concretament d'unitats estratigràfiques (UE), datades entre els ss. XVI i XVII, de les excavacions realitzades al carrer Komentulake de Durango, al carrer de la Ribera de Bilbao i al municipi de Gerrikaitz. En el cas de l'Ic EHU220, aquest va ser recuperat durant els treballs d'excavació del Palau de Zarautz de Getaria (Guipúscoa), en un context del s. XVII - principis del XVIII (Inventari, Annex 2, i Fotografies, Annex 3).



**Figura 65:** Fragments amb un cordó vertical decorat amb una retícula de rombes impresa (Ic EHU099: Fotografia d'Escribano-Ruiz).



**Figura 66:** Segell i triangle imprès (EHU103: Fotografia d'Escribano-Ruiz).



**Figura 67:** Olla amb restes de vidrat verd (Fotografia d'Escribano-Ruiz).

### 6.8.1 Caracterització química

La matriu de variació composicional (MVC) mostra una variació total (vt) de 1.499850 (Taula 10 i Fig. 68), la qual suggereix una agrupació heterogènia (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). La major part de la variabilitat química està associada als components Pb i  $P_2O_5$  ( $vt/\tau_i < 0.3$ ). Aquesta està també fortament influenciada per les variacions relatives dels components Ba, Sr, Cu, MnO i  $Na_2O$  ( $vt/\tau_i < 0.5$ ).

L'alta variabilitat introduïda pel Pb ( $vt/\tau_i = 0.134844$ ,  $\tau_i = 11.122877$ ) (Taula 10 i Fig. 68) molt probablement és deguda a la difusió en la matriu del vidrat, en el cas dels Ic EHU067 i EHU071 que presenten amb total seguretat un recobriments vidrat (amb 274 ppm i 166 ppm, respectivament en valors normalitzats). No obstant, altres individus no vidrats també presenten un alt contingut de Pb (per exemple, 233 ppm l'Ic EHU097 i 214 ppm l'Ic EHU099). En aquests casos, podria ser que aquests vasos ceràmics originalment presentessin un recobriments vidrat que no s'ha conservat en el fragment analitzat o bé es podria tractar d'un enriquiment postdeposicional degut al contacte amb algun objecte de plom durant el període d'enterrament de la ceràmica. Cal assenyalar que els elements correlacionats amb el Pb (Ga, Y, Rb i Th)<sup>43</sup>, tal com es desprèn a partir de la baixa variabilitat que introdueixen en el conjunt de dades (Taula 10 i Fig. 68), no semblen veure's condicionats pels valors de Pb o, com a mínim, no alteren els resultats del tractament estadístic<sup>44</sup>.

---

<sup>43</sup>Veure Capítol 5, Apartat 5.2.1.1.

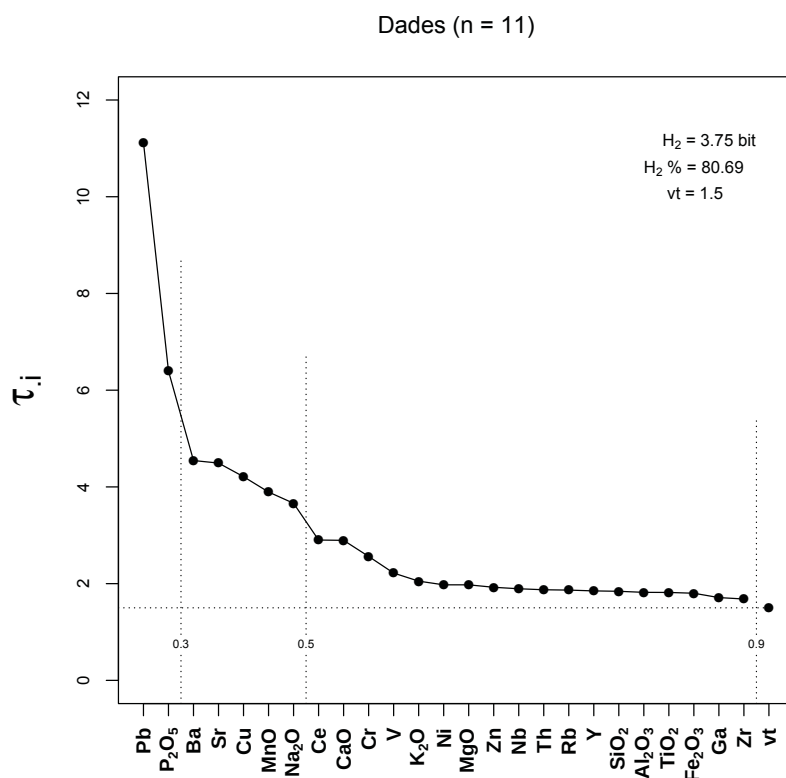
<sup>44</sup>Aquests elements seran considerats en el posterior tractament estadístic, ja que, com es veurà a continuació el Th aporta informació sobre la composició química i mineralògica d'aquesta producció.

|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO      | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Ba       | Rb       | Th       |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|----------|-------------------|------------------|------------------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.017099                       | 0.108598 | 0.201941                      | 0.020462         | 0.010511 | 0.045502 | 0.108367          | 0.038812         | 0.026638         | 0.148384 | 0.027187 | 0.017189 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.017099                       | 0                              | 0.132512 | 0.242405                      | 0.002425         | 0.033668 | 0.069139 | 0.136785          | 0.030170         | 0.003346         | 0.175071 | 0.008904 | 0.029020 |
| MnO                            | 0.108598                       | 0.132512                       | 0        | 0.185602                      | 0.134045         | 0.111974 | 0.204214 | 0.158003          | 0.104218         | 0.128806         | 0.195706 | 0.134237 | 0.135362 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.201941                       | 0.242405                       | 0.185602 | 0                             | 0.252816         | 0.219050 | 0.230471 | 0.316252          | 0.191906         | 0.252536         | 0.246908 | 0.243552 | 0.241430 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.020462                       | 0.002425                       | 0.134045 | 0.252816                      | 0                | 0.032307 | 0.057121 | 0.135664          | 0.038943         | 0.002980         | 0.174414 | 0.011662 | 0.029277 |
| MgO                            | 0.010511                       | 0.033668                       | 0.111974 | 0.219050                      | 0.032307         | 0        | 0.048475 | 0.109277          | 0.039393         | 0.044053         | 0.101839 | 0.029930 | 0.008728 |
| CaO                            | 0.045502                       | 0.069139                       | 0.204214 | 0.230471                      | 0.057121         | 0.048475 | 0        | 0.142557          | 0.128282         | 0.071213         | 0.212360 | 0.091667 | 0.064870 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.108367                       | 0.136785                       | 0.158003 | 0.316252                      | 0.135664         | 0.109277 | 0.142557 | 0                 | 0.132353         | 0.121036         | 0.236708 | 0.147046 | 0.115748 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.038812                       | 0.030170                       | 0.104218 | 0.191906                      | 0.038943         | 0.039393 | 0.128282 | 0.132353          | 0                | 0.037663         | 0.088409 | 0.012804 | 0.027837 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.026638                       | 0.003346                       | 0.128806 | 0.252536                      | 0.002980         | 0.044053 | 0.071213 | 0.121036          | 0.037663         | 0                | 0.192608 | 0.014986 | 0.039847 |
| Ba                             | 0.148384                       | 0.175071                       | 0.195706 | 0.246908                      | 0.174414         | 0.101839 | 0.212360 | 0.236708          | 0.088409         | 0.192608         | 0        | 0.117557 | 0.082546 |
| Rb                             | 0.027187                       | 0.008904                       | 0.134237 | 0.243552                      | 0.011662         | 0.029930 | 0.091667 | 0.147046          | 0.012804         | 0.014986         | 0.117557 | 0        | 0.017435 |
| Th                             | 0.017189                       | 0.029020                       | 0.135362 | 0.241430                      | 0.029277         | 0.008728 | 0.064870 | 0.115748          | 0.027837         | 0.039847         | 0.082546 | 0.017435 | 0        |
| Nb                             | 0.022858                       | 0.003232                       | 0.136514 | 0.266336                      | 0.001342         | 0.036615 | 0.061788 | 0.139684          | 0.042902         | 0.003873         | 0.182367 | 0.013697 | 0.031980 |
| Pb                             | 0.449199                       | 0.414271                       | 0.534047 | 0.798803                      | 0.402582         | 0.520010 | 0.461616 | 0.319192          | 0.513579         | 0.369449         | 0.759508 | 0.469952 | 0.479448 |
| Zr                             | 0.023849                       | 0.005175                       | 0.113989 | 0.237119                      | 0.005576         | 0.033014 | 0.077718 | 0.119583          | 0.020332         | 0.005065         | 0.140340 | 0.005383 | 0.023391 |
| Y                              | 0.024810                       | 0.011629                       | 0.135487 | 0.247583                      | 0.008930         | 0.042618 | 0.056822 | 0.137160          | 0.049828         | 0.012864         | 0.170404 | 0.022735 | 0.031618 |
| Sr                             | 0.144227                       | 0.178279                       | 0.210276 | 0.314534                      | 0.182471         | 0.100131 | 0.225915 | 0.153539          | 0.089747         | 0.190625         | 0.031769 | 0.124994 | 0.081079 |
| Ce                             | 0.061755                       | 0.098313                       | 0.188867 | 0.251303                      | 0.091843         | 0.043098 | 0.075753 | 0.142777          | 0.089418         | 0.111410         | 0.073207 | 0.080764 | 0.029519 |
| Ga                             | 0.011916                       | 0.001833                       | 0.123558 | 0.234002                      | 0.004182         | 0.023664 | 0.066843 | 0.131593          | 0.023739         | 0.007308         | 0.148671 | 0.005831 | 0.018297 |
| V                              | 0.038189                       | 0.017197                       | 0.136360 | 0.244567                      | 0.011212         | 0.060610 | 0.053881 | 0.154038          | 0.074874         | 0.012280         | 0.233784 | 0.039910 | 0.062075 |
| Zn                             | 0.017237                       | 0.032751                       | 0.105474 | 0.184473                      | 0.038989         | 0.015099 | 0.082224 | 0.113575          | 0.015811         | 0.045622         | 0.078980 | 0.022856 | 0.011391 |
| Cu                             | 0.166144                       | 0.144378                       | 0.192914 | 0.286148                      | 0.145836         | 0.193060 | 0.213689 | 0.075765          | 0.138981         | 0.116332         | 0.307734 | 0.155107 | 0.177704 |
| Ni                             | 0.013453                       | 0.012979                       | 0.116140 | 0.204309                      | 0.016629         | 0.031036 | 0.065336 | 0.148274          | 0.039548         | 0.019331         | 0.174317 | 0.024181 | 0.036644 |
| Cr                             | 0.057054                       | 0.019360                       | 0.167450 | 0.303526                      | 0.016314         | 0.087187 | 0.088002 | 0.166935          | 0.082149         | 0.012026         | 0.271790 | 0.044138 | 0.081155 |
| $\tau_i$                       | 1.801383                       | 1.819943                       | 3.894353 | 6.397573                      | 1.818023         | 1.975347 | 2.895457 | 3.661911          | 2.051697         | 1.841898         | 4.545380 | 1.866515 | 1.873591 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.832611                       | 0.824119                       | 0.385135 | 0.234441                      | 0.824990         | 0.759285 | 0.518001 | 0.409581          | 0.731029         | 0.814296         | 0.329973 | 0.803557 | 0.800522 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.991737                       | 0.979837                       | 0.929275 | 0.899768                      | 0.974795         | 0.969005 | 0.963069 | 0.819207          | 0.958349         | 0.956807         | 0.811861 | 0.989576 | 0.966804 |

|                                | Nb       | Pb        | Zr       | Y        | Sr       | Ce       | Ga       | V        | Zn       | Cu       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.022858 | 0.449199  | 0.023849 | 0.024810 | 0.144227 | 0.061755 | 0.011916 | 0.038189 | 0.017237 | 0.166144 | 0.013453 | 0.057054 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.003232 | 0.414271  | 0.005175 | 0.011629 | 0.178279 | 0.098313 | 0.001833 | 0.017197 | 0.032751 | 0.144378 | 0.012979 | 0.019360 |
| MnO                            | 0.136514 | 0.534047  | 0.113989 | 0.135487 | 0.210276 | 0.188867 | 0.123558 | 0.136360 | 0.105474 | 0.192914 | 0.116140 | 0.167450 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.266336 | 0.798803  | 0.237119 | 0.247583 | 0.314534 | 0.251303 | 0.234002 | 0.244567 | 0.184473 | 0.286148 | 0.204309 | 0.303526 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.001342 | 0.402582  | 0.005576 | 0.008930 | 0.182471 | 0.091843 | 0.004182 | 0.011212 | 0.038989 | 0.145836 | 0.016629 | 0.016314 |
| MgO                            | 0.036615 | 0.520010  | 0.033014 | 0.042618 | 0.100131 | 0.043098 | 0.023664 | 0.060610 | 0.015099 | 0.193060 | 0.031036 | 0.087187 |
| CaO                            | 0.061788 | 0.461616  | 0.077718 | 0.056822 | 0.225915 | 0.075753 | 0.066843 | 0.053881 | 0.082224 | 0.213689 | 0.065336 | 0.088002 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.139684 | 0.319192  | 0.119583 | 0.137160 | 0.153539 | 0.142777 | 0.131593 | 0.154038 | 0.113575 | 0.075765 | 0.148274 | 0.166935 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.042902 | 0.513579  | 0.020332 | 0.049828 | 0.089747 | 0.089418 | 0.023739 | 0.074874 | 0.015811 | 0.138981 | 0.039548 | 0.082149 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.003873 | 0.369449  | 0.005065 | 0.012864 | 0.190625 | 0.111410 | 0.007308 | 0.012280 | 0.045622 | 0.116332 | 0.019331 | 0.012026 |
| Ba                             | 0.182367 | 0.759508  | 0.140340 | 0.170404 | 0.031769 | 0.073207 | 0.148671 | 0.233784 | 0.078980 | 0.307734 | 0.174317 | 0.271790 |
| Rb                             | 0.013697 | 0.469952  | 0.005383 | 0.022735 | 0.124994 | 0.080764 | 0.005831 | 0.039910 | 0.022856 | 0.155107 | 0.024181 | 0.044138 |
| Th                             | 0.031980 | 0.479448  | 0.023391 | 0.031618 | 0.081079 | 0.029519 | 0.018297 | 0.062075 | 0.011391 | 0.177704 | 0.036644 | 0.081155 |
| Nb                             | 0        | 0.401839  | 0.005884 | 0.007309 | 0.191396 | 0.099015 | 0.006184 | 0.010088 | 0.041091 | 0.153933 | 0.021631 | 0.012494 |
| Pb                             | 0.401839 | 0         | 0.400139 | 0.356475 | 0.663625 | 0.486020 | 0.422113 | 0.369884 | 0.523010 | 0.225136 | 0.439069 | 0.343912 |
| Zr                             | 0.005884 | 0.400139  | 0        | 0.011057 | 0.144615 | 0.086031 | 0.004901 | 0.021990 | 0.027463 | 0.123525 | 0.021513 | 0.024894 |
| Y                              | 0.007309 | 0.356475  | 0.011057 | 0        | 0.187116 | 0.076123 | 0.012147 | 0.012901 | 0.039677 | 0.147705 | 0.028166 | 0.018876 |
| Sr                             | 0.191396 | 0.663625  | 0.144615 | 0.187116 | 0        | 0.081217 | 0.151393 | 0.256253 | 0.082542 | 0.246954 | 0.177392 | 0.283106 |
| Ce                             | 0.099015 | 0.486020  | 0.086031 | 0.076123 | 0.081217 | 0        | 0.078019 | 0.124125 | 0.050591 | 0.223241 | 0.096246 | 0.162964 |
| Ga                             | 0.006184 | 0.422113  | 0.004901 | 0.012147 | 0.151393 | 0.078019 | 0        | 0.023910 | 0.023799 | 0.147489 | 0.009959 | 0.030524 |
| V                              | 0.010088 | 0.369884  | 0.021990 | 0.012901 | 0.256253 | 0.124125 | 0.023910 | 0        | 0.070932 | 0.147625 | 0.033857 | 0.008187 |
| Zn                             | 0.041091 | 0.523010  | 0.027463 | 0.039677 | 0.082542 | 0.050591 | 0.023799 | 0.070932 | 0        | 0.174670 | 0.038128 | 0.088121 |
| Cu                             | 0.153933 | 0.225136  | 0.123525 | 0.147705 | 0.246954 | 0.223241 | 0.147489 | 0.147625 | 0.174670 | 0        | 0.160910 | 0.146374 |
| Ni                             | 0.021631 | 0.439069  | 0.021513 | 0.028166 | 0.177392 | 0.096246 | 0.009959 | 0.033857 | 0.038128 | 0.160910 | 0        | 0.046535 |
| Cr                             | 0.012494 | 0.343912  | 0.024894 | 0.018876 | 0.283106 | 0.162964 | 0.030524 | 0.008187 | 0.088121 | 0.146374 | 0.046535 | 0        |
| $\tau_i$                       | 1.894055 | 11.122877 | 1.682546 | 1.850040 | 4.493195 | 2.901619 | 1.711874 | 2.218730 | 1.924507 | 4.211355 | 1.975583 | 2.563072 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.791873 | 0.134844  | 0.891417 | 0.810713 | 0.333805 | 0.516901 | 0.876145 | 0.675995 | 0.779343 | 0.356144 | 0.759194 | 0.585177 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.968535 | 0.568493  | 0.989456 | 0.961571 | 0.790881 | 0.893162 | 0.991321 | 0.915790 | 0.954290 | 0.553116 | 0.985741 | 0.868502 |
| vt                             | 1.499850 |           |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

**Taula 10:** Matriu de variació composicional dels 11 Ic de PB5. A cada columna i (i=1,...,S) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna i; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  (i≠j) i els valors corresponents  $\tau_i$  (j=1,...,i-1,i+1,...,S).



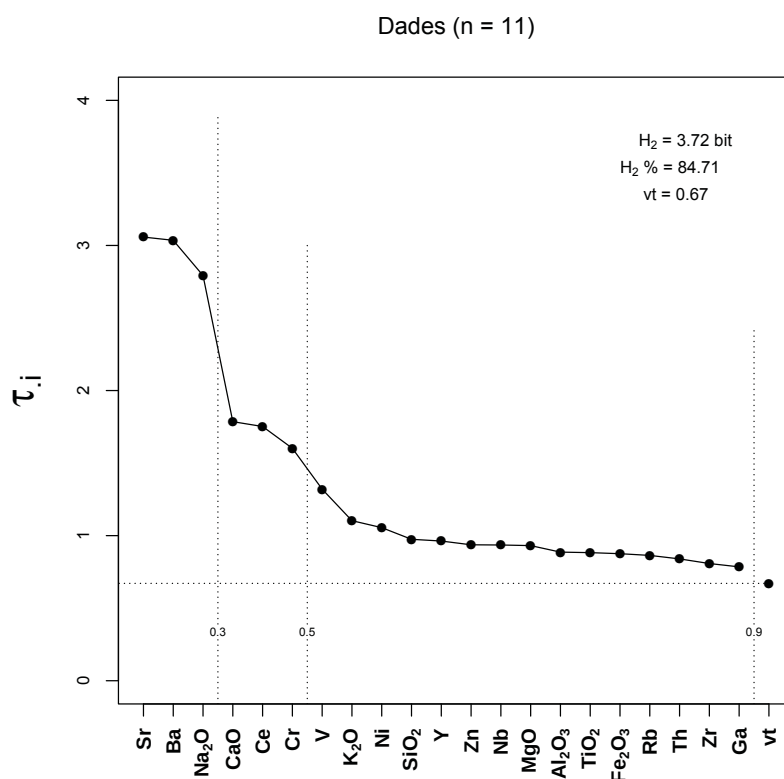
**Figura 68:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 11 Ic de PB5. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Quant al P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com s'ha apuntat diverses vegades, l'alta variabilitat introduïda per aquest component ( $vt/\tau_i = 0.234441$ ,  $\tau_i = 6.397573$ ) (Taula 10 i Fig. 68) pot ser deguda a una contaminació postdeposicional (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a). No obstant, els 11 Ic presenten valors de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> baixos, que oscil·len entre 0.12 % i 0.50 %, resultant difícil atribuir aquesta problemàtica a uns individus concrets.

L'alta variabilitat introduïda pel Cu al conjunt de dades ( $vt/\tau_i = 0.356144$ ,  $\tau_i = 4.211355$ ) (Taula 10 i Fig. 68) pot ser deguda, com s'ha esmentat reiteradament, al fet que és un element que participar fàcilment de processos d'alteració i contaminació postdeposicional. Els Ic EHU071 i EHU097 presenten un valor normalitzat de 20 ppm i 19 ppm, respectivament, mentre que la resta d'individus presenten una mitjana de 10 ppm. Així doncs, es podria atribuir els valors de Cu lleugerament superiors d'aquests dos individus a una contaminació postdeposicional. O bé, sent

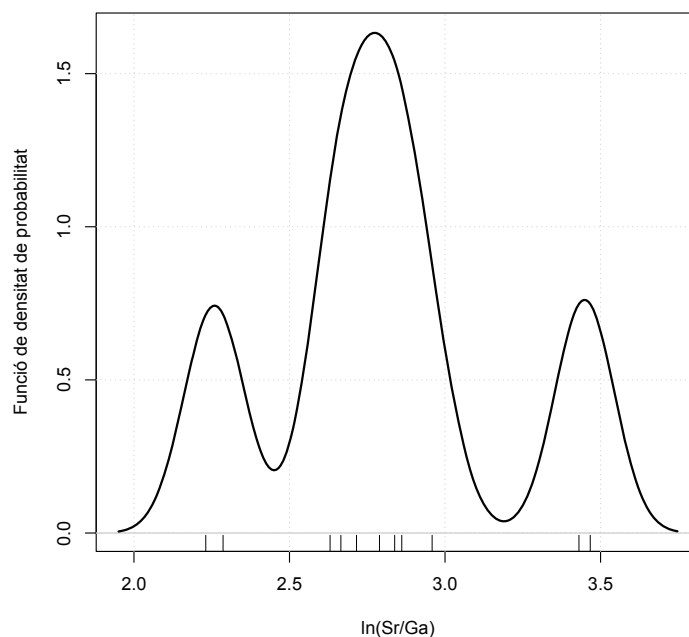
més prudents, com que els valors en cap cas són alts ni extremadament diferents, ho podem atribuir a la pròpia variabilitat natural de l'argila amb què van ser fets aquest vasos ceràmics.

Amb referència al MnO ( $vt/\tau_i = 0.385135$ ,  $\tau_i = 3.894353$ ) (Taula 10 i Fig. 68), 4 individus presenten un valor normalitzat de 0.01 %, mentre que el valor dels 7 individus restants és de 0.02 %. En aquest cas, i possiblement també en el cas del  $P_2O_5$  i del Cu, es tracta d'un problema matemàtic i no d'una diferència real significativa en la composició química d'aquests individus.



**Figura 69:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 11 Ic de PB5.  $vt$  = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible;  $n$  = número d'individus.

Al realitzar una nova MVC, sense tenir en compte aquests elements pertorbadors (Pb,  $P_2O_5$ , Cu i MnO), la  $vt$  disminueix considerablement fins a 0.67 (Fig. 69). En aquest nou gràfic d'uniformitat es pot observar com els components Sr, Ba i  $Na_2O$  ( $vt/\tau_i < 0.3$ ), juntament amb el CaO, Ce i Cr ( $vt/\tau_i < 0.5$ ), són els responsables de la major part d'aquesta variabilitat. En contraposició, el Ga és el que menys vari-



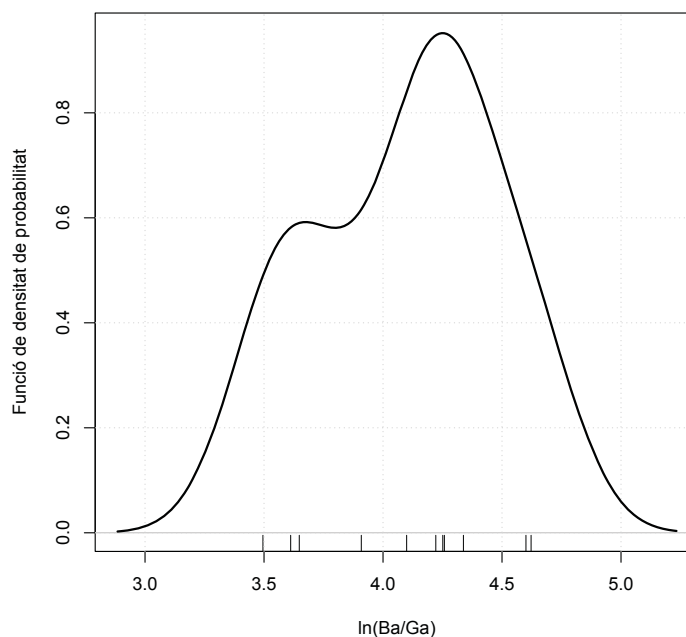
**Figura 70:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(\text{Sr}/\text{Ga})$  dels 11 Ic de PB5.

abilitat introdueix i el que, per tant, serà emprat en la transformació en logaritmes de raons.

En el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{Sr}/\text{Ga})$  (Fig. 70) s'observa una clara distribució trimodal, la qual explica l'alta variabilitat introduïda per aquest component en el conjunt de dades. La primera moda està formada pels Ic EHU101 i EHU102, els quals presenten 244 ppm i 247 ppm de Sr, respectivament, en valors normalitzats. En canvi, els Ic EHU095 i EHU096, que queden agrupats en la tercera moda, presenten uns valors extremadament alts: 876 ppm i 907 ppm, respectivament, en valors normalitzats. Els valors dels individus que configuren la segona moda oscil·len entre 349 ppm i 510 ppm. És destacable el contingut extremadament alt de Sr de la majoria d'aquests individus i més si es té en compte que es tracta de ceràmiques poc calcàries<sup>45</sup> ( $\text{CaO} < 0.9 \%$ ).

Aquests individus presenten també uns valors extremadament alts de Ba, els quals oscil·len entre 864 ppm i 2879 ppm en valors normalitzats. En el gràfic d'es-

<sup>45</sup> En ceràmiques calcàries i altament calcàries, amb una presència elevada d'inclusions no plàstiques de tipus calcari, els elements MgO, Sr i Ba es poden associar al CaO en una part significativa.



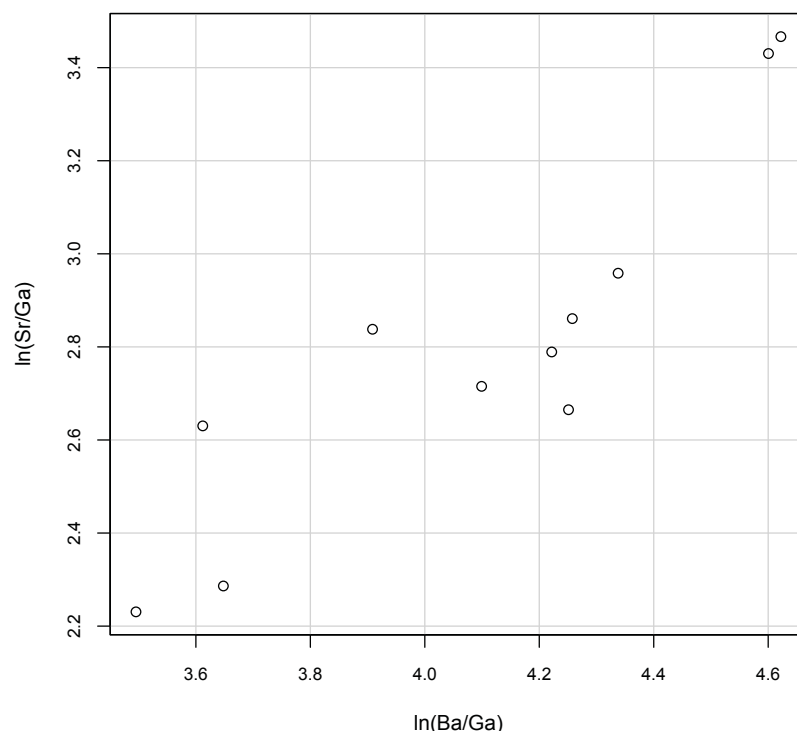
**Figura 71:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(\text{Ba}/\text{Ga})$  dels 11 Ic de PB5.

timació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{Ba}/\text{Ga})$  (Fig. 71) s'observa una distribució unimodal amb una asimetria a l'esquerra de la distribució que presenta valors més baixos, on se situen els Ic EHU067, EHU101 i EHU102. En canvi, una altra vegada, els Ic EHU095 i EHU096 són els que presenten els valors més alts. En el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{Ba}/\text{Ga})$ - $\ln(\text{Sr}/\text{Ga})$  (Fig. 72) s'observa una correlació positiva entre el Sr i el Ba.

Quant al Ce, en el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{Ce}/\text{Ga})$  (Fig. 73) s'observa una distribució unimodal amb una asimetria a l'esquerra de la distribució que presenta valors més baixos. Els 2 Ic que presenten valors més baixos són EHU101 i EHU102, els quals també presenten valors més baixos en Sr i Ba.

Com es veurà en el següent apartat, les diferències i els alts continguts que aquests individus presenten en aquests components poden ser explicades per una major o menor presència de determinades inclusions. Per una banda, la presència d'inclusions de baritina ( $\text{BaSO}_4$ ) i/o de (Ba,K)-feldspats, amb més o menys abundància, explicaria els alts continguts i les diferències en Ba. En el cas del Ce, aquest

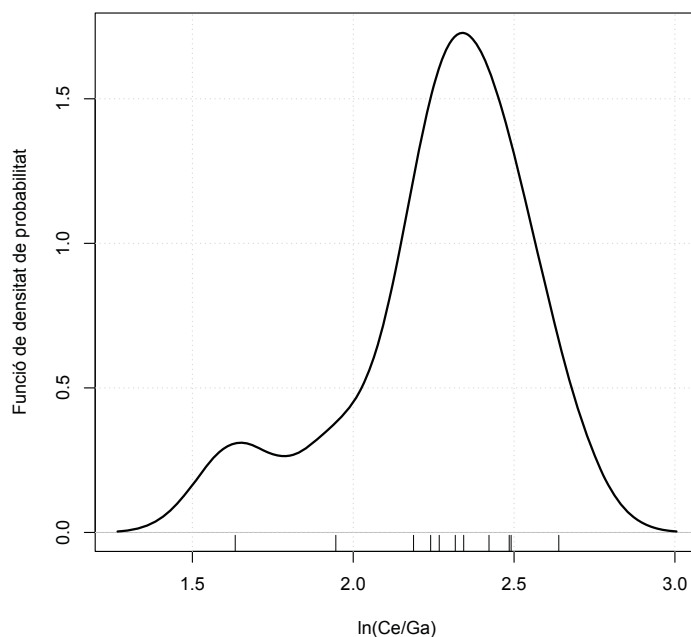




**Figura 72:** Diagrama bivariant del  $\ln(\text{Ba}/\text{Ga})$  a les absisses i del  $\ln(\text{Sr}/\text{Ga})$  a les ordenades dels 11 Ic de PB5.

està relacionat amb la presència d'inclusions de monazita  $((\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}_4)$ . En aquest sentit cal destacar també la correlació positiva que presenten els components Ce i Th, tal com es pot observar en el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{Ce}/\text{Ga})$ - $\ln(\text{Th}/\text{Ga})$  (Fig. 74).

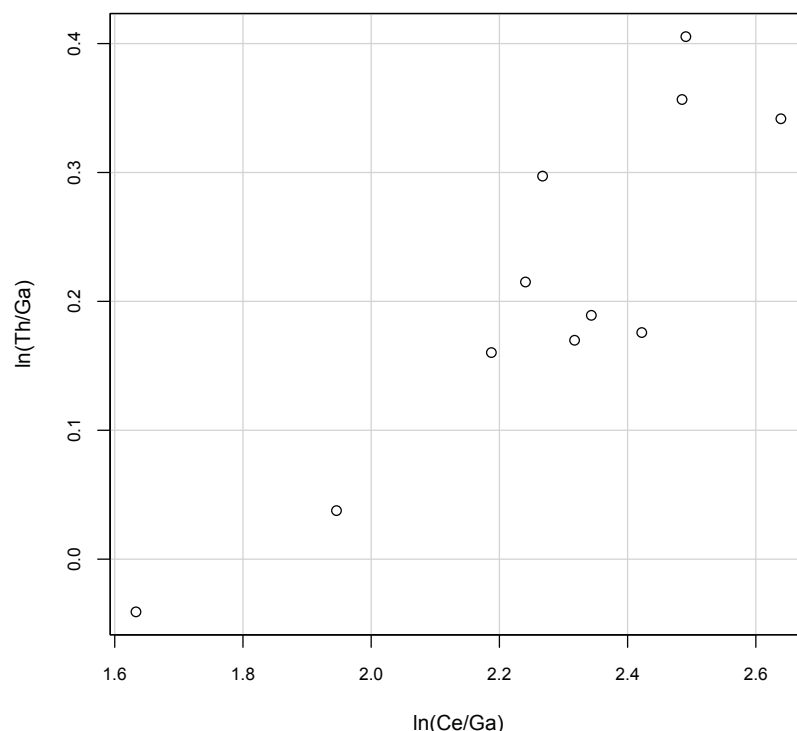
Com s'ha esmentat anteriorment, es tracta de ceràmiques poc calcàries amb uns continguts molt baixos en calci, inferiors a l'1 %. El responsable de l'alta variabilitat introduïda pel CaO al conjunt de dades és l'Ic EHU103, ja que presenta un valor normalitzat de 0.87 %, que representa gairebé el doble de la mitjana del valor de la resta d'individus (0.49 %). En el cas del  $\text{Na}_2\text{O}$  els seus valors oscil·len entre 0.25 % i 0.64 %, en dades normalitzades. Aquestes lleugeres diferències químiques dins d'un conjunt format per pocs individus, i com s'ha esmentat diverses vegades, no s'han considerat significatives a l'hora de definir aquesta URCP, ja que probablement són degudes a la pròpia variabilitat natural de l'argila explotada i/o a un procés poc estandarditzat de manufactura de la pasta ceràmica.



**Figura 73:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(\text{Ce/Ga})$  dels 11 Ic de PB5.

Com a resum del tractament estadístic de les dades químiques es presenta el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Rb, Th, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, utilitzant el Ga com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 75). L'estudi d'aquest dendrograma permet determinar una estructura en tres agrupacions, en funció de les diferències en els valors dels components Ba, Sr i Ce, que s'han esmentat anteriorment. Pel que respecta a la primera agrupació, situada a l'esquerra del dendrograma i anomenada PB5-b, els 2 individus que la configuren (EHU095 i EHU96) presenten una indiscutible similitud química entre si, però, es fusionen amb la resta d'individus (PB5-a) a una distància ultramètrica elevada degut als seus alts continguts en Ba i Sr. Contràriament, els Ic EHU101 i EHU102, que conformen la segona agrupació, presenten valors més baixos en Ba i Sr, així com en Ce.

Una de les possibilitats plantejades és que es tracti de dues produccions diferents (Taula 11) segons el tipus de vas ceràmic: per una banda, les ceràmiques de cuina,

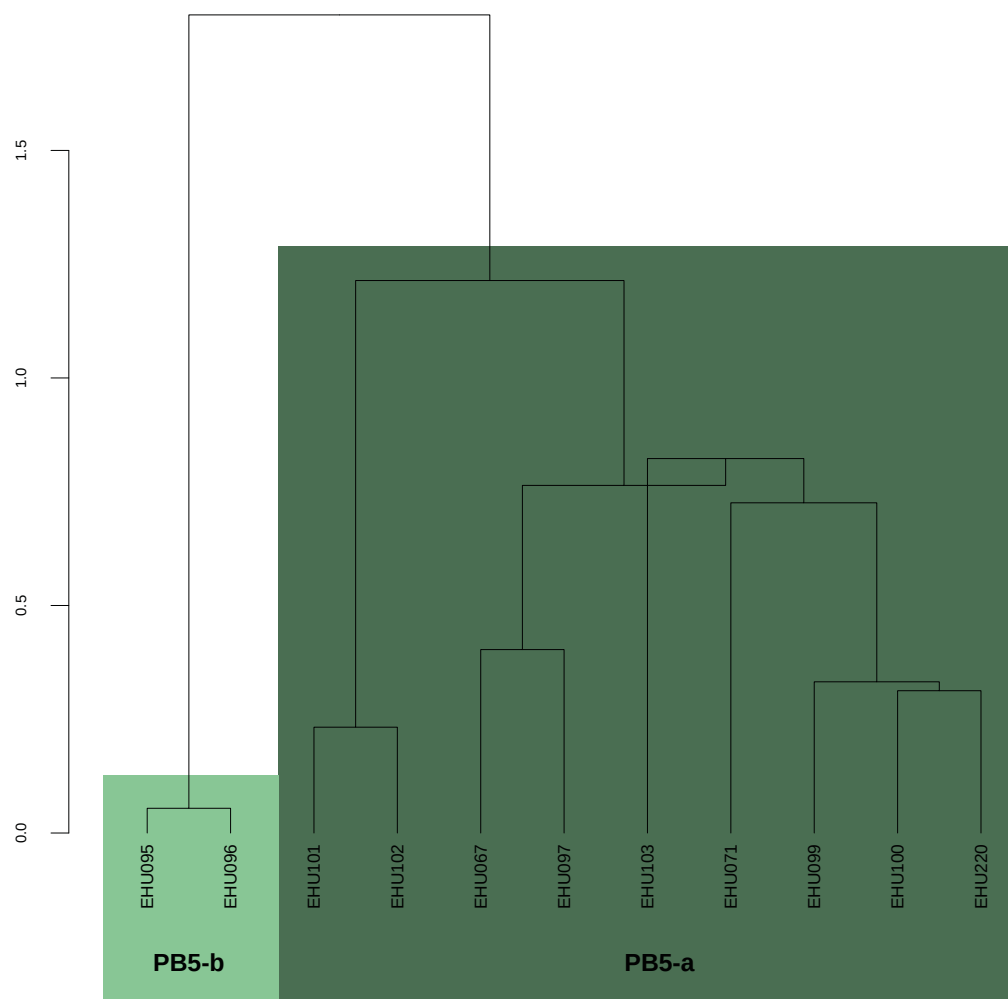


**Figura 74:** Diagrama bivariant del  $\ln(\text{Ce}/\text{Ga})$  a les abscisses i del  $\ln(\text{Th}/\text{Ga})$  a les ordenades dels 11 Ic de PB5.

bàsicament olles (PB5-a); i per l'altra, els vasos d'emmagatzematge i/o transport, és a dir, les tenalles (PB5-b).

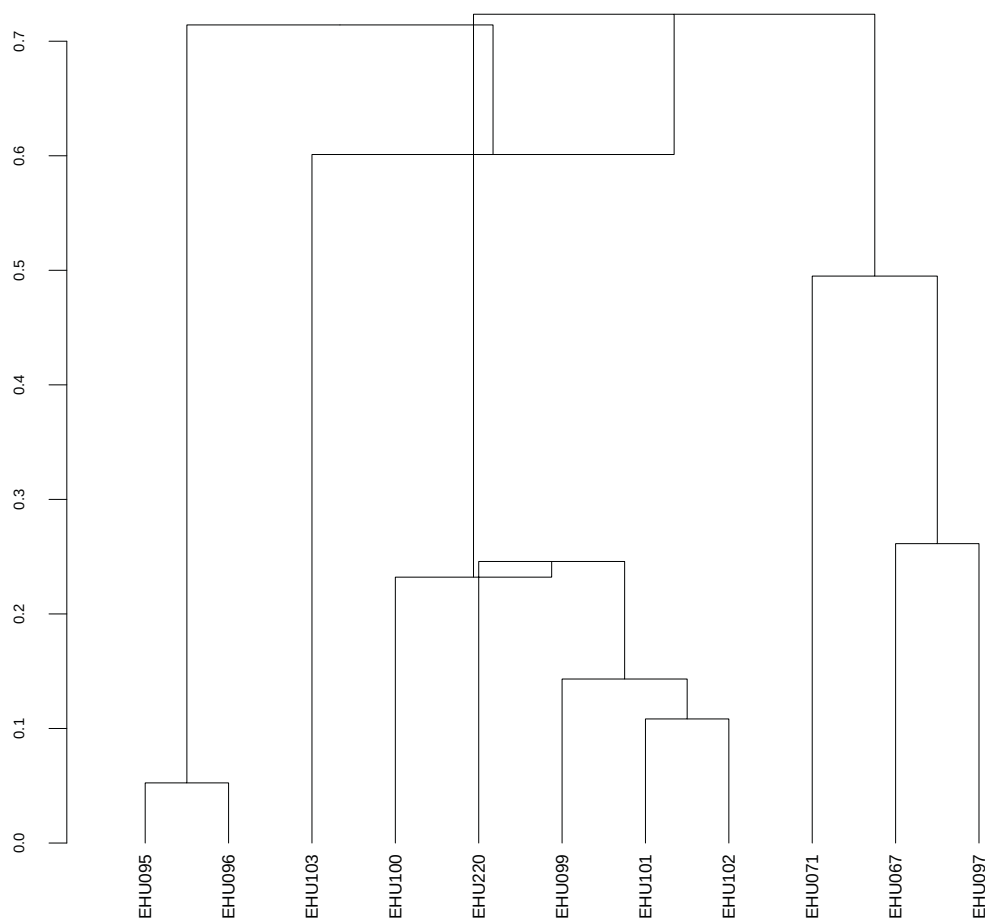
En el dendrograma resultant de l'AA sobre la mateixa subcomposició que l'anterior però sense tenir en compte aquests tres components (Fig. 76) es pot observar com tots els individus es fusionen entre ells a una distància ultramètrica d'aproximadament 0.7, acceptable per a una agrupació monogènica.

Abans de concloure aquest apartat és convenient comentar el cas de l'Ic EHU098. Quant a la seva tipologia, es tracta possiblement d'una olla o d'algun altre tipus de ceràmica de cuina sense vidrar. Procedeix del jaciment anteriorment citat de Gerrickaitz (Biscaia), d'una UE datada d'entre la segona meitat del s. XVI i la primera meitat del s. XVII. A nivell de contextualització arqueològica, per tant, s'integra perfectament a l'agrupació PB5. A nivell químic presenta trets molt similars als d'individus de PB5, especialment quant als continguts de Ba, Ce i Sr: aspecte que diferencia aquesta producció ceràmica de la resta de produccions analitzades en la



**Figura 75:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 11 Ic de PB5, emprant la distància euclidiana al quadrat i procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Rb, Th, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el Ga com a divisor.

present Tesi Doctoral. No obstant, aquest individu presenta uns valors lleugerament superiors de  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$ , però ha estat exclòs d'aquesta URCP sobretot perquè presenta uns valors més alts de Ni i Cr (Taula 11). Tot i aquestes diferències químiques, s'ha conclòs que la matèria primera utilitzada per a la seva manufactura ha de provenir d'un context geològic similar i, consegüentment, aquest individu ha de ser inscrit dins de la mateixa problemàtica arqueològica.



**Figura 76:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 11 Ic de PB5, emprant la distància euclidiana al quadrat i procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Rb, Th, Nb, Zr, Y, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el Ga com a divisor.

### 6.8.2 Caracterització mineralògica i microestructural

L'estudi dels difractogrames, obtinguts per DRX, dels 11 Ic del grup PB5 ha permès identificar quatre fàbriques diferents per a PB5-a, segons les fases cristal·lines observades, i dues per a PB5-b. A més a més, s'han realitzat observacions per MER de seccions polides dels 11 individus i de fractures fresques dels Ic EHU067, EHU071, EHU096, EHU097 i EHU103.

La primera fàbrica (F-I) està formada pels Ic EHU067, EHU099, EHU100 i EHU103. Els seus difractogrames (Fig. 77, a) mostren quars, fil·losilicats i feldspats alcalins com a fases principals. S'observen també pics molt petits d'hematites, que

|                                        | PB5      |      | PB5-a   |      | PB5-b   |      | EHU098 |
|----------------------------------------|----------|------|---------|------|---------|------|--------|
|                                        | (n = 11) |      | (n = 9) |      | (n = 2) |      |        |
|                                        | x        | s    | x       | s    | x       | s    |        |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 4.47     | 0.64 | 4.31    | 0.6  | 5.18    | 0.08 | 4.71   |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 20.52    | 0.77 | 20.44   | 0.83 | 20.89   | 0.16 | 20.24  |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.02     | 0.01 | 0.02    | 0.01 | 0.02    | 0    | 0.02   |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 0.32     | 0.13 | 0.3     | 0.14 | 0.41    | 0.04 | 0.5    |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 1.20     | 0.06 | 1.21    | 0.06 | 1.16    | 0.02 | 1.05   |
| <b>MgO</b> (%)                         | 0.89     | 0.17 | 0.84    | 0.15 | 1.11    | 0.01 | 1.24   |
| <b>CaO</b> (%)                         | 0.52     | 0.15 | 0.53    | 0.16 | 0.48    | 0.03 | 1.18   |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.40     | 0.14 | 0.37    | 0.14 | 0.51    | 0.03 | 0.62   |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 2.63     | 0.50 | 2.43    | 0.24 | 3.54    | 0.15 | 2.67   |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 68.68    | 1.71 | 69.23   | 1.33 | 66.2    | 0.23 | 67.45  |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 1709     | 699  | 1455    | 461  | 2850    | 40   | 1224   |
| <b>Rb</b> (ppm)                        | 127      | 14   | 123     | 12   | 144     | 1    | 115    |
| <b>Th</b> (ppm)                        | 33       | 6    | 31      | 5    | 41      | 1    | 23     |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 26       | 1    | 26      | 1    | 25      | 1    | 24     |
| <b>Pb</b> (ppm)                        | 129      | 80   | 142     | 84   | 70      | 8    | 87     |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 395      | 24   | 390     | 23   | 417     | 15   | 362    |
| <b>Y</b> (ppm)                         | 32       | 3    | 32      | 4    | 30      | 1    | 45     |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 474      | 221  | 381     | 87   | 891     | 22   | 433    |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 265      | 76   | 249     | 74   | 341     | 2    | 305    |
| <b>Ga</b> (ppm)                        | 26       | 2    | 26      | 1    | 28      | 0    | 26     |
| <b>V</b> (ppm)                         | 132      | 15   | 138     | 11   | 109     | 8    | 139    |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 70       | 14   | 65      | 8    | 95      | 7    | 75     |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 12       | 4    | 12      | 5    | 13      | 1    | 14     |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 17       | 2    | 17      | 2    | 19      | 1    | 35     |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 82       | 10   | 86      | 5    | 65      | 2    | 171    |

**Taula 11:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels Ic de PB5 (PB5-a i PB5-b) i valors normalitzats de l'Ic EHU098. n: nombre d'individus; ppm: parts per milió.

ha estat considerada primària. Els Ic EHU100 i EHU103 podrien presentar també plagiòclasis, però aquesta fase mineral és dubtosa. A partir de la presència dels tres pics més importants dels fil·losilcats, juntament amb l'absència de fases de cocció, s'ha estimat una temperatura de cocció equivalent (TCE) inferior a 800-850 °C. L'observació per MER de la matriu de l'Ic EHU067 (Fig. 79, a) ha permès confirmar aquesta TCE, ja que no presenta cap indicati de vitrificació.

Cal destacar que en el cas de l'Ic EHU103 s'observa clarament el pic de 10 Å dels fil·losilcats, que en argiles il·lítiques acostuma a desaparèixer a 900 °C, mentre que altres dos pics principals s'han reduït considerablement, tot i que normalment desapareixen al voltant de 950-1000 °C. La TCE l'Ic EHU103, doncs, podria ser superior a la de la resta d'individu de la F-I. Aquesta difracció inhabitual dels

fil·losilicats potser podria ser deguda a l'ús d'una argila no il·lítica o a la barreja d'aquesta amb un altre tipus d'argila (hipòtesi que es plantejarà a continuació) o bé podria ser que a 10 Å hi difractés la biotita (s'han observat importants quantitats inclusions d'aquest mineral per MO). L'observació per MER de la matriu d'aquest individu (Fig. 38, e i f) ha permès confirmar que TCE és superior, al voltant al voltant de 950-1000 °C, ja que s'observa una vitrificació continuada de la matriu. Per tant, correspondria a una fàbrica diferent. Cal assenyalar que per MO s'ha observat una matriu òpticament inactiva, que correspondria a una cocció a alta temperatura.

La F-II està formada pels Ic EHU071 i EHU101. A diferència de la fàbrica anterior aquests individus no presenten hematites, mentre que la resta de fases minerals es mantenen (Fig. 77, b). La TCE estimada per a aquests individus seria també inferior a 800-850 °C. L'observació per MER de la matriu de l'Ic EHU071 (Fig. 79, b) ha permès confirmar aquesta TCE, ja que no presenta cap indicati de vitrificació.

La F-III està formada pels Ic EHU102 i EHU220. Els seus difractogrames (Fig. 77, c) mostren com els fil·losilicats s'han pràcticament descompost del tot, així com una formació molt incipient de mul·lita. Cal destacar que en l'Ic EHU220 s'observa la descomposició de tots els pics dels fil·losilicats excepte del pic de 10 Å, que com s'ha esmentat anteriorment no és un fet habitual. Per a aquests individus s'estima una TCE entorn a 900-950/1000 °C. Possiblement, però, en el cas de l'Ic EHU220, igual que passa amb l'Ic EHU103, la seva temperatura sigui lleugerament superior. Cal assenyalar que per MO s'ha observat una matriu òpticament inactiva, que correspondria a una cocció a alta temperatura.

A diferència de la fàbrica anterior, en el difractograma de l'Ic EHU097 (Fig. 77, d), únic representant de la F-IV, s'observa la descomposició completa dels fil·losilicats i la presència clara de plagiòclasis. El desenvolupament de la mul·lita segueix sent molt inicial. L'absència de fil·losilicats i la presència de mul·lita, com a fase de cocció, permet estimar una TCE superior a 950/1000 °C. La matriu d'aquest individu mostra un estadi de vitrificació continuada (Fig. ??, c), el qual corrobora, però a la baixa, l'alta temperatura estimada per DRX (possiblement al voltant de

950/1000 °C).

Quant als individus de PB5-b, aquests presenten com a característica principal una important quantitat de feldspats alcalins (Fig. 78, a i b), que els diferencien clarament dels individus de PB5-a, però també de la resta d'individus analitzats. En aquest sentit cal destacar que el pic de 3.2 Å és molt elevat, així com el fet que aquest mineral difracti a 6.5 Å. A més a més, s'observa una descomposició important dels fil·losilcats. Però, igual que en el cas dels Ic EHU103 i EHU220, el pic de 10 Å és el pic més intens. Aquests individus presenten també quars, hematites i, en el cas de l'Ic EHU095, plagiòclasis (Fig. 78, a i b). La TCE estimada per a aquests individus estaria en el rang 900-950/1000°C. La matriu d'aquest individu mostra un estadi de vitrificació continuada-avançada (Fig. ??, d), que corrobora però lleugerament a l'alça la TCE estimada per DRX.

Mitjançant l'observació i la microanàlisi per MER de seccions polides i, en menor mesura, de fractures fresques d'aquests individus s'ha observat la presència d'importantes quantitats de fragments de granit de feldspat alcalí. Aquest granit està format majoritàriament per quars, feldspat potàssic ric en bari (Fig. 80) i mica (biotita i/o moscovita) i, en menor mesura, ilmenita (Fig. 81), monazita (Fig. 82) i plagiòclasi (Fig. 80, b). En la matriu d'aquests individus es poden observar tant fragments d'aquesta roca com inclusions monocristal·lines producte de la seva descomposició. També s'observa una important alteració d'aquest granit, sobretot visible en els feldspats i la ilmenita. Cal assenyalar que aquesta alteració també ha estat observada per MO, en aquest cas, sent especialment visible en les miques i en els feldspats.

Cal precisar, en primer lloc, que el feldspat potàssic ric en bari ((Ba,K)-feldspats) probablement és hialofana ((K,Ba)[Al(Si,Al)Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]); en segon lloc, que la ilmenita conté una apreciable quantitat de manganès ((Fe,Mn,Ti)O<sub>3</sub>); en tercer lloc, que la monazita ((Ce,La,Nd,Th)PO<sub>4</sub>) és un fosfat que pertany al grup de terres rares lleugeres (LREE) i que, en aquest cas, es troba com a mineral accessori en la roca ígnea granítica; i, finalment, que les grans inclusions allargades de miques probablement són biotites.

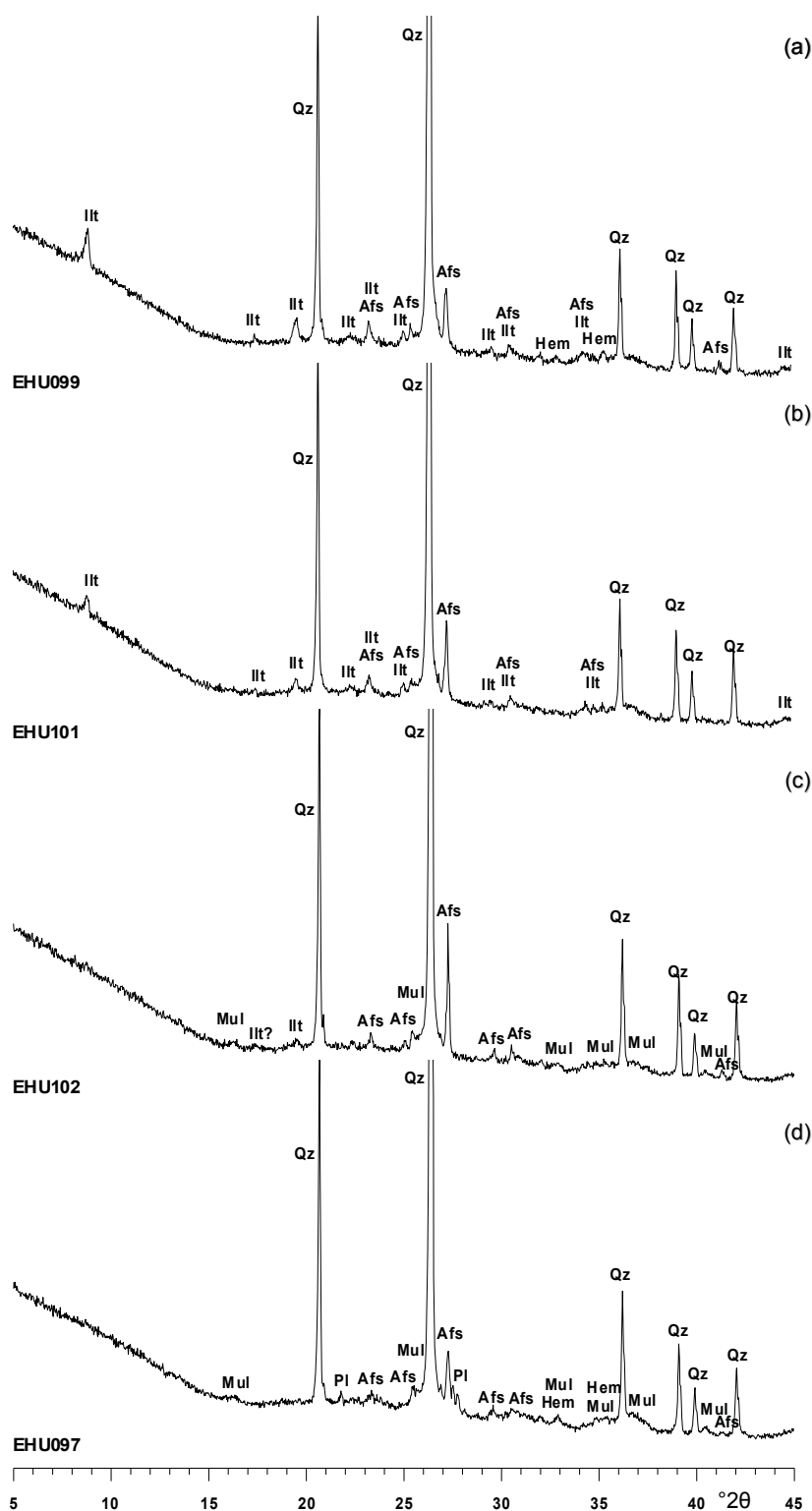
A més a més, en alguns individus també s'ha pogut observar la presència d'inclusions de baritina (BaSO<sub>4</sub>), amb una important concentració en el cas de l'Ic EHU067



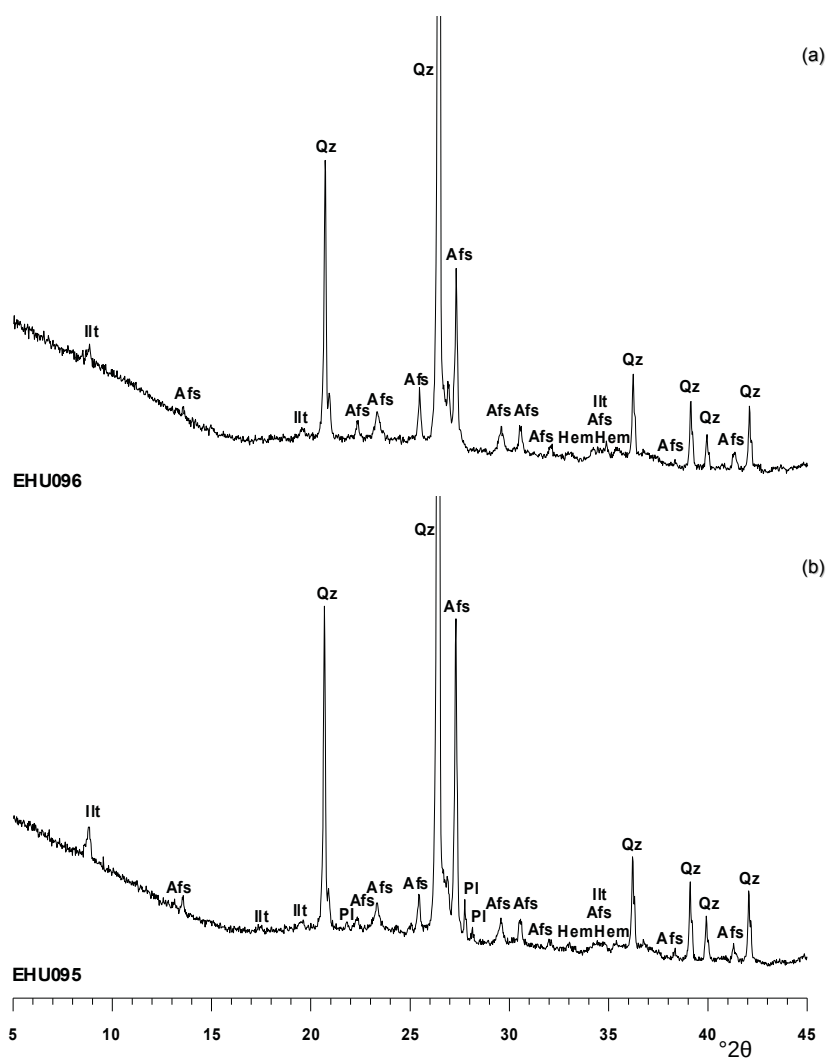
(Fig. 83), i de zircó ( $\text{ZrSiO}_4$ ), el qual habitualment apareix associat a la monazita (Fig. 84).

D'altra banda, també s'observen amb molt freqüència nòduls argilosos (*clay pellets*) amb un important contingut de ferro (Fig. 85). A l'interior d'aquests nòduls s'aprecien només quarsos monocristal·lins, és a dir, es tracta d'inclusions argiloses que no presenten la mateixa composició mineral que la resta de la pasta. A més, al seu voltant sempre s'aprecia un buit, com a resultat d'una major contracció durant la cocció. Conseqüentment, aquests nòduls argilosos, que també han estat observats per MO, són l'evidència de la barreja de dues argiles per a la manufactura de la pasta ceràmica. Per una banda, s'empraria una argila producte de la descomposició del granit i, per altra banda, una argila ferruginosa (vermella) rica en quars.

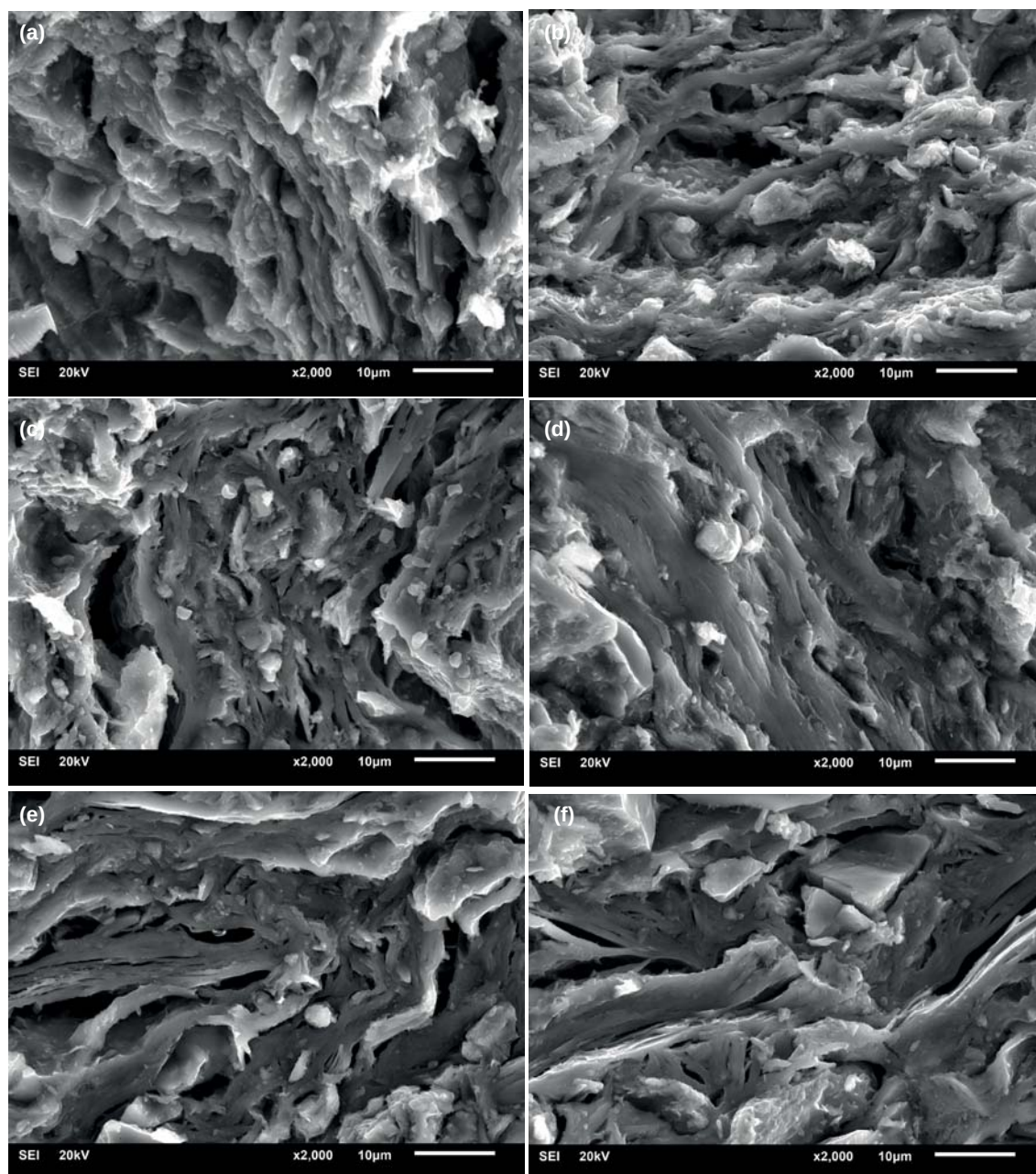
Com s'ha esmentat anteriorment, la major o menor presència de determinades inclusions en la matriu ceràmica explicarien les diferències químiques que presenten aquests individus respecte alguns dels seus components (Taula 11). Per una banda, la presència d'inclusions de baritina i/o de (Ba,K)-feldspats, amb més o menys abundància, explicaria els alts continguts i les diferències en Ba. En el cas del Ce, aquest estaria relacionat amb la monazita. En canvi, les acusades diferències entre els continguts de Sr de PB5-a i PB5-b resulten difícils d'explicar. En aquest sentit, però, en l'Ic EHU063 s'ha observat un possible nòdul argilós, compost per Sr, Ba i Ce, entre altres elements (Fig. 86).



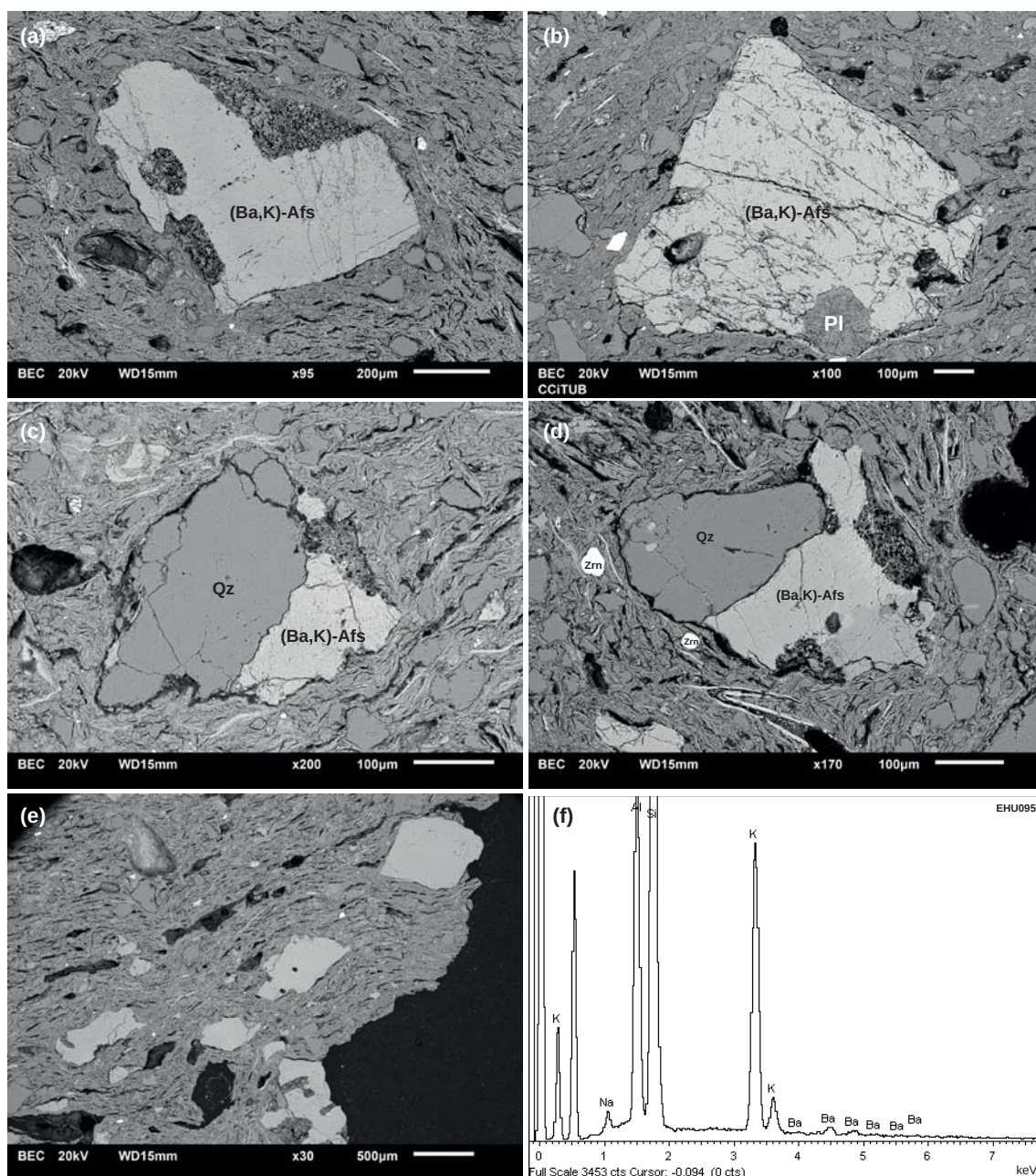
**Figura 77:** PB5-a. a) Difractograma de l'Ic EHU099 representant de la F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU101 representant de la F-II. c) Difractograma de l'Ic EHU102 representant de la F-III. d) Difractograma de l'Ic EHU097 representant de la F-IV. Afs: feldspat alcalí; Hem: hematites; Ilt: il·lita-moscovita; Mul: mul·lita; Pl: plagiòclasis; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



**Figura 78:** PB5-b. a) Difractograma de l'Ic EHU096 de la F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU095 de la F-II. Afs: feldspat alcalí; Hem: hematites; Ilt: il·lita-moscovita; Pl: plagiòclasis; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

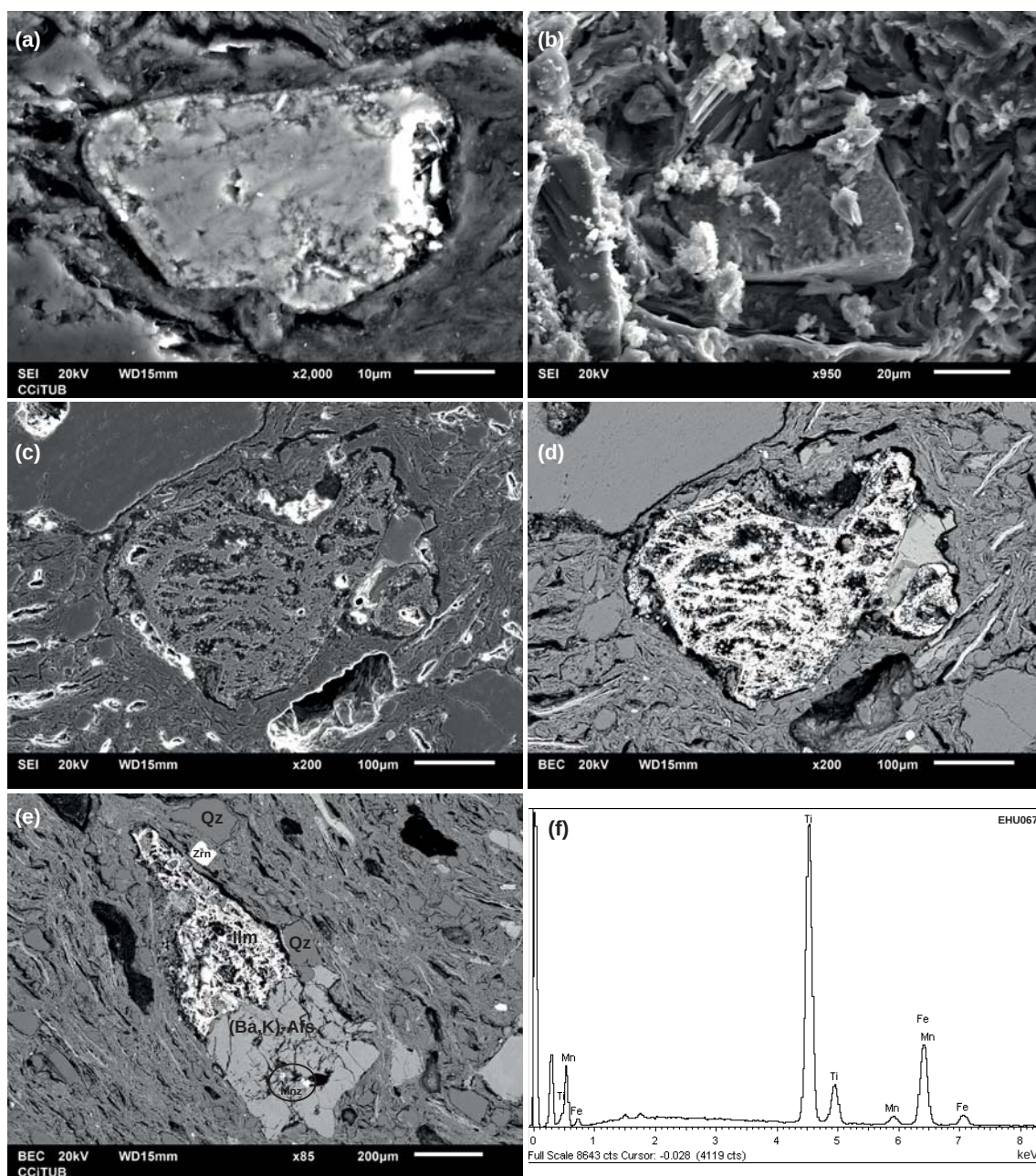


**Figura 79:** PB5. Microfotografies per MER a 2000X. a) Matriu de l'Ic EHU067, de la F-I de PB5-a, sense indicis de vitrificació. b) Matriu de l'Ic EHU071, de la F-II de PB5-a, sense indicis de vitrificació. c) Matriu de l'Ic EHU097, de la F-IV de PB5-a, mostrant un estadi de vitrificació continuada. d) Matriu de l'Ic EHU096, de la F-I de PB5-b, mostrant un estadi de vitrificació continuada-avançada. e) Matriu de l'Ic EHU103, de la F-I de PB5-a, mostrant un estadi de vitrificació continuada.

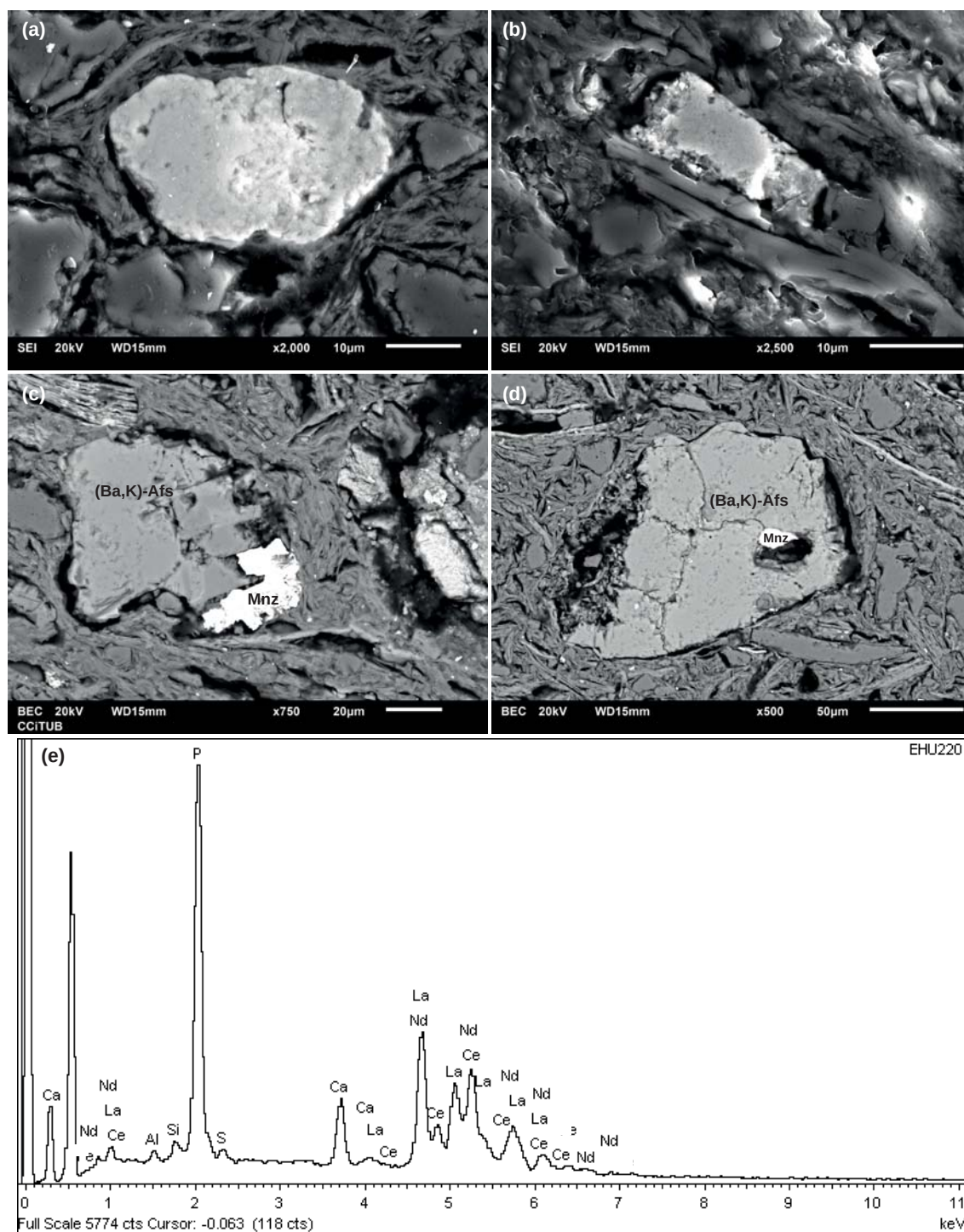


**Figura 80:** PB5. Microfotografies i microanàlisi per MER d'inclusions de (Ba,K)-feldspat. a) Inclusió de (Ba,K)-feldspat alterat de l'Ic EHU100. b) Fragment de roca amb (Ba,K)-feldspat i plagiòclasi de l'Ic EHU067. c) Fragment de roca amb quars i (Ba,K)-feldspat de l'Ic EHU095. d) Fragment de roca amb quars i (Ba,K)-feldspat i inclusions de zircó de l'Ic EHU200. e) Inclusions de (Ba,K)-feldspat (en gris clar) de l'Ic EHU095. f) Microanàlisi d'una inclusió de (Ba,K)-feldspat. (Ba,K)-Afs: feldspat potàssic ric en bari; Pl: plagiòclasi; Qz: quars; Zrn: zircó. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



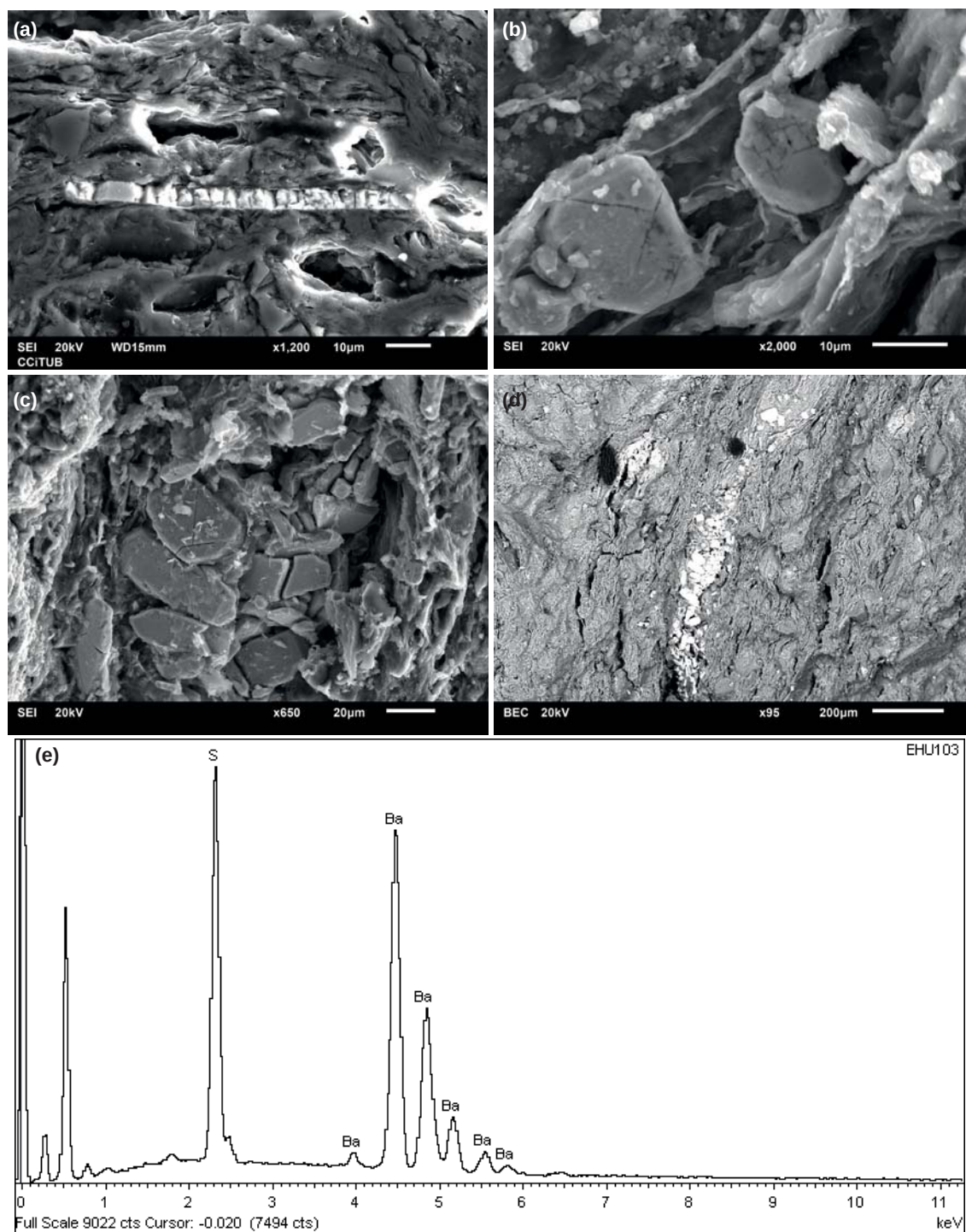


**Figura 81:** PB5. Microfotografies i microanàlisi per MER d'inclusions d'ilmenita. a) Inclusió d'ilmenita alterada l'Ic EHU067. b) Inclusió d'ilmenita l'Ic EHU103. c) Inclusió d'ilmenita alterada l'Ic EHU220. d) Inclusió d'ilmenita alterada l'Ic EHU220. e) Fragment de roca amb ilmenita, (Ba,K)-feldspat, quars i monazita i inclusió de zircó de l'Ic EHU103. f) Microanàlisi d'una inclusió d'ilmenita. (Ba,K)-Afs: feldspat potàssic ric en bari; Ilm: ilmenita; Mnz: Monazita; Qz: quars; Zrn: zircó. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



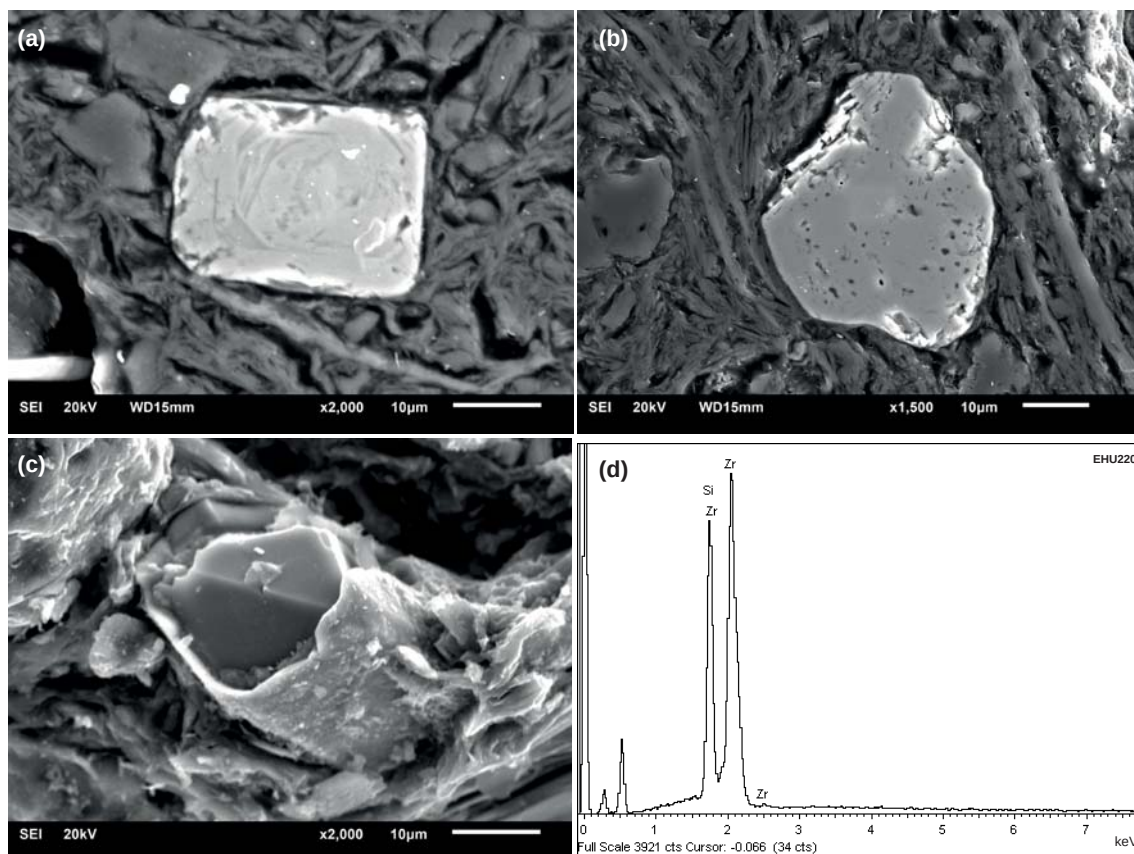
**Figura 82:** PB5. Microfotografies i microanàlisi per MER d'inclusions de monazita. a) Inclusió de monazita de l'Ic EHU071. b) Inclusió de monazita de l'Ic EHU220. c) Fragment de roca amb (Ba,K)-feldspat i monazita de l'EHU103. d) Fragment de roca amb (Ba,K)-feldspat i monazita de l'EHU220. e) Microanàlisi d'una inclusió de monazita. (Ba,K)-Afs: feldspat potàssic ric en bari; Mnz: Monazita. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



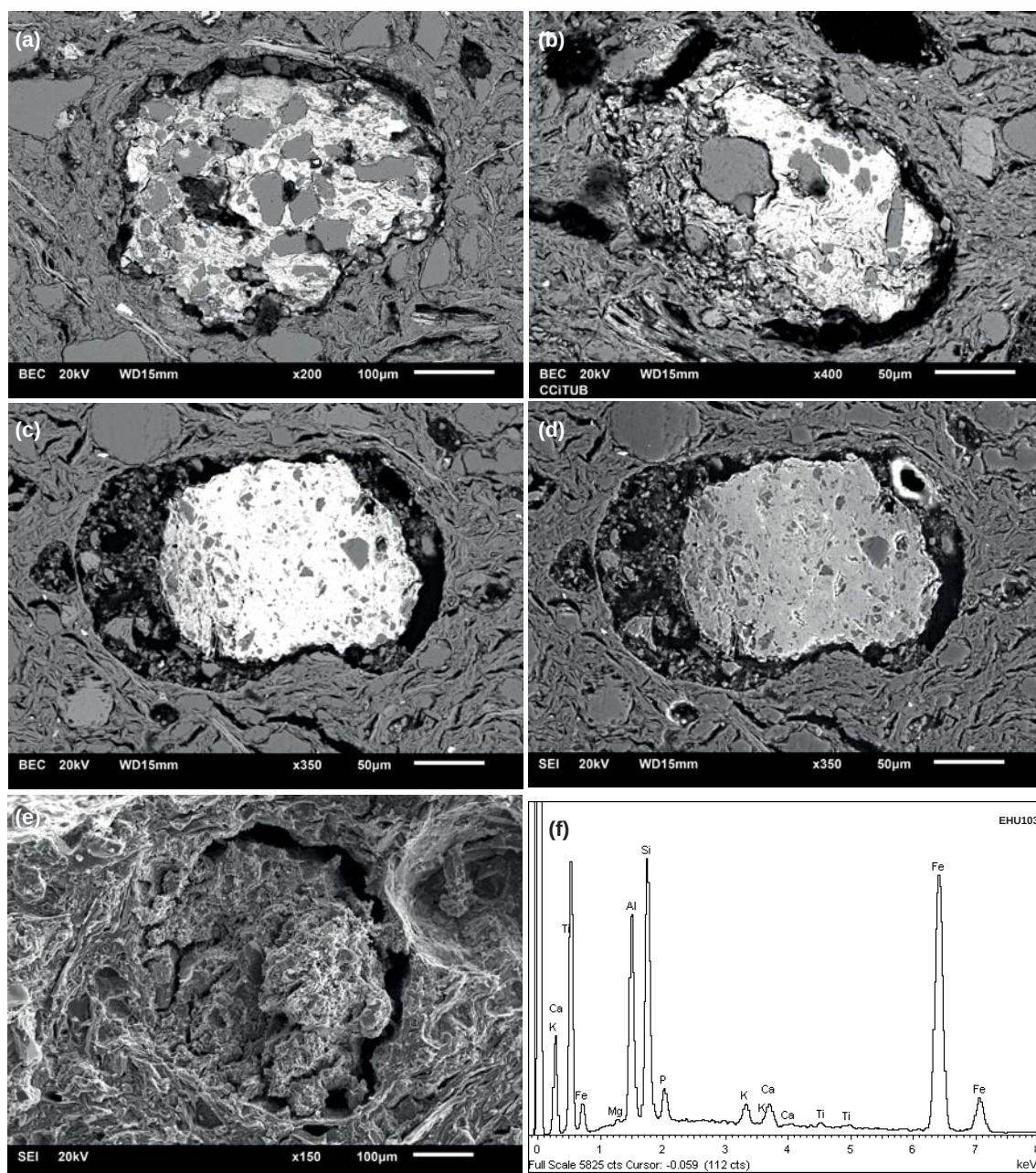


**Figura 83:** PB5. Microfotografies i microanàlisi per MER d'inclusions de baritina. a) Inclusió tabular de baritina de l'Ic EHU103. b) Inclusions de baritina de l'Ic EHU067. c) Inclusions de baritina de l'Ic EHU067. d) Franja brillant d'inclusions de baritina. e) Microanàlisi d'una inclusió de monazita.

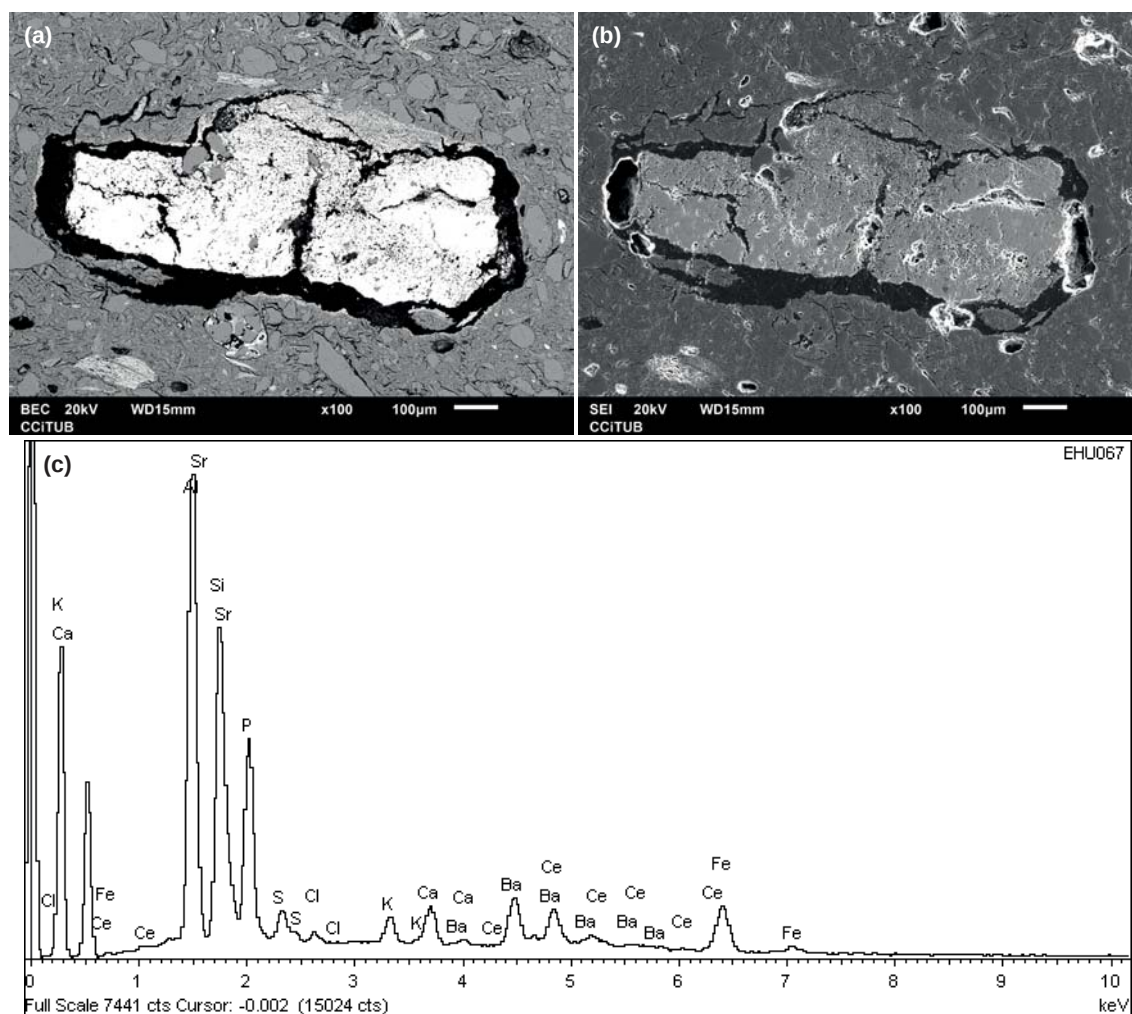




**Figura 84:** PB5. Microfotografies i microanàlisi per MER d'inclusions de zircó. a) Inclusió de zircó de l'Ic EHU071. b) Inclusió de zircó de l'Ic EHU096. c) Inclusió de zircó de l'Ic EHU071. d) Microanàlisi d'una inclusió de zircó.



**Figura 85:** PB5. Microfotografies i microanàlisi per MER de nòduls argilosos (*clay pellets*). a) Nòdul argilós amb abundants quarsos a l'interior de l'Ic EHU220. b) Nòdul argilós amb abundants quarsos a l'interior de l'Ic EHU220. c) Nòdul argilós amb quarsos a l'interior de l'Ic EHU071. d) Nòdul argilós amb quarsos a l'interior de l'Ic EHU071 e) Microanàlisi de la matriu d'un nòdul argilós.



**Figura 86:** PB5. Microfotografies i microanàlisi per MER de nòduls argilosos. a) Nòdul argilós de l'Ic EHU067. b) Nòdul argilós de l'Ic EHU067. c) Microanàlisi de la matriu d'un nòdul argilós.

### 6.8.3 Conclusions

Com s'acaba d'esmentar, la presència més o menys abundant de determinades inclusions de la pròpia roca argilosa resulta determinant a l'hora d'explicar la variabilitat química present dins d'aquesta producció d'època moderna (ss. XVI-XVII). Resulta, doncs, difícil precisar si es tracta d'una única producció o bé, per exemple, si tenim en compte les característiques d'aquests vasos ceràmics (formes i decoracions), dues produccions diferents, però manufacturades amb argiles provinents d'entorns geològics molt similars. Per una banda, una producció de vasos de cuina, principalment olles no vidrades decorades amb un cordó, aplicat verticalment a l'exterior de la peça, amb una decoració reticular de rombes impresa amb rodeta. Per altra banda,

una producció d'envasos ceràmics destinats a l'emmagatzematge i/o transport de productes líquids o sòlids: tenalles decorades amb un cordó digitat horitzontal i un aplic vertical, juntament amb motius geomètrics impresos a la zona superior de la nansa i a la vora.

Per a la manufactura d'aquestes ceràmiques es van emprar dues argiles: una provinent de la descomposició d'una roca ígnia, concretament d'un granit de feldspat alcalí, i una argila vermella (ferruginosa). El granit de feldspat alcalí, juntament amb la presència molt abundant de terres rares (monazita) descarta el seu origen local, és a dir, són ceràmiques importades.

Tenint en compte la bibliografia existent al respecte, és molt possible que provinquin de la província de Zamora. Estudis etnogràfics i de fonts documentals (Martínez Glera, 1994; Ibabe Ortiz, 1995; Moratinos García i Villanueva Zubizarreta, 2006) parlen de l'arribada al País Basc de productes ceràmics de diversos tallers de l'àrea de Zamora. Les localitats de Muelas del Pan i Pereruela de Sayago, durant l'època baixmedieval i, sobretot, moderna, són importants centres productors de ceràmica, amb un extraordinari volum de producció. Les primeres mencions escrites sobre l'activitat de terrisseria a Pereruela són dels anys 1410 i 1429 i fan referència a l'extracció de l'argila. En el cas de Muelas del Pan, un document de l'any 1547 fan referència a un taller encarregat de produir gibrells (banys de ceràmica) per la reina Juana I de Castella (Juana la Loca), mentre que un altre del 1553 cita a un oller de Valladolid que compra una gran quantitat de vasos ceràmics (olles, gerres, tenalles, etc.) a dos ollers d'aquesta localitat Moratinos García i Villanueva Zubizarreta (2006, p. 18-19 i 40).

Per a la manufactura d'aquestes ceràmiques s'emprava una barreja de dues argiles, una blanca i una vermella, extretes d'affloraments de la mateixa localitat. El caolí (argila blanca) proporciona al vas ceràmic les propietats refractàries adequades per aquest tipus de ceràmica, mentre que la vermella és la responsable de la plasticitat necessària per poder modelar les peces. En el cas de Muelas del Pan, l'argila blanca (extreta de les *tierras yermas* que proliferen per tot municipi) era barrejada amb la vermella o *colorada* (extreta de terrenys particulars propers), en la proporció de tres parts de blanca per una de vermella. Igualment, a Pereruela, es barrejava

una argila vermella (*Barro Colorao* de pagament) amb una argila blanca (de les *Barreras*) rica en miques i quarsos, que li confereixen a la peça ceràmica un acabat molt característic. Geològicament parlant, la localitat de Muelas del Pan presenta dos tipus de relleus preferents: un granític a l'oest (*Los Arribanzos del Elsa*) i un altre a l'est de terres vermelloses producte de la descomposició de les pissarres, les anomenades terres *de pan llevar* Moratinos García i Villanueva Zubizarreta (2006, p. 18). Quant a Pereruela, el terme municipal també es pot dividir en dues parts ben diferenciades: una al sud i a l'est, on predominen les terres argiloses vermelles d'al·luvions terciaris, i una al nord i a l'oest, vorejada pel Duero i els afluent, on l'erosió ha fet desaparèixer aquestes capes d'al·luvió, descobrint afloraments de roques granítiques en fase de descomposició, que contenen dipòsits d'argila amb abundants intrusions de miques i quarsos. Com s'ha esmentat anteriorment, els individus de PB5 van ser manufacturats amb una barreja d'una argila producte de la descomposició d'un granit amb una argila vermella. Per tant, les matèries primeres emprades provindrien d'un entorn geològic compatible amb aquest que s'acaba d'exposar.

Per a la preparació de la pasta, a part de la barreja d'argiles, només es realitzava una neteja superficial de les impureses més grans. Cal destacar que aquest tipus de pasta, amb una gran resistència al xoc tèrmic, va ser utilitzada, com a mínim, des de finals de l'edat medieval fins a pràcticament mitjan s. XX Moratinos García i Villanueva Zubizarreta (2006, p. 30-31). Posteriorment, per al modelat de les peces es va utilitzar un torn baix o torneta. En aquests tallers es van produir molts tipus diferent de ceràmiques i de diverses mides: olles, tenalles, gerros, gibrells i gresols (els productes més demandats), juntament amb càneters, cassoles, *botijas*, *anafres*, *orzas*, tapadores, etc. La introducció del procés de vidrat en aquests tallers sembla ser molt tard (en el cas de Pereruela com a molt a partir del s. XIX). La cocció es feia mitjançant forats practicats en el terreny, anomenats forns baixos *horneras*, els quals es recobrien amb lloses de pedra disposades verticalment. En primer lloc es conformava una hipotètica graella amb un vas gran al centre rodejat d'altres vasos; en segon lloc, es col·locaven les altres peces boca avall de major a menor mida i es tapaven amb teules i rebutjos d'anteriors produccions; finalment, la llenya s'introduïa a la part inferior Moratinos García i Villanueva Zubizarreta (2006, p.



35-37, 46-51). Aquest sistema de cocció, amb poc control de la temperatura i amb importants diferències en funció del lloc que ocupava la peça dins del forn, explicaria la variabilitat observada en la temperatura de cocció de les ceràmiques analitzades (des de temperatures inferiors a 800-850 °C fins a 900-950/1000 °C) i en la coloració de les pastes.

L'excel·lent comportament al foc de les *vasijas de barro zamorano* va fer que fos una ceràmica molt apreciada, que va tenir una extraordinària difusió dins i fora de la península Ibèrica, arribant a llocs tan llunyans com Alemanya i el sud de França. A la península van ser comercialitzats, a més a més de la mateixa província de Zamora, a les poblacions de Castella (Valladolid, Burgos, Palència, Lleó, etc.), a la cornisa cantàbrica (País Basc, Galícia, etc.), a Madrid, Toledo, Sevilla, entre altres Moratinos García i Villanueva Zubizarreta (2006, p. 34, 51). Cal destacar que també s'enviava vaixel·la a altres centres productors per a ser vidrades i posteriorment venudes en mercats locals, com per exemple, cap a finals del s. XIX, als tallers bascos d'Elosu, Durango, Ametzaga i Zegama, on aplicava una coberta blanca (estannífera), a l'interior de la peça i parcialment per fora, i a continuació es realitzava una segona cocció Moratinos García i Villanueva Zubizarreta (2006, p. 27, 51). Així, doncs, van existir estretes relacions comercials amb els mercats del País Basc, es vindria efectuant des de molt temps enrere, sent la vaixel·la destinada al foc, com les olles i les cassoles, les més apreciades Moratinos García i Villanueva Zubizarreta (2006, p. 27).

A més a més d'aquests estudis etnogràfics i de fonts documentals, dos estudis arqueomètrics, un sobre la producció actual de ceràmiques de Pereruela i l'altre sobre les ceràmiques arqueològiques de Valencia de Don Juan (León), confirmen la hipòtesi que la producció PB5 prové d'aquests tallers de Zamora. En primer lloc, els resultats de l'estudi etnoarqueomètric sobre ceràmiques de tallers actuals de Pereruela (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2003, 2008) mostren unes similituds indiscutibles amb la producció PB5. En aquest cas, i a diferència de la present mostra d'estudi, els materials analitzats (cassoles, forns, etc. de quatre ceramistes diferents, així com mostres d'argiles) provenien de tallers i es coneixia la zona d'extracció de les dues argiles i la recepta emprada per a la preparació de la pasta. Això va permetre concloure

que l'alta variabilitat química observada dins de la producció d'un mateix taller era deguda a l'ús de diferents argiles vermelles i a l'anormal distribució d'inclusions de monazita. Cal destacar que la selecció dels dipòsits d'argila, per part del terrissaire, no es devia a cap criteri de qualitat o tecnològic, sinó que era un acte inconscient i, per tant, les diferències són aleatòries. Així doncs, en aquest cas es va demostrar que l'assumpció de l'existència d'un sol Grup de Referència (GR) per ceràmiques produïdes en un taller concret, utilitzant les mateixes tècniques i argiles locals, no és vàlida. A més a més, cal destacar que a part de la variabilitat química present entre les ceràmiques d'un mateix taller, també es va observar una alta variabilitat entre les diferents parts d'un mateix vas ceràmic.

Quant a les ceràmiques baixmedievals del jaciment del Castell de Valencia de Don Juan (Gutiérrez González i Benítez González, 1997), a partir de l'estudi mineralògic i químic, es va identificar una producció de ceràmiques micàcies que presenta importants similituds amb la producció PB5. Aquesta producció es caracteritza per presentar importants fragments de roca granítica, especialment mica, i un baix contingut fèrric i calcari. Es tracta principalment d'una producció de ceràmiques amb funcionalitat culinària (olles, cassoles i tapadores per aquests vasos, amb decoracions incises o impreses) i d'emmagatzematge (tenalles freqüentment decorades amb cordons digitals). Segons els autors de l'estudi el seu origen s'ha de situar a la zona nord-occidental de la Meseta i nord de Portugal, en els afloraments granítics del Massís Hespèric i serres de l'oest de Zamora-Lleó, a uns 80 km de Valencia de Don Juan. A més, destaquen la fabricació d'aquest tipus ceràmic als tallers tradicionals de Muelas del Pan, Moveros i Pereruela.

Finalment, cal destacar que aquest tipus d'olles, amb cordons aplicats amb una decoració reticular de rombes impresa amb rodeta, han estat recuperades en diversos jaciments europeus i de la costa atlàntica del Canadà. La producció d'aquestes olles, que ha generat una important recerca arqueològica entorn al seu origen incert, ha estat associada al sud de França: La Provença (Gusset, 2007); Cox, a la regió de Toulouse Brassard i Leclerc (2001, 34-35); Sadirac, a prop de Bordeus (segons Régaldo, Loewen i Delmas (2012)) i Beauvaisis, al nord-est de França (Azkarate *et al.*, 1992)). Per una banda, cal assenyalar que excepte el Departament de la

Mancha (Baixa Normandia) i Bretanya Francesa, les característiques geològiques de les zones proposades són incompatibles amb la producció PB5. Per altra banda, com s'ha comentat anteriorment, la ceràmica procedent dels tallers de Muelas del Pan i Pereruela van ser comercialitzats amb el sud de França. En conclusió, tot i que no es poden descartar altres provinences, tot apunta a una producció de tallers de la província de Zamora.



## 6.9 PB6

L'agrupació que s'analitzarà a continuació està formada per 4 individus ceràmics (Ic) —**EHU069**, **EHU070**, **EHU141** i **EHU143**. Aquests individus van ser recuperats en unitats estratigràfiques (UE) dels ss. XVI i XVII, durant els treballs d'excavació de dos solars situats al carrer Tendería de Bilbao (Biscaia).

Es tracta de quatre olles que presenten un recobriment vidrat de color verd en la seva superfície interior (Fig. 87). A més a més, també presenten un cordó digitat aplicat verticalment a l'exterior de la peça<sup>46</sup> (Inventari, Annex 2, i Fotografies, Annex 3).



**Figura 87:** Fragment de vora d'una olla amb inici de cordó digitat i fragment informe amb cordó digitat vertical a l'exterior i vidrat verd a l'interior (EHU069, Fotografia d'Escribano-Ruiz).

### 6.9.1 Caracterització química

La matriu de variació composicional (MVC) mostra una variació total (vt) de 1.731906 (Taula 12 i Fig. 88), extremadament alta per a una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). Els components que introdueixen una major variabilitat al conjunt de dades són el  $P_2O_5$  ( $vt/\tau_i = 0.120363$ ,  $\tau_i = 14.388961$ ),  $CaO$  ( $vt/\tau_i = 0.215845$ ,  $\tau_i = 8.023837$ ),  $Na_2O$  ( $vt/\tau_i = 0.300470$ ,  $\tau_i = 5.763988$ ),  $MnO$  ( $vt/\tau_i = 0.348540$ ,  $\tau_i = 4.969035$ ) i  $Cu$  ( $vt/\tau_i = 0.424856$ ,  $\tau_i = 4.076450$ ). En contraposició, el component que introdueix una variabilitat més baixa és el  $Ba$  ( $vt/\tau_i = 0.994359$ ,  $\tau_i = 1.741731$ ).

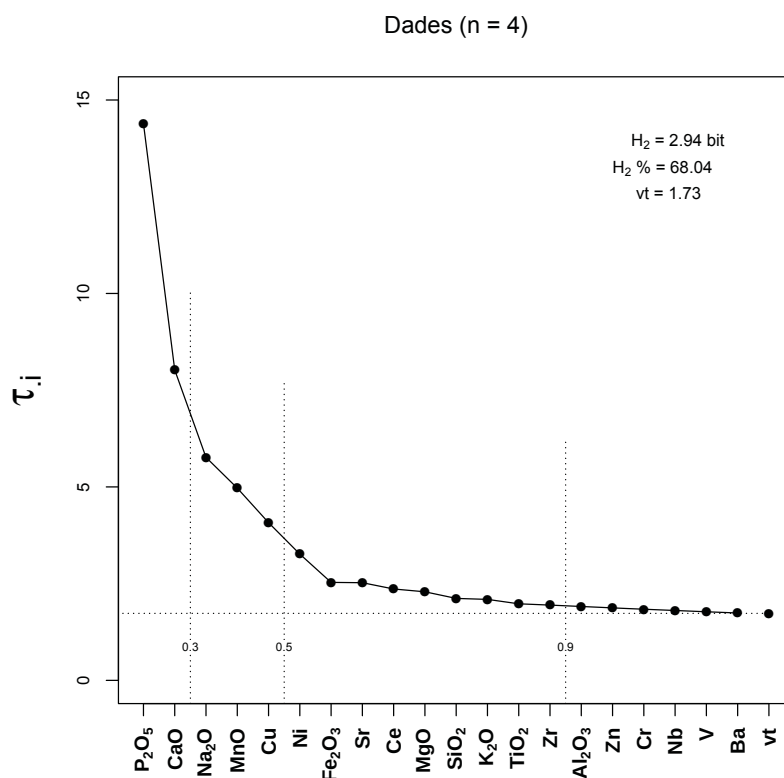
<sup>46</sup>A excepció del fragment que correspon a una nansa.

|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO      | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|----------|-------------------|------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.014773                       | 0.212415 | 0.692884                      | 0.010757         | 0.023143 | 0.413959 | 0.419440          | 0.066161         | 0.005331         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.014773                       | 0                              | 0.153493 | 0.693270                      | 0.000343         | 0.027343 | 0.337384 | 0.282819          | 0.040212         | 0.005447         |
| MnO                            | 0.212415                       | 0.153493                       | 0        | 1.429361                      | 0.161647         | 0.221443 | 0.075989 | 0.332387          | 0.281293         | 0.168998         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.692884                       | 0.693270                       | 1.429361 | 0                             | 0.690045         | 0.625303 | 1.717560 | 0.802800          | 0.447745         | 0.704702         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.010757                       | 0.000343                       | 0.161647 | 0.690045                      | 0                | 0.026052 | 0.350611 | 0.301892          | 0.042705         | 0.003976         |
| MgO                            | 0.023143                       | 0.027343                       | 0.221443 | 0.625303                      | 0.026052         | 0        | 0.351764 | 0.344641          | 0.033354         | 0.013069         |
| CaO                            | 0.413959                       | 0.337384                       | 0.075989 | 1.717560                      | 0.350611         | 0.351764 | 0        | 0.404297          | 0.434301         | 0.339887         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.419440                       | 0.282819                       | 0.332387 | 0.802800                      | 0.301892         | 0.344641 | 0.404297 | 0                 | 0.208856         | 0.343379         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.066161                       | 0.040212                       | 0.281293 | 0.447745                      | 0.042705         | 0.033354 | 0.434301 | 0.208856          | 0                | 0.047280         |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.005331                       | 0.005447                       | 0.168998 | 0.704702                      | 0.003976         | 0.013069 | 0.339887 | 0.343379          | 0.047280         | 0                |
| Ba                             | 0.033573                       | 0.007251                       | 0.173995 | 0.613730                      | 0.009606         | 0.024440 | 0.334891 | 0.217333          | 0.016097         | 0.015938         |
| Nb                             | 0.024505                       | 0.001970                       | 0.163688 | 0.648581                      | 0.003451         | 0.029924 | 0.344099 | 0.243157          | 0.027771         | 0.011465         |
| Zr                             | 0.011901                       | 0.001242                       | 0.182341 | 0.642660                      | 0.000860         | 0.024936 | 0.376086 | 0.294148          | 0.033797         | 0.005723         |
| Sr                             | 0.072543                       | 0.062387                       | 0.282617 | 0.522061                      | 0.063716         | 0.016099 | 0.378006 | 0.280586          | 0.020202         | 0.051127         |
| Ce                             | 0.104036                       | 0.066002                       | 0.310536 | 0.417792                      | 0.070420         | 0.057034 | 0.449129 | 0.169494          | 0.004351         | 0.077989         |
| V                              | 0.054728                       | 0.018494                       | 0.188394 | 0.580038                      | 0.022393         | 0.035062 | 0.339434 | 0.176107          | 0.010587         | 0.031521         |
| Zn                             | 0.051495                       | 0.012806                       | 0.168643 | 0.634201                      | 0.016380         | 0.056739 | 0.356349 | 0.187667          | 0.030227         | 0.033047         |
| Cu                             | 0.258597                       | 0.151902                       | 0.205724 | 0.835287                      | 0.164949         | 0.258722 | 0.384316 | 0.064681          | 0.160309         | 0.211334         |
| Ni                             | 0.028641                       | 0.035672                       | 0.122256 | 0.982130                      | 0.032616         | 0.078445 | 0.325707 | 0.463829          | 0.148175         | 0.031373         |
| Cr                             | 0.033452                       | 0.003774                       | 0.133816 | 0.708813                      | 0.006293         | 0.041759 | 0.310068 | 0.226473          | 0.039731         | 0.016933         |
| $\tau_i$                       | 2.532332                       | 1.916587                       | 4.969035 | 14.388961                     | 1.978712         | 2.289272 | 8.023837 | 5.763988          | 2.093154         | 2.118520         |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.683917                       | 0.903641                       | 0.348540 | 0.120363                      | 0.875269         | 0.756531 | 0.215845 | 0.300470          | 0.827414         | 0.817507         |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.955358                       | 0.989983                       | 0.824579 | 0.845981                      | 0.986582         | 0.963092 | 0.868079 | 0.775766          | 0.916914         | 0.975694         |

|                                | Ba       | Nb       | Zr       | Sr       | Ce       | V        | Zn       | Cu       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.033573 | 0.024505 | 0.011901 | 0.072543 | 0.104036 | 0.054728 | 0.051495 | 0.258597 | 0.028641 | 0.033452 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.007251 | 0.001970 | 0.001242 | 0.062387 | 0.066002 | 0.018494 | 0.012806 | 0.151902 | 0.035672 | 0.003774 |
| MnO                            | 0.173995 | 0.163688 | 0.182341 | 0.282617 | 0.310536 | 0.188394 | 0.168643 | 0.205724 | 0.122256 | 0.133816 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.613730 | 0.648581 | 0.642660 | 0.522061 | 0.417792 | 0.580038 | 0.634201 | 0.835287 | 0.982130 | 0.708813 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.009606 | 0.003451 | 0.000860 | 0.063716 | 0.070420 | 0.022393 | 0.016380 | 0.164949 | 0.032616 | 0.006293 |
| MgO                            | 0.024440 | 0.029924 | 0.024936 | 0.016099 | 0.057034 | 0.035062 | 0.056739 | 0.258722 | 0.078445 | 0.041759 |
| CaO                            | 0.334891 | 0.344099 | 0.376086 | 0.378006 | 0.449129 | 0.339434 | 0.356349 | 0.384316 | 0.325707 | 0.310068 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.217333 | 0.243157 | 0.294148 | 0.280586 | 0.169494 | 0.176107 | 0.187667 | 0.064681 | 0.463829 | 0.226473 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.016097 | 0.027771 | 0.033797 | 0.020202 | 0.004351 | 0.010587 | 0.030227 | 0.160309 | 0.148175 | 0.039731 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.015938 | 0.011465 | 0.005723 | 0.051127 | 0.077989 | 0.031521 | 0.033047 | 0.211334 | 0.031373 | 0.016933 |
| Ba                             | 0        | 0.002391 | 0.007417 | 0.038001 | 0.031083 | 0.002772 | 0.007103 | 0.127011 | 0.073362 | 0.005736 |
| Nb                             | 0.002391 | 0        | 0.002534 | 0.055215 | 0.047912 | 0.009065 | 0.005617 | 0.128423 | 0.053511 | 0.002007 |
| Zr                             | 0.007417 | 0.002534 | 0        | 0.057793 | 0.059372 | 0.018452 | 0.013981 | 0.162542 | 0.042688 | 0.007194 |
| Sr                             | 0.038001 | 0.055215 | 0.057793 | 0        | 0.028367 | 0.036527 | 0.074592 | 0.255409 | 0.158709 | 0.070414 |
| Ce                             | 0.031083 | 0.047912 | 0.059372 | 0.028367 | 0        | 0.018643 | 0.043500 | 0.149826 | 0.196871 | 0.059742 |
| V                              | 0.002772 | 0.009065 | 0.018452 | 0.036527 | 0.018643 | 0        | 0.007944 | 0.107853 | 0.102870 | 0.122214 |
| Zn                             | 0.007103 | 0.005617 | 0.013981 | 0.074592 | 0.043500 | 0.007944 | 0        | 0.082662 | 0.080002 | 0.004627 |
| Cu                             | 0.127011 | 0.128423 | 0.162542 | 0.255409 | 0.149826 | 0.107853 | 0.082662 | 0        | 0.257949 | 0.108954 |
| Ni                             | 0.073362 | 0.053511 | 0.042688 | 0.158709 | 0.196871 | 0.102870 | 0.080002 | 0.257949 | 0        | 0.049370 |
| Cr                             | 0.005736 | 0.002007 | 0.007194 | 0.070414 | 0.059742 | 0.012214 | 0.004627 | 0.108954 | 0.049370 | 0        |
| $\tau_i$                       | 1.741731 | 1.805286 | 1.945666 | 2.524369 | 2.362100 | 1.773099 | 1.867582 | 4.076450 | 3.264175 | 1.841370 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.994359 | 0.959352 | 0.890135 | 0.686075 | 0.733206 | 0.976768 | 0.927352 | 0.424856 | 0.530580 | 0.940553 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.998423 | 0.996477 | 0.986024 | 0.941290 | 0.872575 | 0.994099 | 0.994384 | 0.871841 | 0.942160 | 0.993211 |
| vt                             | 1.731906 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

**Taula 12:** Matriu de variació composicional dels 4 Ic de PB6. A cada columna  $i$  ( $i=1, \dots, S$ ) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna  $i$ ; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) i els valors corresponents  $\tau_i$  ( $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, S$ ).



**Figura 88:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 4 Ic de PB6. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Cal tenir present que es tracta d'una agrupació formada per molts pocs individus, fet pel qual la diferència que presenta un únic individu en el valor d'un component, per mínima que sigui, introdueix al conjunt de dades un augment considerable de la variació total. A més, aquests 4 Ic van ser analitzats en dues sèries diferents<sup>47</sup> i això pot introduir petites diferències en la quantificació d'alguns elements.

Com s'ha esmentat anteriorment, l'alta variabilitat introduïda pel P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i el Cu pot ser deguda a la contaminació postdeposicional d'algun d'aquests individus (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a). En el cas del fòsfor, aquests individus presenten uns valors normalitzats que oscil·len entre 0.06 % i 0.43 %. Quant al Cu, l'Ic EHU141 presenta un valor normalitzat de 35 ppm: inferior al de la resta d'individus, els valors dels quals oscil·len entre 60 ppm i 90 ppm. Com que no es pot descartar la possibilitat d'alteracions postdeposicionals, per tal de simplificar

<sup>47</sup>Els Ic EHU069 i EHU070 van ser analitzats en la segona sèrie (l'any 2009), mentre que els Ic EHU141 i EHU143 van ser analitzats en la tercera sèrie (l'any 2011). Veure Capítol 5.

el tractament estadístic, aquests dos elements seran exclosos.

Els valors normalitzats de CaO d'aquests individus oscil·len entre 0.29 % i 1.12 %, sent l'Ic EHU070 el que presenta un valor lleugerament superior a la resta (1.12 %), seguit de l'Ic EHU143 (0.67 %). A partir de l'estudi petrogràfic, s'ha observat la presència de calcita secundària reomplint alguns porus en aquests 2 Ic i en el cas de l'Ic EHU143 també en la seva superfície exterior. Per tant, les diferències en els seus continguts de CaO poden ser degudes a la presència de calcita secundària, com a conseqüència d'una contaminació postdeposicional. No obstant, això també pot ser degut a altres motius, no excloents, com per exemple la variabilitat natural de l'argila explotada o la poca estandardització en el procés de manufactura de la pasta.

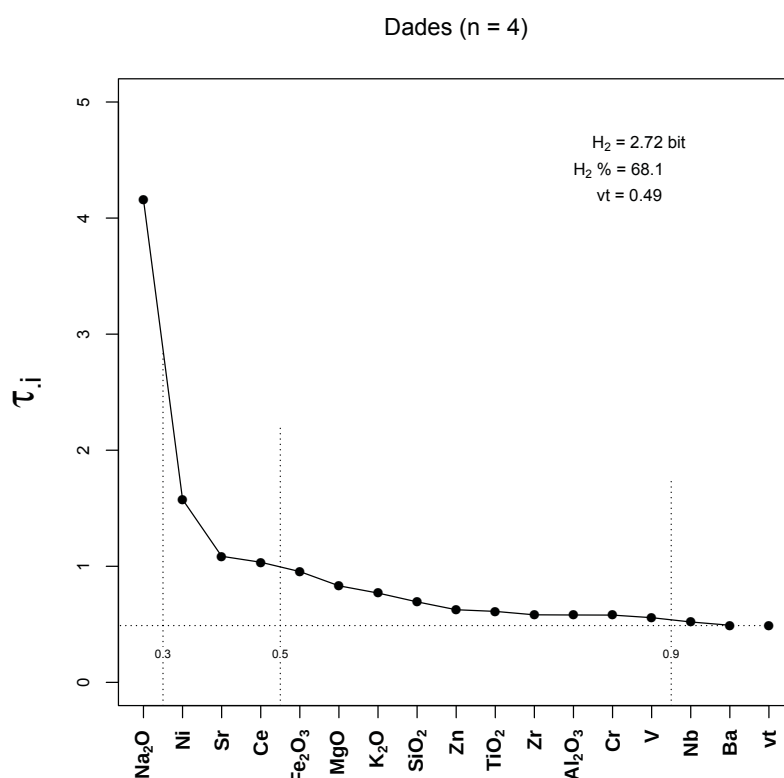
Quant al Na<sub>2</sub>O, la seva variabilitat també pot atribuir-se a la variabilitat natural de l'argila emprada i/o a la manca d'estandardització de la pasta. Però cal assenyalar que aquests individus presenten la mateixa problemàtica tractada pels individus de l'agrupació PB1. El sodi dels Ic EHU069 i EHU070 va ser determinat mitjançant les pastilles (l'any 2009), mentre que en el cas dels Ic EHU141 i EHU143 es va determinar a partir de les perles (l'any 2011)<sup>48</sup>. Contràriament al que s'esperaria, tenint en compte els valors de Na<sub>2</sub>O de l'estàndard SRM 2711 (Montana Soil) (Fig. 29), els valors dels dos primers individus són lleugerament superiors (0.44 % i 0.66 %, respectivament, en valors normalitzats) als dels dos últims (0.19 % i 0.23 %, respectivament). Així doncs, si es té en compte aquest aspecte analític, la variabilitat introduïda pel Na<sub>2</sub>O en el conjunt de dades podria ser inclús superior.

Amb referència al MnO, la seva variabilitat només és deguda al fet que 2 Ic presenten un valor de MnO de 0.02 %, mentre que el dels 2 Ic restants és lleugerament inferior (0.01 %). Tot i que aquesta diferència química no és significativa, a l'hora de realitzar el tractament estadístic resulta problemàtica. Per aquest motiu el MnO tampoc serà tingut en compte en el posterior tractament estadístic.

Si es repeteix el càlcul de la MVC sense tenir en compte els elements que podrien estar alterats per una contaminació postdeposicional (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu i CaO), així com el MnO pels motius que s'acaben d'exposar, la vt disminueix significativament fins a

---

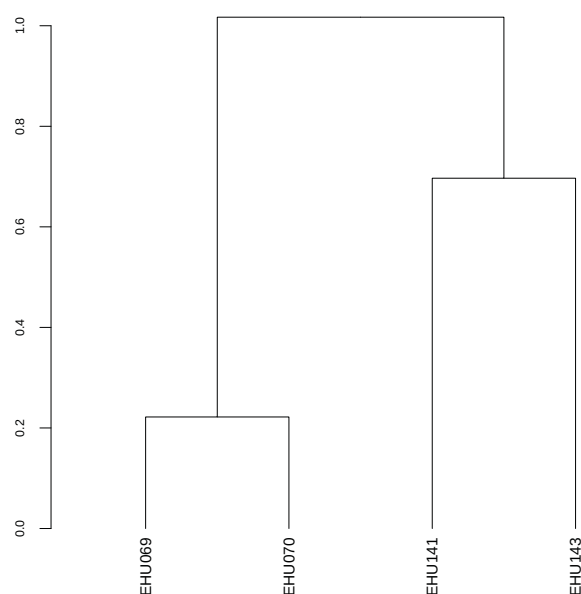
<sup>48</sup>Veure Capítol 5, Apartat 5.2.1.



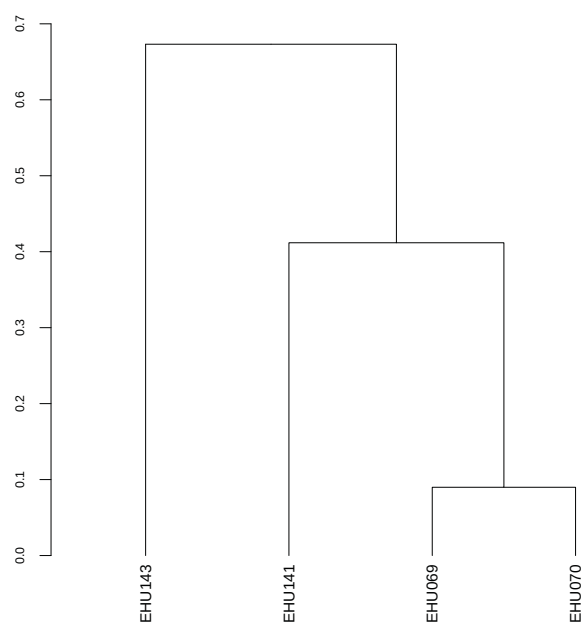
**Figura 89:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 4 Ic de PB6. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

0.49 (Fig. 89). El Ba continua sent el component que introdueix una variabilitat més baixa i, per tant, ha estat escollit com a divisor en la transformació en logaritmes de raons.

Els resultats de l'anàlisi química es poden resumir en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, amb el Ba com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 90). En aquest dendrograma s'observa com els individus es fusionen a una distància ultramètrica d'aproximadament 1. També s'observa com els Ic EHU069 i EHU070 presenten una gran homogeneïtat química.



**Figura 90:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 4 Ic de PB6, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el Ba com a divisor.



**Figura 91:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 4 Ic de PB6, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el Ba com a divisor.

En el dendrograma resultant de l'AA sobre la mateixa subcomposició que l'anterior però sense tenir en compte el  $\text{Na}_2\text{O}$  (Fig. 91), es pot observar com els 4 Ic es fusionen a una distància inferior a 0.7, acceptable per a una agrupació monogènica.

|                                        | <b>PB6</b><br>(n = 4) |          | <b>EHU144</b> |
|----------------------------------------|-----------------------|----------|---------------|
|                                        | <b>x</b>              | <b>s</b> |               |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 2.11                  | 0.18     | 2.76          |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 27.77                 | 1.34     | 29.21         |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.02                  | 0.01     | 0.03          |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 0.21                  | 0.16     | 0.34          |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 1.32                  | 0.05     | 1.34          |
| <b>MgO</b> (%)                         | 0.35                  | 0.04     | 0.33          |
| <b>CaO</b> (%)                         | 0.63                  | 0.37     | 0.44          |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.37                  | 0.21     | 0.19          |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 2.09                  | 0.40     | 1.18          |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 64.98                 | 1.68     | 63.99         |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 717                   | 74       | 1255          |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 19                    | 2        | 18            |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 302                   | 17       | 301           |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 62                    | 13       | 45            |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 85                    | 21       | 26            |
| <b>V</b> (ppm)                         | 160                   | 25       | 158           |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 34                    | 5        | 47            |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 68                    | 25       | 23            |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 14                    | 3        | 26            |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 85                    | 9        | 67            |

**Taula 13:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels 4 Ic de PB6 i valors normalitzats de l'Ic EHU144. n: nombre d'individus; ppm: parts per milió.

A la Taula 13 es pot observar com es tracta d'una producció caracteritzada per presentar valors baixos de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO i K<sub>2</sub>O i elevats en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Per tant, per a aquesta producció s'hauria emprat una argila no calcària altament refractària<sup>49</sup>. La roca argilosa explotada possiblement fos caolí.

Abans de concloure aquest apartat és convenient comentar el cas de l'Ic EHU144. Quant a la seva tipologia, es tracta també d'una olla amb vidrat verd a l'interior. Procedeix també d'un context biscaí (del municipi de Durango) del s. XVI (Inventari, Annex 2, i Fotografies, Annex 3). A nivell de contextualització arqueològica, per tant, s'integra perfectament a l'agrupació PB6.

<sup>49</sup> Aquests individus presenten menys d'un 10 % dels fluxos K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO i TiO<sub>2</sub> (Maniatis i Tite, 1979)

A nivell químic, presenta similituds destacables amb la resta d'individus que conformen aquesta agrupació (Taula 13). No obstant, les diferències que presenta en Ba i Ce han sigut considerades rellevants per ser-ne exclòs. Aquest individu presenta un valor normalitzat extremadament alt de Ba (1255 ppm), que és gairebé el doble de la mitjana dels individus de PB6, juntament amb un valor clarament inferior de Ce, així com un  $K_2O$  lleugerament inferior i un  $Fe_2O_3$  lleugerament superior. Pel que fa al Ba, per MER s'ha observat una alta presència d'inclusions de baritina, les quals explicarien el seu alt contingut en aquest element.

### 6.9.2 Caracterització mineralògica i microestructural

D'acord amb les fases minerals observades en l'estudi dels difractogrames, obtinguts per l'anàlisi de DRX, dels 4 Ic de PB6 s'han identificat tres fàbriques diferents. A més a més, s'han realitzat observacions per MER de fractures fresques dels Ic EHU069 i EHU070.

La primera fàbrica de PB6 (F-I) està formada només per l'Ic EHU070 (Fig. 93, a), el qual presenta com a fases principals quars, fil·losilcats i anatasa ( $TiO_2$ ). Cal esmentar que aquesta última fase mineral està relacionada amb els alts continguts de  $TiO_2$  que presenten els individus d'aquesta URCP, els quals estan alhora relacionats amb els alts continguts de  $Al_2O_3$ . La presència de feldspats alcalins és dubtosa. A partir de la presència dels tres pics més importants dels fil·losilcats, juntament amb l'absència de fases de cocció, s'ha estimat una temperatura de cocció equivalent (TCE) inferior a 800-850 °C. A la microfotografia, realitzada per MER, de la matriu d'aquest individu (Fig. 92, a) es pot observar com encara no s'ha iniciat la seva vitrificació.

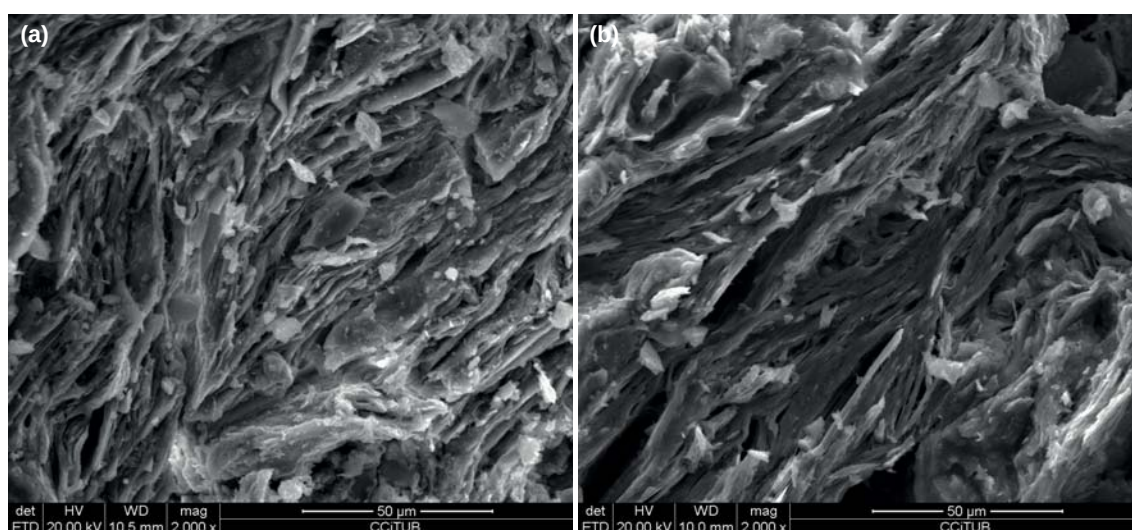
La F-II de PB6 està representada pels Ic EHU141 i EHU069. Respecte a la fàbrica anterior, s'observa la cristal·lització de mul·lita (fase de cocció que pot començar-se a formar a 900-1000 °C), així com la descomposició inicial dels fil·losilcats, més intensa en el cas de l'Ic EHU069 (Fig. 93, b-c). A més, s'observa la presència de possibles pics molt petits de feldspats alcalins. Aquestes fases cristal·lines permeten estimar una TCE al voltant de 900-950 °C. A la microfotografia de la matriu de l'Ic EHU069 (Fig. 92, b) es pot observar un estadi de vitrificació inicial, el qual



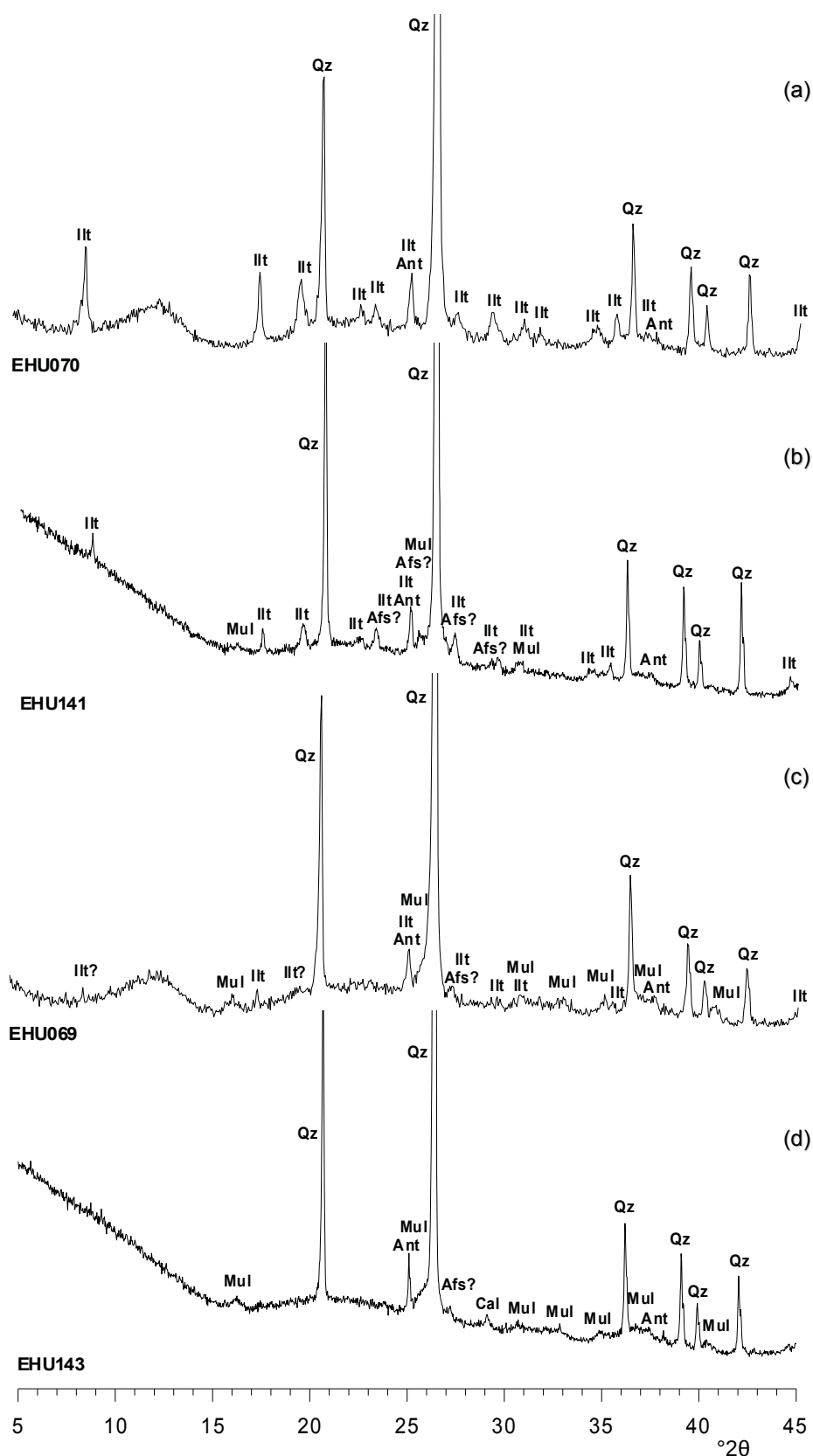
corroborar la TCE estimada per DRX.

Finalment, la F-III de PB6 està representada per l'Ic EHU143. El seu difractograma (Fig. 93, d) mostra, a diferència de la fàbrica anterior, la descomposició total dels fil·losilcats, que habitualment succeeix entre 950-1000 °C. També s'hi s'observa un pic petit de calcita que, i en concordança amb les observacions per MO, correspondria a calcita secundària. Tenint en compte l'absència de fil·losilcats i la presència de mul·lita s'ha estimat per a aquest individu una TCE superior a 950/1000 °C.

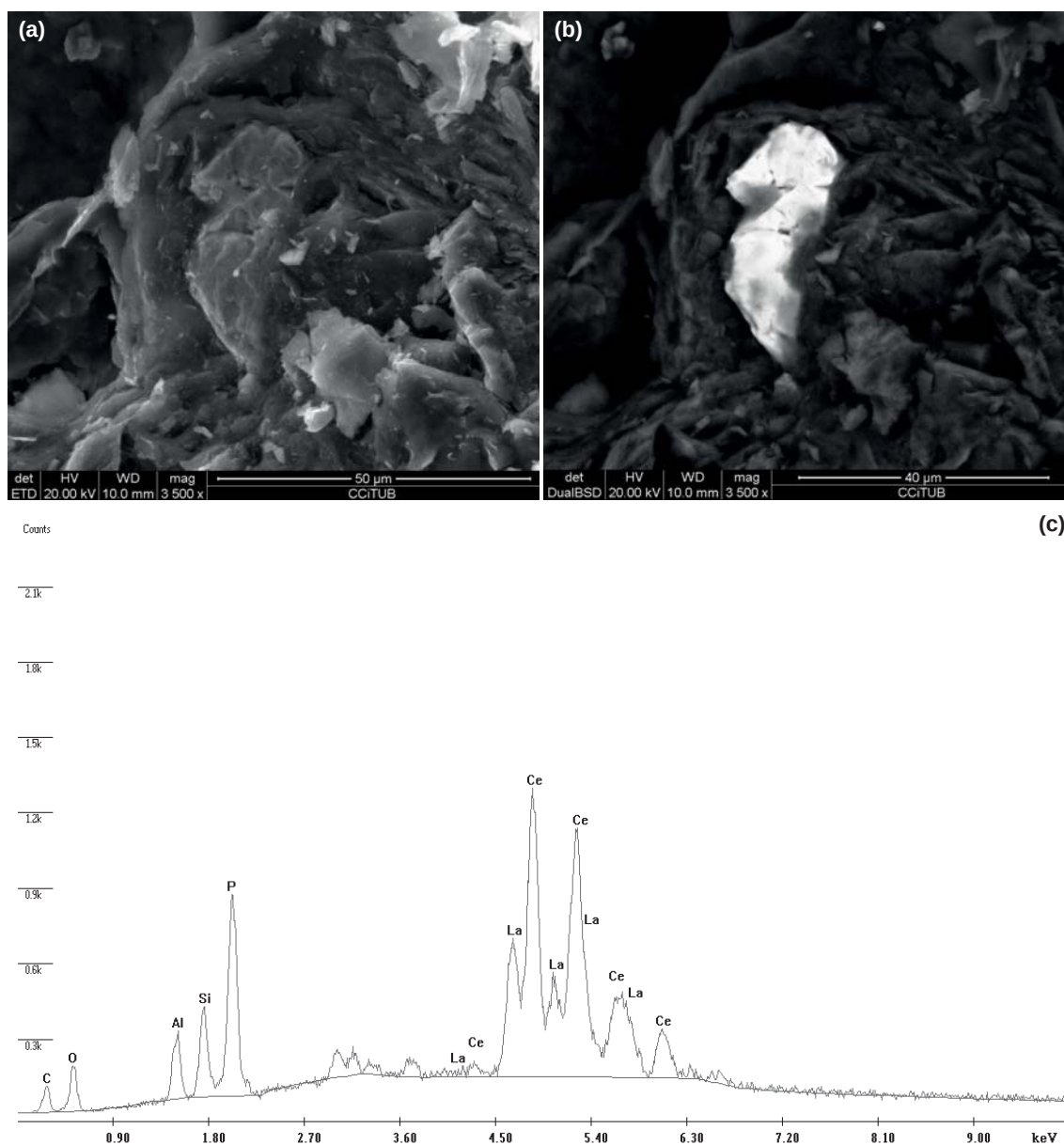
Quant a l'estudi per MER, cal destacar la presència en l'Ic EHU069 d'inclusions de monazita (Fig. 94) i d'una inclusió d'or en l'Ic EHU070 (Fig. 95). No obstant, per poder valorar la importància d'aquests minerals accessoris seria necessari estudiar, mitjançant seccions polides, tots els individus d'aquesta agrupació, tal com s'ha fet en el cas de la URCP PB5. No obstant, la presència d'or pot suggerir que es tracti d'una producció forana, de la zona asturiana o gallega, on hi ha importants mines d'or.



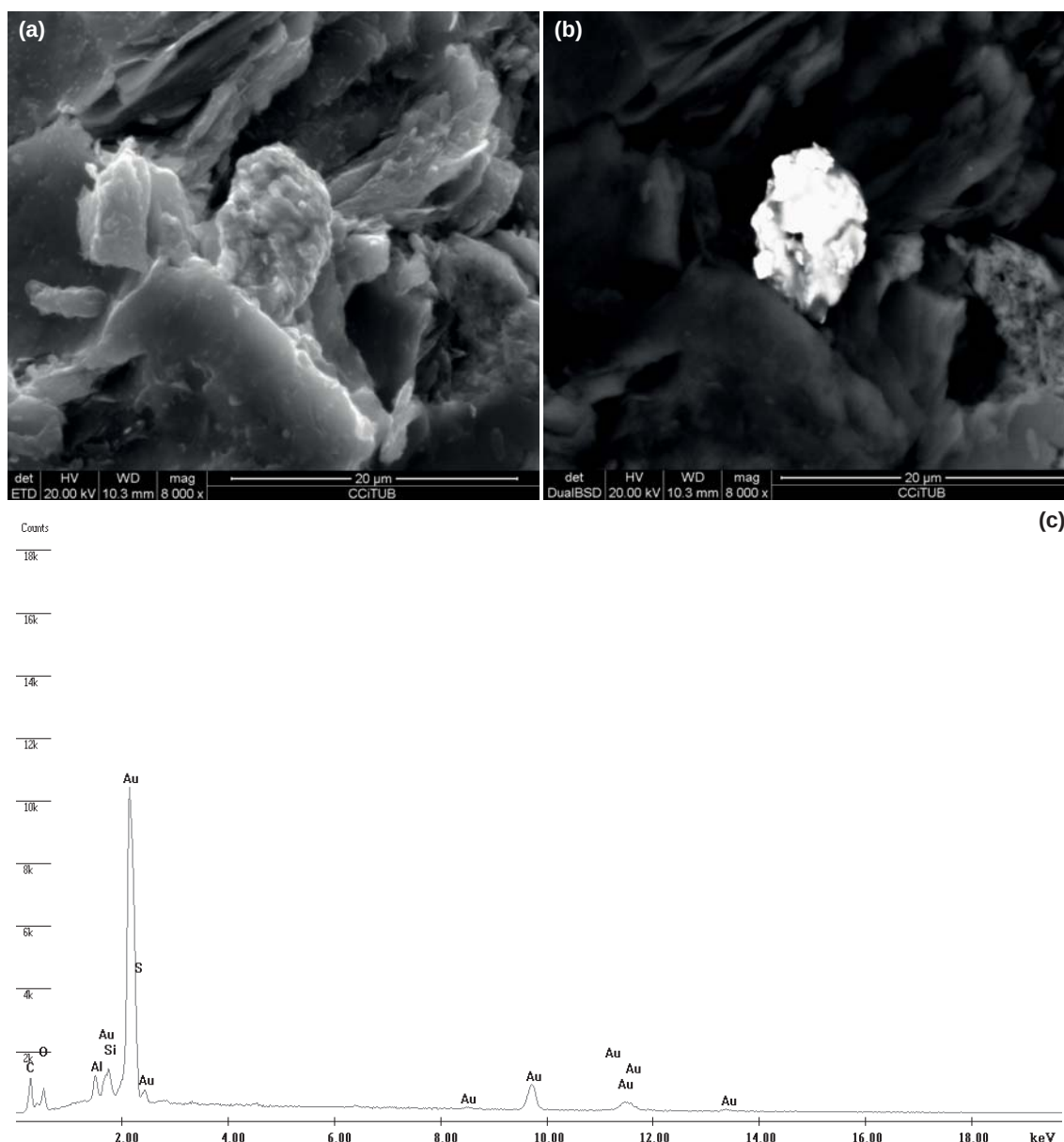
**Figura 92:** PB6. Microfotografies realitzades per MER a 2000X. a) Matriu de l'Ic EHU070 de la F-I, sense mostrar cap indicatiu de vitrificació. b) Matriu de l'Ic EHU069 de la F-II, mostrant un estadi de vitrificació inicial.



**Figura 93:** PB6. a) Difractograma de l'Ic EHU070 representant de la F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU141 representant de la F-II. c) Difractograma de l'Ic EHU069 representant de la F-II. d) Difractograma de l'Ic EHU143 representant de la F-III. Afs: feldspat alcalí; Ant: anatasa; Cal: calcita; Ilit: il·lita-moscovita; Mul: mul·lita; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



**Figura 94:** PB6. Microfotografies i microanàlisi, per MER a 3500X, d'una inclusió de monazita de l'Ic EHU069.



**Figura 95:** PB6. Microfotografies i microanàlisi, per MER a 5000X, d'una inclusió d'or.

### 6.9.3 Conclusions

Primerament, cal tornar a assenyalar que aquesta producció ha estat identificada tant a partir de l'anàlisi química (PB6) com de l'estudi petrogràfic (PB-E).

Per a aquesta producció es va emprar caolí, és a dir, una argila de color blanc, constituïda gairebé exclusivament per caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), molt possiblement d'origen metamòrfic. D'una banda, els seus baixos percentatges en components químics que són fundents enèrgics — $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  (alcalins),  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$  (alcalinoterris)

i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — (Picon, 1973) i el fet que conté menys d'un 10 % dels fluxos  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{TiO}_2$  (Maniatis i Tite, 1979), demostren que es tracta d'una argila altament refractària. D'altra banda, si es confirma que les inclusions principals d'aquesta fàbrica, observades per MO, són de fragments de quarsita, es demostraria el seu origen metamòrfic.

La seva cocció s'hauria realitzat en una atmosfera reductora i amb refredament també reductor<sup>50</sup>, ja que com a resultat de la cocció les pastes són grises. No sembla que hi hagi un control de la temperatura de cocció, ja que hi ha tant individus cuits a baixes temperatures com a altes temperatures. No obstant, cal tenir en compte que es tracta d'una producció molt poca representada en la mostra d'estudi.

Es tracta d'una producció d'època moderna (ss. XVI i XVII) de ceràmiques de cuina, concretament olles que presenten un recobriment vidrat de color verd en la seva superfície interior i un cordó digitat aplicat verticalment a l'exterior de la peça.

La presència d'una inclusió d'or en un dels individus d'aquest grup, juntament amb una inclusió de monazita, pot suggerir que es tracti d'una producció forana, de la zona asturiana o gallega, on hi ha importants mines d'or. No obstant, és necessari realitzar observacions de sessions polides per MER, així com ampliar la mostra d'estudi, per tal de poder concretar la seva provenença.

---

<sup>50</sup>Tipus B segons (Picon, 1973, p. 62-83).

## 6.10 QBC1, QBC2, QBC3 i PB2-b

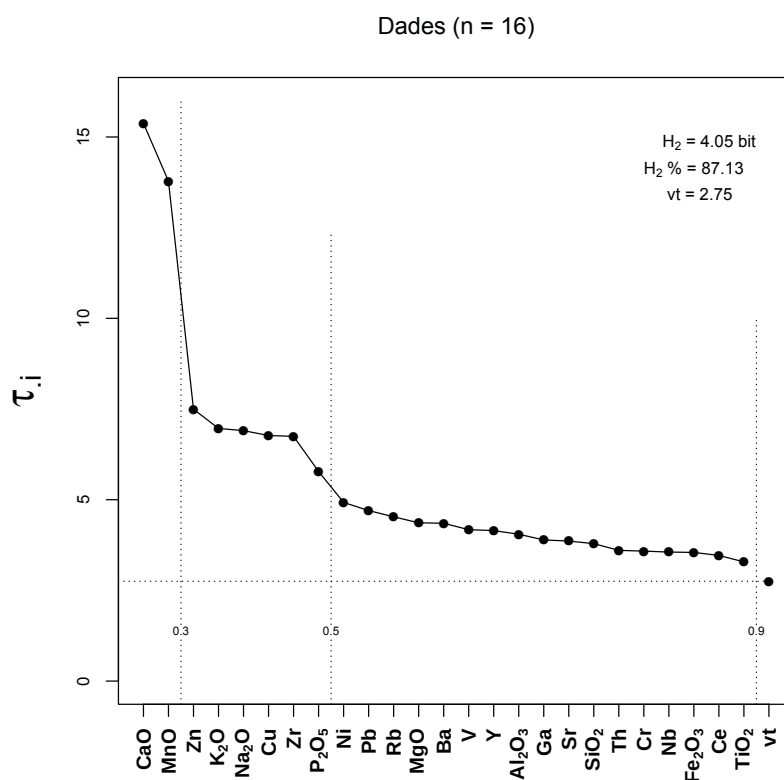
En aquest apartat s'analitzaran els materials de construcció (Fig. 96). Aquest conjunt està format, d'una banda, per 13 teules —CND001-CND0013— recuperades al jaciment de Hare Harbour-1 (Petit-Mécatina, Quebec). L'ocupació basca d'aquest assentament data d'entre principis del s. XVII i principis del s. XVIII (Loewen i Delmas, 2012). D'altra banda, completen el conjunt 3 teules —EHU238, EHU239 i EHU240— procedents d'un nivell arqueològic baixmedieval de Vitoria-Gasteiz (Àlaba) (Inventari, Annex 2).



**Figura 96:** Conjunt de teules que formen part de la mostra d'estudi.

### 6.10.1 Caracterització química

La matriu de variació composicional (MVC) mostra una variació total (vt) de 2.752634 (Taula 14 i Fig. 97): valor característic d'un conjunt de dades poligenètic (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). Per tant, i com era previsible, el conjunt analitzat conté individus pertanyents a diferents produccions. La major part de la variabilitat química està associada als components CaO i MnO ( $vt/\tau_{.i} < 0.2$ ). Aquesta està també fortament influenciada per les variacions relatives dels components Zn, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Cu, Zr i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $vt/\tau_{.i} < 0.5$ ).



**Figura 97:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 16 Ic corresponents a teules. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Per tal de realitzar una anàlisi acurada d'aquest conjunt de materials de construcció, cal tenir present el medi en el qual han restat enterrats els individus ceràmics (Ic) procedents de l'assentament de Hare Harbour-1. 5 dels individus analitzats van ser recuperats durant els treballs d'excavació subaquàtica i 3 en els d'excavació terrestre, realitzats l'agost del 2012 (Fitzhugh, 2013). Els 5 Ic restants, havien estat recuperats en els treballs d'excavació terrestre realitzats en campanyes anteriors, però posteriorment van romandre a la intempèrie en el propi jaciment. Per tant, aquests individus poden presentar alteracions degudes al medi marí, al tipus de sediment en el qual han estat enterrats (estrats molt prims, sovint formats per torbes i amb una important presència de restes de carbó vegetal, coberts per una capa d'humus, etc.) i/o a les severes condicions climàtiques de la zona. Per tant, factors sedimentaris, climàtics i mediambientals que divergeixen significativament respecte al País Basc.

Conseqüentment, l'alta variabilitat introduïda pel  $\text{Na}_2\text{O}$  al conjunt de dades ( $\text{vt}/\tau_i = 0.398684$ ,  $\tau_i = 6.904301$ ) (Taula 14 i Fig. 97) pot ser associada, almenys en part, a l'enriquiment en sodi degut al medi marí. Els valors de sodi d'aquest conjunt d'individus oscil·len entre 0.20 % i 1.24 %, en valors normalitzats, sent l'Ic CND006 el que presenta un valor més alt. No obstant, cal destacar que els 3 Ic procedents del País Basc presenten uns continguts de  $\text{Na}_2\text{O}$  relativament alts dins d'aquest conjunt (amb una mitjana de 0.68 %, en valors normalitzats).

Com s'ha esmentat anteriorment, els enriquiments postdeposicionals de Cu i Pb són també freqüents en ceràmiques arqueològiques. Això és degut a un procés de contaminació per la proximitat del fragment ceràmic a un objecte de coure o de plom durant l'enterrament (Buxeda i Garrigós, 2010). Quant al Pb, això també pot ser degut a la difusió del vidrat en la matriu. En aquest cas, tot i que 3 dels individus (CND001, CND002 i CND010) presenten un recobriment vidrat, els seus valors de Pb són baixos i en cap cas superiors als de la resta d'individus. També són freqüents els enriquiments en fòsfor durant l'enterrament per la presència de matèria orgànica (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a). En aquest sentit, cal destacar que l'Ic CND006 presenta valors de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Pb i Cu lleugerament superiors als de la resta.

Quant al  $\text{MnO}$  ( $\text{vt}/\tau_i = 0.199735$ ,  $\tau_i = 13.781452$ ) (Taula 14 i Fig. 97), els



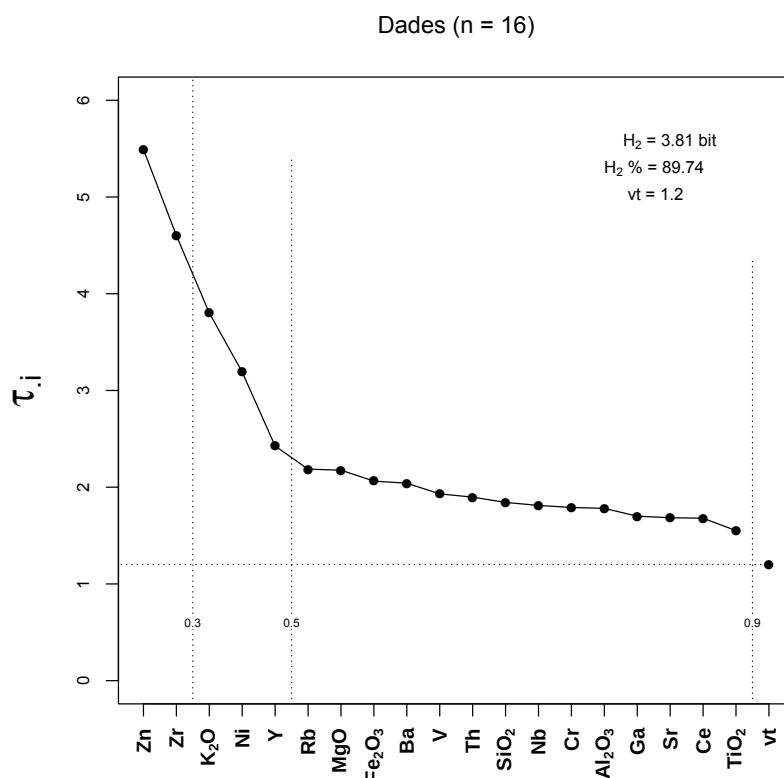
|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO       | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Ba       | Rb       | Th       |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|-------------------------------|------------------|----------|-----------|-------------------|------------------|------------------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.126037                       | 0.378239  | 0.162046                      | 0.088129         | 0.119018 | 0.380643  | 0.195393          | 0.218345         | 0.114944         | 0.105828 | 0.113582 | 0.093001 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.126037                       | 0                              | 0.716355  | 0.206034                      | 0.062165         | 0.022856 | 0.799773  | 0.262927          | 0.063043         | 0.075066         | 0.017719 | 0.021002 | 0.102646 |
| MnO                            | 0.378239                       | 0.716355                       | 0         | 0.402086                      | 0.531018         | 0.668916 | 0.603074  | 0.499101          | 0.932204         | 0.597263         | 0.712669 | 0.722997 | 0.491199 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.162046                       | 0.206034                       | 0.402086  | 0                             | 0.155400         | 0.203434 | 0.785107  | 0.390547          | 0.339469         | 0.199337         | 0.228699 | 0.249496 | 0.187170 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.088129                       | 0.062165                       | 0.531018  | 0.155400                      | 0                | 0.109900 | 0.547563  | 0.225234          | 0.230954         | 0.007307         | 0.107097 | 0.117448 | 0.008500 |
| MgO                            | 0.119018                       | 0.022856                       | 0.668916  | 0.203434                      | 0.109900         | 0        | 0.832731  | 0.212025          | 0.041471         | 0.142000         | 0.017965 | 0.011997 | 0.156765 |
| CaO                            | 0.380643                       | 0.799773                       | 0.603074  | 0.785107                      | 0.547563         | 0.832731 | 0         | 0.527946          | 1.034954         | 0.533964         | 0.771157 | 0.775683 | 0.463146 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.195393                       | 0.262927                       | 0.499101  | 0.390547                      | 0.225234         | 0.212025 | 0.527946  | 0                 | 0.352558         | 0.260527         | 0.246685 | 0.232102 | 0.214513 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.218345                       | 0.063043                       | 0.932204  | 0.339469                      | 0.230954         | 0.041471 | 1.034954  | 0.352558          | 0                | 0.255734         | 0.027694 | 0.026202 | 0.300534 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.114944                       | 0.075066                       | 0.597263  | 0.199337                      | 0.007307         | 0.142000 | 0.533964  | 0.260527          | 0.255734         | 0                | 0.126107 | 0.136528 | 0.012911 |
| Ba                             | 0.105828                       | 0.017719                       | 0.712669  | 0.228699                      | 0.107097         | 0.017965 | 0.771157  | 0.246685          | 0.027694         | 0.126107         | 0        | 0.004631 | 0.152444 |
| Rb                             | 0.113582                       | 0.021002                       | 0.722997  | 0.249496                      | 0.117448         | 0.011997 | 0.775683  | 0.232102          | 0.026202         | 0.136528         | 0.004631 | 0        | 0.164104 |
| Th                             | 0.093001                       | 0.102646                       | 0.491199  | 0.187170                      | 0.008500         | 0.156765 | 0.463146  | 0.214513          | 0.300534         | 0.012911         | 0.152444 | 0.164104 | 0        |
| Nb                             | 0.099044                       | 0.089702                       | 0.511540  | 0.171696                      | 0.003458         | 0.145852 | 0.506615  | 0.232718          | 0.282773         | 0.008187         | 0.141089 | 0.153612 | 0.003005 |
| Pb                             | 0.118419                       | 0.176675                       | 0.405128  | 0.087619                      | 0.076004         | 0.193987 | 0.597959  | 0.294942          | 0.374058         | 0.103464         | 0.232152 | 0.238433 | 0.079684 |
| Zr                             | 0.209995                       | 0.315357                       | 0.485837  | 0.291017                      | 0.099453         | 0.397751 | 0.366024  | 0.352438          | 0.619124         | 0.094533         | 0.395294 | 0.410405 | 0.062955 |
| Y                              | 0.114676                       | 0.153477                       | 0.459501  | 0.178317                      | 0.021686         | 0.210731 | 0.455134  | 0.253884          | 0.378925         | 0.028606         | 0.210556 | 0.226146 | 0.009821 |
| Sr                             | 0.127426                       | 0.022034                       | 0.676451  | 0.197329                      | 0.030775         | 0.071595 | 0.700447  | 0.274775          | 0.133037         | 0.035714         | 0.052173 | 0.066226 | 0.056211 |
| Ce                             | 0.102443                       | 0.069858                       | 0.540649  | 0.153496                      | 0.004252         | 0.121919 | 0.564179  | 0.231160          | 0.240296         | 0.011074         | 0.114313 | 0.129871 | 0.010512 |
| Ga                             | 0.115989                       | 0.001025                       | 0.696278  | 0.191182                      | 0.057314         | 0.022081 | 0.780574  | 0.258615          | 0.066711         | 0.070795         | 0.017949 | 0.020584 | 0.098090 |
| V                              | 0.118865                       | 0.006615                       | 0.709475  | 0.208380                      | 0.085446         | 0.007976 | 0.802698  | 0.239956          | 0.439131         | 0.104745         | 0.102076 | 0.008845 | 0.129282 |
| Zn                             | 0.082560                       | 0.362888                       | 0.347120  | 0.285558                      | 0.310566         | 0.294524 | 0.392952  | 0.266834          | 0.403875         | 0.368671         | 0.286882 | 0.299178 | 0.308373 |
| Cu                             | 0.248702                       | 0.105293                       | 0.761853  | 0.156830                      | 0.199260         | 0.076268 | 1.174662  | 0.393934          | 0.130856         | 0.250742         | 0.117704 | 0.123052 | 0.270920 |
| Ni                             | 0.037184                       | 0.204925                       | 0.396774  | 0.227007                      | 0.166484         | 0.179394 | 0.395889  | 0.199185          | 0.274041         | 0.205272         | 0.158553 | 0.175989 | 0.165776 |
| Cr                             | 0.075868                       | 0.064547                       | 0.535724  | 0.121988                      | 0.040569         | 0.102333 | 0.582770  | 0.286302          | 0.194887         | 0.044623         | 0.092640 | 0.100120 | 0.062057 |
| $\tau_i$                       | 3.546378                       | 4.048021                       | 13.781452 | 5.779244                      | 3.285982         | 4.363488 | 15.375643 | 6.904301          | 6.965659         | 3.788114         | 4.350070 | 4.528233 | 3.603618 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.776182                       | 0.679995                       | 0.199735  | 0.476297                      | 0.837690         | 0.630833 | 0.179026  | 0.398684          | 0.395172         | 0.726650         | 0.632779 | 0.607883 | 0.763853 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.901346                       | 0.932035                       | 0.049076  | 0.875833                      | 0.961950         | 0.887293 | 0.083427  | 0.890492          | 0.859598         | 0.935177         | 0.891424 | 0.881537 | 0.896894 |

|                                | Nb       | Pb       | Zr       | Y        | Sr       | Ce       | Ga       | V        | Zn       | Cu       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.099044 | 0.118419 | 0.209995 | 0.114676 | 0.127426 | 0.102443 | 0.115989 | 0.118865 | 0.082560 | 0.248702 | 0.037184 | 0.075868 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.089702 | 0.176675 | 0.315357 | 0.153477 | 0.022034 | 0.069858 | 0.001025 | 0.006615 | 0.362888 | 0.105293 | 0.204925 | 0.064547 |
| MnO                            | 0.511540 | 0.405128 | 0.485837 | 0.459501 | 0.676451 | 0.540649 | 0.696278 | 0.709475 | 0.347120 | 0.761853 | 0.396774 | 0.535724 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.171696 | 0.087619 | 0.291017 | 0.178317 | 0.197329 | 0.153496 | 0.191182 | 0.208380 | 0.285558 | 0.156830 | 0.227007 | 0.121988 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.003458 | 0.076004 | 0.099453 | 0.021686 | 0.030775 | 0.004252 | 0.057314 | 0.085446 | 0.310566 | 0.199260 | 0.166484 | 0.040569 |
| MgO                            | 0.145852 | 0.193987 | 0.397751 | 0.210731 | 0.071595 | 0.121919 | 0.022081 | 0.007976 | 0.294524 | 0.076268 | 0.179394 | 0.102333 |
| CaO                            | 0.506615 | 0.597959 | 0.366024 | 0.455134 | 0.700447 | 0.564179 | 0.780574 | 0.802698 | 0.392952 | 1.174662 | 0.395889 | 0.582770 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.232718 | 0.294942 | 0.352438 | 0.253884 | 0.274775 | 0.231160 | 0.258615 | 0.239956 | 0.266834 | 0.393934 | 0.199185 | 0.286302 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.282773 | 0.374058 | 0.619124 | 0.378925 | 0.133037 | 0.240296 | 0.066711 | 0.043913 | 0.403875 | 0.130856 | 0.274041 | 0.194887 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.008187 | 0.103464 | 0.094533 | 0.028606 | 0.035714 | 0.011074 | 0.070795 | 0.104745 | 0.368671 | 0.250742 | 0.205272 | 0.044623 |
| Ba                             | 0.141089 | 0.232152 | 0.395294 | 0.210556 | 0.052173 | 0.114313 | 0.017944 | 0.012076 | 0.286882 | 0.117704 | 0.158553 | 0.092640 |
| Rb                             | 0.153612 | 0.238433 | 0.410405 | 0.226146 | 0.066226 | 0.129871 | 0.020584 | 0.008845 | 0.299178 | 0.123052 | 0.175989 | 0.100120 |
| Th                             | 0.003005 | 0.079684 | 0.062955 | 0.009821 | 0.056211 | 0.010512 | 0.098090 | 0.129282 | 0.308373 | 0.270920 | 0.165776 | 0.062057 |
| Nb                             | 0        | 0.081285 | 0.072082 | 0.010472 | 0.044886 | 0.006631 | 0.084722 | 0.118458 | 0.323054 | 0.241454 | 0.172463 | 0.052042 |
| Pb                             | 0.081285 | 0        | 0.127663 | 0.076111 | 0.166054 | 0.088513 | 0.165636 | 0.184476 | 0.287538 | 0.237325 | 0.224308 | 0.083428 |
| Zr                             | 0.072082 | 0.127663 | 0        | 0.036123 | 0.220574 | 0.102292 | 0.303682 | 0.357556 | 0.423632 | 0.521171 | 0.298237 | 0.182468 |
| Y                              | 0.010472 | 0.076111 | 0.036123 | 0        | 0.090580 | 0.022312 | 0.145683 | 0.185365 | 0.317082 | 0.299960 | 0.180240 | 0.083096 |
| Sr                             | 0.044886 | 0.166054 | 0.220574 | 0.090580 | 0        | 0.027741 | 0.023129 | 0.043953 | 0.376112 | 0.161034 | 0.199004 | 0.063096 |
| Ce                             | 0.006631 | 0.088513 | 0.102292 | 0.022312 | 0.027741 | 0        | 0.065818 | 0.095957 | 0.325304 | 0.206145 | 0.173893 | 0.054439 |
| Ga                             | 0.084722 | 0.165636 | 0.303682 | 0.145683 | 0.023129 | 0.065818 | 0        | 0.006642 | 0.346925 | 0.098483 | 0.194642 | 0.058676 |
| V                              | 0.118458 | 0.184476 | 0.357556 | 0.185365 | 0.043953 | 0.095957 | 0.006642 | 0        | 0.330394 | 0.098067 | 0.196654 | 0.078248 |
| Zn                             | 0.323054 | 0.287538 | 0.423632 | 0.317082 | 0.376112 | 0.325304 | 0.346925 | 0.330394 | 0        | 0.422939 | 0.049076 | 0.282766 |
| Cu                             | 0.241454 | 0.237325 | 0.521171 | 0.299960 | 0.161034 | 0.206145 | 0.098483 | 0.098067 | 0.422939 | 0        | 0.291272 | 0.181708 |
| Ni                             | 0.172463 | 0.224308 | 0.298237 | 0.180240 | 0.199004 | 0.173893 | 0.194642 | 0.196654 | 0.049076 | 0.291272 | 0        | 0.157935 |
| Cr                             | 0.052042 | 0.083428 | 0.182468 | 0.083096 | 0.063096 | 0.054439 | 0.058676 | 0.078248 | 0.282766 | 0.181708 | 0.157935 | 0        |
| $\tau_i$                       | 3.556840 | 4.700864 | 6.745662 | 4.148483 | 3.860357 | 3.463066 | 3.891221 | 4.174042 | 7.494802 | 6.769634 | 4.924196 | 3.582328 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.773899 | 0.585559 | 0.408060 | 0.663528 | 0.713052 | 0.794854 | 0.707396 | 0.659465 | 0.367272 | 0.406615 | 0.559002 | 0.768392 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.922997 | 0.870860 | 0.521548 | 0.813035 | 0.963318 | 0.958337 | 0.935283 | 0.911648 | 0.284027 | 0.894944 | 0.737133 | 0.984782 |
| vt                             | 2.752634 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

**Taula 14:** Matriu de variació composicional dels 16 Ic corresponents a teules. A cada columna i (i=1,...,S) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna i; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) i els valors corresponents  $\tau_i$  ( $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, S$ ).

seus valors oscil·len entre 0 % i 0.12 %, en valors normalitzats. Aquests individus presenten, doncs, continguts de MnO molt diversos: excepcionalment alts en el cas dels Ic CND002 i CND006 (0.12 % i 0.11 %, respectivament) i baixos (0 %) en els Ic CND004 i CND007. Alguns individus podrien haver sofert un enriquiment postdeposicional de MnO, és a dir, els alts valors de MnO podrien tenir un origen secundari, relacionat amb la precipitació i redistribució del manganès, mitjançant la circulació de l'aigua de la pluja, en medis reductors amb la presència d'una important quantitat de matèria orgànica (Freeth, 1967).

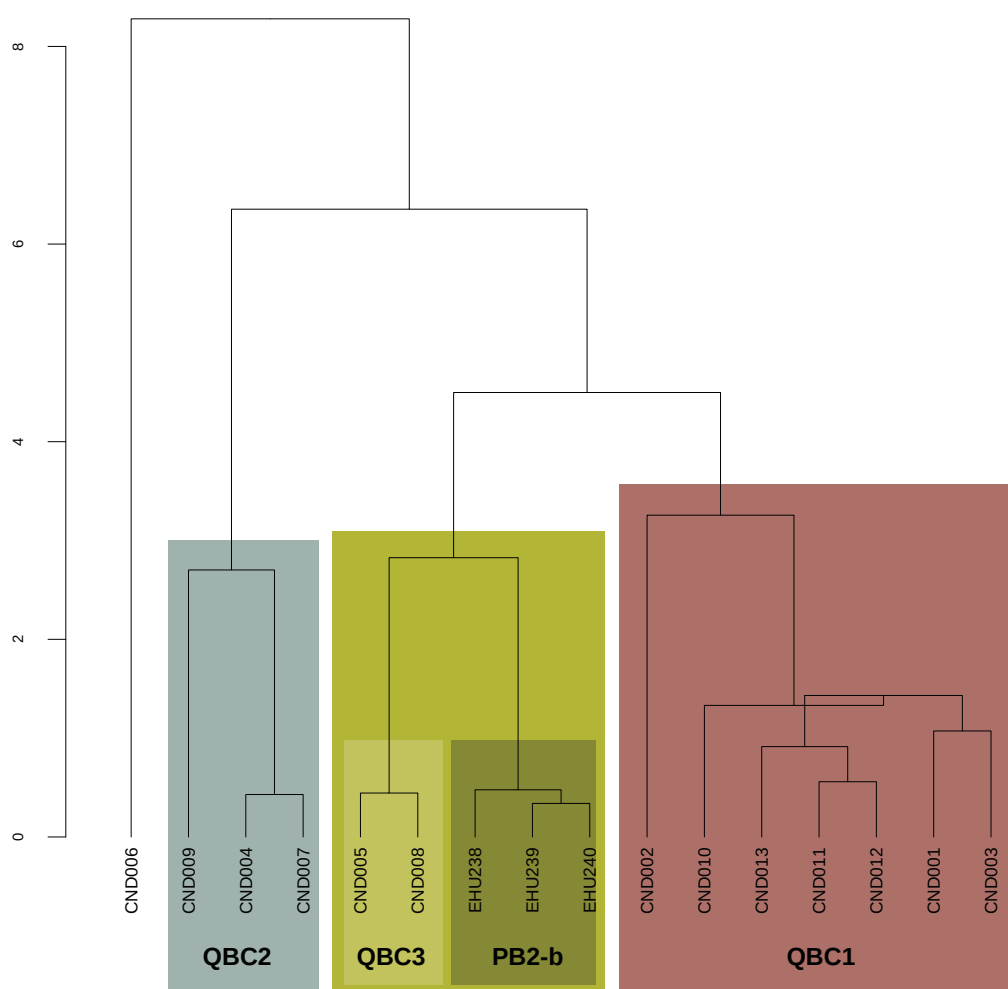


**Figura 98:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 16 Ic corresponents a teules. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2$  % = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Finalment, destacar que tot i l'alta variabilitat introduïda pel CaO en el conjunt de dades ( $vt/\tau_i = 0.179026$ ,  $\tau_i = 15.375643$  (Taula 14 i Fig. 97)), aquest element no pot ser considerat com una variable discriminant de les possibles produccions presents, ja que els valors de CaO dels 16 Ic són extremadament baixos (oscil·lant entre 0.06 % i 0.58 %, en valors normalitzats). Aquestes diferències poden ser perfectament degudes a la pròpia variabilitat natural de l'argila amb la qual es

manufacturen aquestes teules.

Al realitzar una nova MVC, sense tenir en compte aquests elements pertorbadors (CaO, MnO, Na<sub>2</sub>O, Cu, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb), la vt disminueix considerablement fins a menys de la meitat de l'anterior (vt = 1.2) (Fig. 98). El component que continua introduint una variabilitat més baixa al conjunt de dades és el TiO<sub>2</sub>. Per aquest motiu ha estat escollit com a divisor en la transformació en logaritmes de raons.



**Figura 99:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 16 Ic corresponents a teules, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Ba, Rb, Th, Nb, Pb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Cu, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el TiO<sub>2</sub> com a divisor.

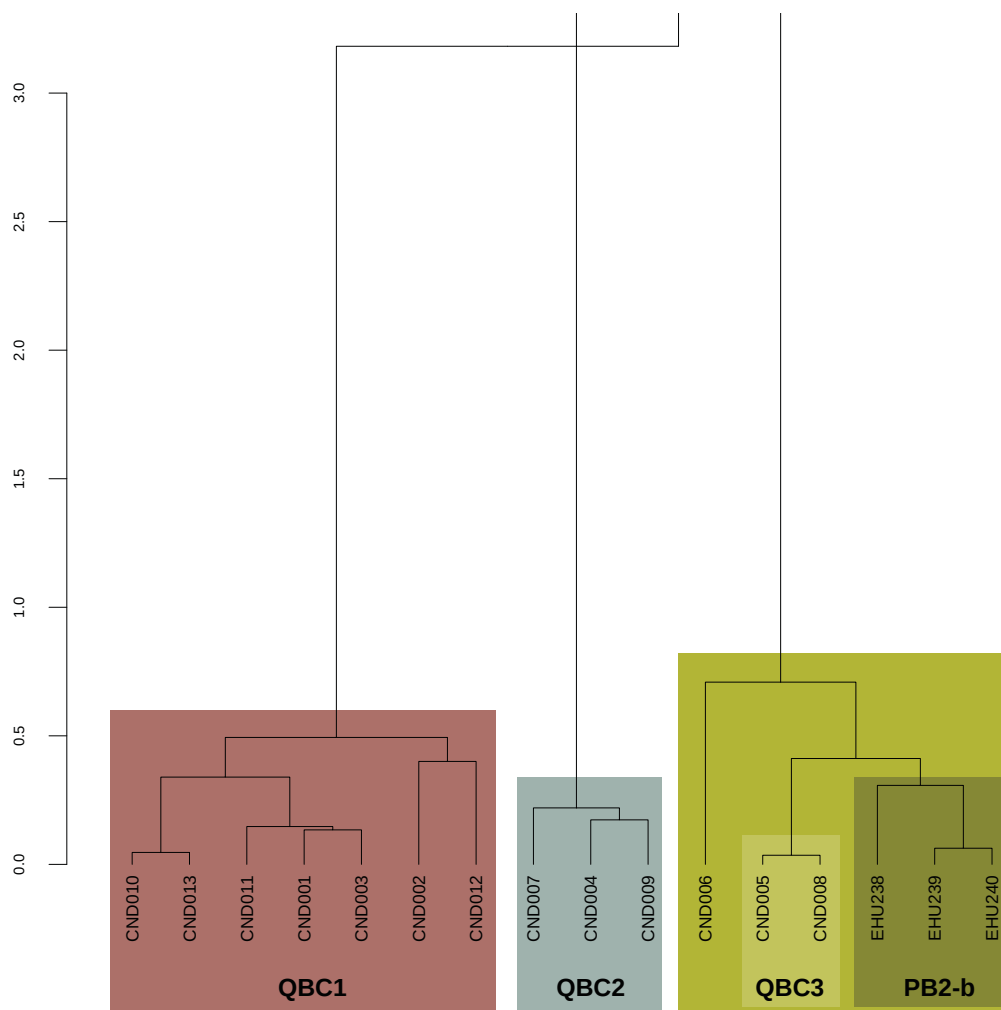
Els resultats de l'anàlisi química es poden resumir en el dendrograma resultant

de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centre de gravetat, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Rb, Th, Nb, Pb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Cu, Ni i Cr, utilitzant el  $\text{TiO}_2$  com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 99). En aquest gràfic es poden observar tres agrupacions clarament diferenciades, anomenades QBC1, QBC2 i QBC3/PB2-b<sup>51</sup>), que es fusionen a una distància ultramètrica alta ( $>6$ ), així com un Ic aïllat (CND006) que es fusiona a una distància superior. Com s'ha esmentat, aquest individu presenta valors de Pb, Cu,  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  superiors als de la resta d'individus, així com un valor molt alt de MnO (similar a l'Ic CND002). Això molt possiblement sigui degut a una important alteració d'aquest fragment ceràmic durant el període d'enterrament.

És interessant observar el resultat de l'AA sobre la mateixa subcomposició que l'anterior però sense tenir en compte els components que poden estar alterats per contaminacions postdeposicionals (Pb, Cu,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i MnO) i el CaO, pels motius exposats anteriorment (Fig. 100). En el dendrograma resultant es poden observar novament les mateixes agrupacions, les quals es segueixen fusionant a una distància ultramètrica molt alta, tot i que inferior respecte el dendrograma anterior (Fig. 99). Tal com ha quedat palès en l'estudi de les dues MVC, això suggereix una heterogeneïtat química molt alta, exemple d'un grup poligenètic, molt possiblement format per com a mínim tres produccions diferents (QBC1, QBC2 i QBC3/PB2-b). A més a més, en aquest dendrograma es pot observar també com els individus que conformen cada una de les agrupacions es fusionen a unes distàncies molt baixes ( $>0.7$ ). Per tant, això ens suggereix una important homogeneïtat química entre els individus de cada agrupació (Taula 15).

Pel que fa a l'agrupació QBC1, aquesta es caracteritza principalment per uns continguts molt baixos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{O}$  i molt alts de  $\text{SiO}_2$  i Zr (Taula 15), possiblement deguts a la gran quantitat d'inclusions de quars que presenta la pasta ceràmica. Amb relació als individus de QBC2 i QBC3/PB2-b, aquests es diferencien dels de QBC1 pels seus continguts més alts de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , però presenten

<sup>51</sup> Aquestes agrupacions s'han etiquetat amb les sigles QBC, que fan referència al lloc d'on procedeixen els individus analitzats (el Quebec), i PB2-b per l'homogeneïtat química entre aquests individus i els que conformen la URCP PB2-a.



**Figura 100:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 16 Ic corresponents a teules, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroid, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Rb, Th, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $\text{TiO}_2$  com a divisor.

també uns valors de  $\text{SiO}_2$  elevats. Cal destacar també l'alt contingut de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que presenten els individus de PB2-b i, en comparació, els valors baixos en els individus de QBC2 (Taula 15).

Quant a l'agrupació QBC3/PB2-b, aquesta està formada, d'una banda, per dues teules (CND005 i CND008) procedents del Quebec (QBC3) i tres més (EHU238, EHU239 i EHU240) procedents del País Basc (PB2-b). D'altra banda, tal com es pot observar en aquest segon dendrograma (Fig. 100), també forma part d'aquesta

agrupació l'individu CND006, que es fusiona a una distància superior a la resta d'individus.

Com s'ha esmentat anteriorment, la producció de teules PB2-b és pràcticament idèntica a la producció de ceràmiques d'ús domèstic PB2-a (Fig. 8 i 10 i Taules 5 i 15), és a dir, indiscriminable a nivell químic<sup>52</sup>.

|                                        | <b>QBC1</b><br>(n = 7) |          | <b>QBC2</b><br>(n = 3) |          | <b>QBC3/PB2-b</b><br>(n = 6) |          |
|----------------------------------------|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------------|----------|
|                                        | <b>x</b>               | <b>s</b> | <b>x</b>               | <b>s</b> | <b>x</b>                     | <b>s</b> |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 3.90                   | 0.50     | 2.45                   | 0.27     | 5.18                         | 1.01     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 11.66                  | 1.17     | 17.44                  | 0.60     | 17.03                        | 1.47     |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.05                   | 0.04     | 0.00                   | 0.01     | 0.04                         | 0.04     |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 0.07                   | 0.03     | 0.05                   | 0.01     | 0.08                         | 0.05     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 0.95                   | 0.03     | 0.86                   | 0.04     | 0.89                         | 0.08     |
| <b>MgO</b> (%)                         | 0.56                   | 0.08     | 0.83                   | 0.07     | 1.01                         | 0.29     |
| <b>CaO</b> (%)                         | 0.35                   | 0.11     | 0.06                   | 0.01     | 0.28                         | 0.16     |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.50                   | 0.12     | 0.47                   | 0.46     | 0.69                         | 0.30     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 1.30                   | 0.17     | 2.55                   | 0.07     | 3.22                         | 0.25     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 80.51                  | 1.89     | 75.14                  | 0.84     | 71.41                        | 2.91     |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 286                    | 32       | 398                    | 10       | 525                          | 24       |
| <b>Rb</b> (ppm)                        | 87                     | 13       | 127                    | 6        | 160                          | 16       |
| <b>Th</b> (ppm)                        | 20                     | 1        | 15                     | 1        | 17                           | 1        |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 19                     | 1        | 16                     | 1        | 17                           | 1        |
| <b>Pb</b> (ppm)                        | 39                     | 9        | 29                     | 4        | 35                           | 20       |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 474                    | 51       | 229                    | 21       | 250                          | 21       |
| <b>Y</b> (ppm)                         | 45                     | 3        | 29                     | 1        | 33                           | 4        |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 88                     | 9        | 109                    | 7        | 106                          | 15       |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 97                     | 8        | 88                     | 5        | 91                           | 11       |
| <b>Ga</b> (ppm)                        | 16                     | 2        | 23                     | 1        | 23                           | 2        |
| <b>V</b> (ppm)                         | 79                     | 8        | 121                    | 4        | 129                          | 20       |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 57                     | 6        | 22                     | 1        | 100                          | 42       |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 7                      | 2        | 11                     | 1        | 13                           | 8        |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 21                     | 3        | 10                     | 1        | 31                           | 6        |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 101                    | 26       | 93                     | 14       | 107                          | 10       |

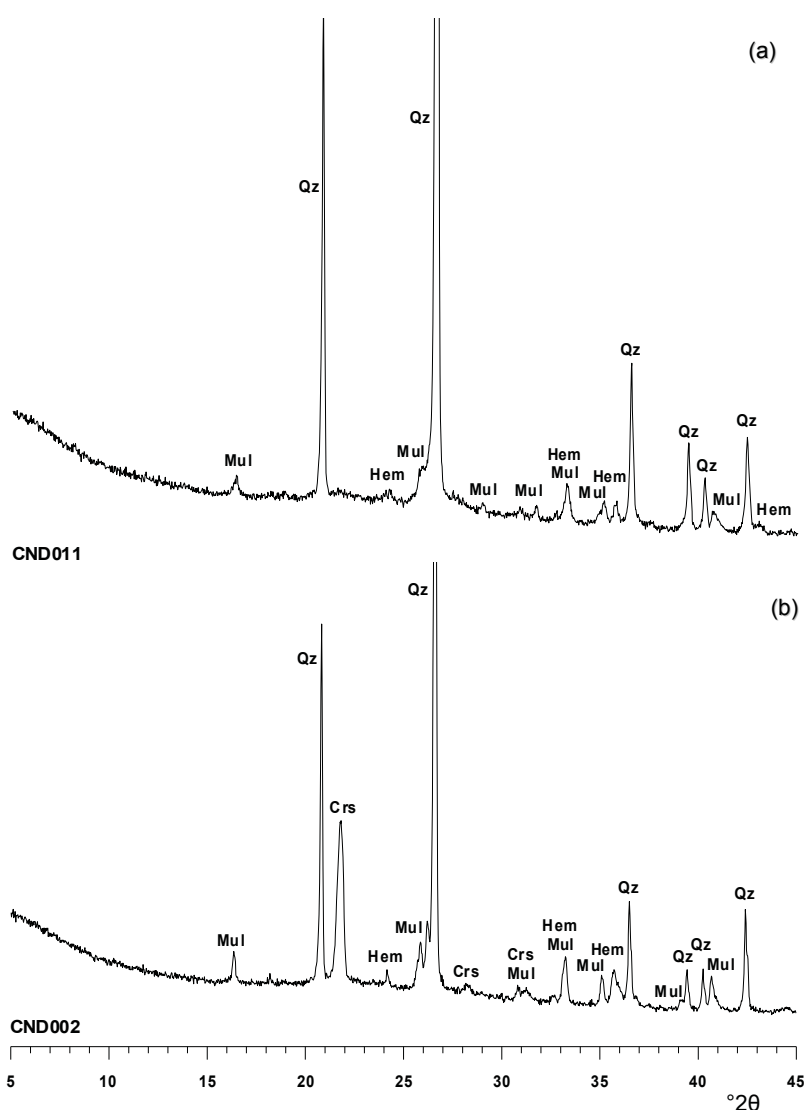
**Taula 15:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels Ic de les URCP QBC-1, QBC-2 i PB2-b. n = nombre d'individus; ppm: parts per milió.

## 6.10.2 Caracterització mineralògica i microestructural

L'estudi dels difractogrames, obtinguts per l'anàlisi de DRX, ha permès identificar dues fàbriques per a QBC1, una per a QBC2, tres per a QBC3/PB2-b. A més a més, s'han realitzat observacions dels 16 Ic sobre fractures fresques per MER, per tal estudiar-ne la microestructura i l'estadi de sinterització.

<sup>52</sup>Futurs estudis, amb l'ampliació de la mostra d'estudi, hauran d'aprofundir en aquesta qüestió.

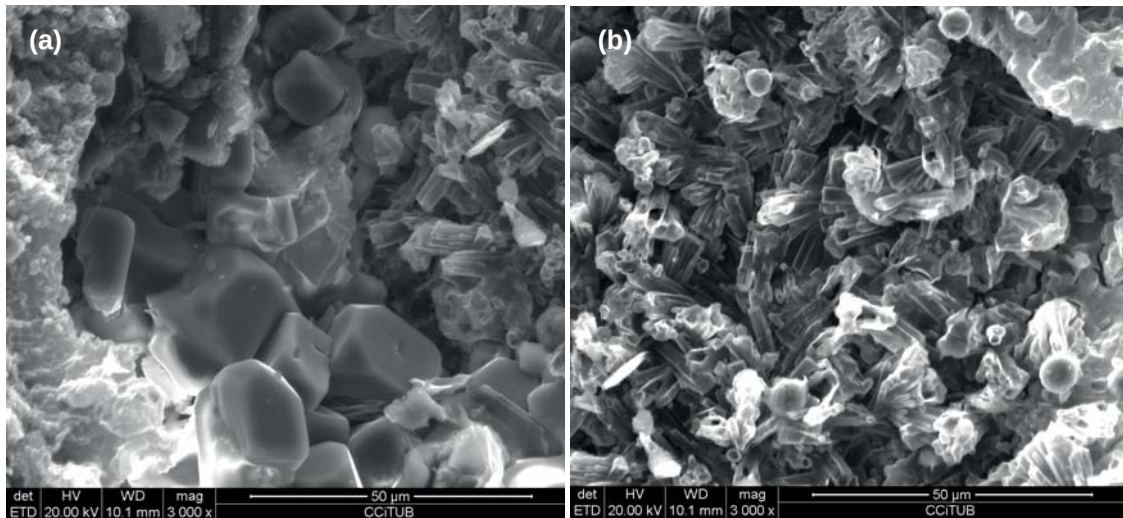
Quant a QBC1, la primera fàbrica (F-I) està representada pels Ic CND001, CND011 i CND012. En els seus difractogrames s'observa només quars, hematites i mul·lita (Fig. 101, a). La descomposició completa dels fil·losilicats que habitualment succeeix entre 950-1000 °C juntament amb la presència de mul·lita (fase mineral de coccio que en argiles il·lítiques pot començar-se a formar entre 900-1000 °C), permeten estimar per a aquests individus una TCE superior a 950/1000 °C. En la matriu d'aquests individus (Fig. 105, a) s'ha observat, per MER, un estadi de vitrificació continuada/avançada, el qual corroboraria la TCE estimada per DRX.



**Figura 101:** QBC1. a) Difractograma de l'Ic CND011 representant de la fàbrica F-I. b) Difractograma de l'Ic CND002 representant de la fàbrica F-II. Crs: cristobalita; Hem: hematites; Mul: mul·lita; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

La F-II de QBC1 està representada pels Ic CND002, CND003, CND010 i CND013. Els seus difractogrames (Fig. 101, b) mostren la cristal·lització de cristobalita, juntament amb les mateixes fases minerals presents en la fàbrica anterior. Cal destacar que els pics de cristobalita de l'Ic CND003 són de més baixa intensitat que els de la resta d'individus d'aquesta fàbrica. La cristobalita “pura” es comença a formar lentament a partir dels 1470 °C (Rice, 2015), fet que permet estimar per a aquests individus una TCE molt elevada. En aquest cas les matrius dels individus d'aquesta fàbrica exhibeixen una vitrificació avançada (Fig. 105, b i c), corroborant la TCE proposada per DRX.

L'estudi per MER també ha permès observar la contaminació deguda a la deposició en el medi marí de l'Ic CND011. A l'interior dels seus porus s'observa la presència d'inclusions de clorur sòdic (NaCl) (Fig. 102, a), així com d'altres inclusions de tipus calcari (amb formes rectangulars) i, en menor mesura, inclusions amb un alt contingut de ferro (de formes arrodonides) (Fig. 102, b).



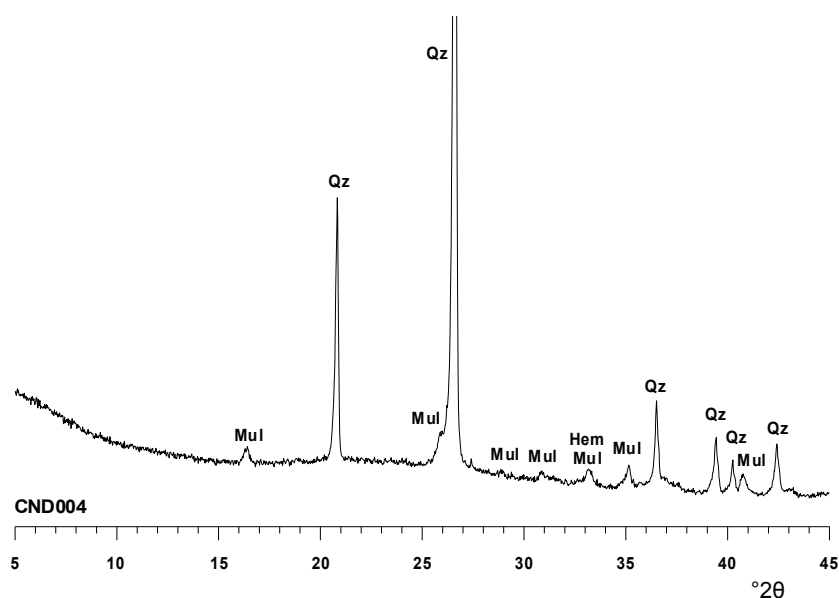
**Figura 102:** QBC1. Microfotografies de l'Ic CND011 realitzades per MER a 3000X. a) Inclusions de clorur de sodi reomplint un porus. b) Altres inclusions, calcàries i ferruginoses, reomplint el mateix porus de fotografia a.

Cal destacar també la presència en l'Ic CND001 d'inclusions de monazita, un fosfat de ceri ((Ce,La,Nd,Th)(PO<sub>4</sub>)), de xenotima, un fosfat d'itri (Y(PO<sub>4</sub>)) i de zircó. Els dos primers tipus d'inclusions pertanyen al grup de terres rares lleugeres (LREE) i el zircó apareix habitualment associat a la monazita. Per tal d'avaluar acuradament la importància d'aquests minerals, caldria realitzar observacions de



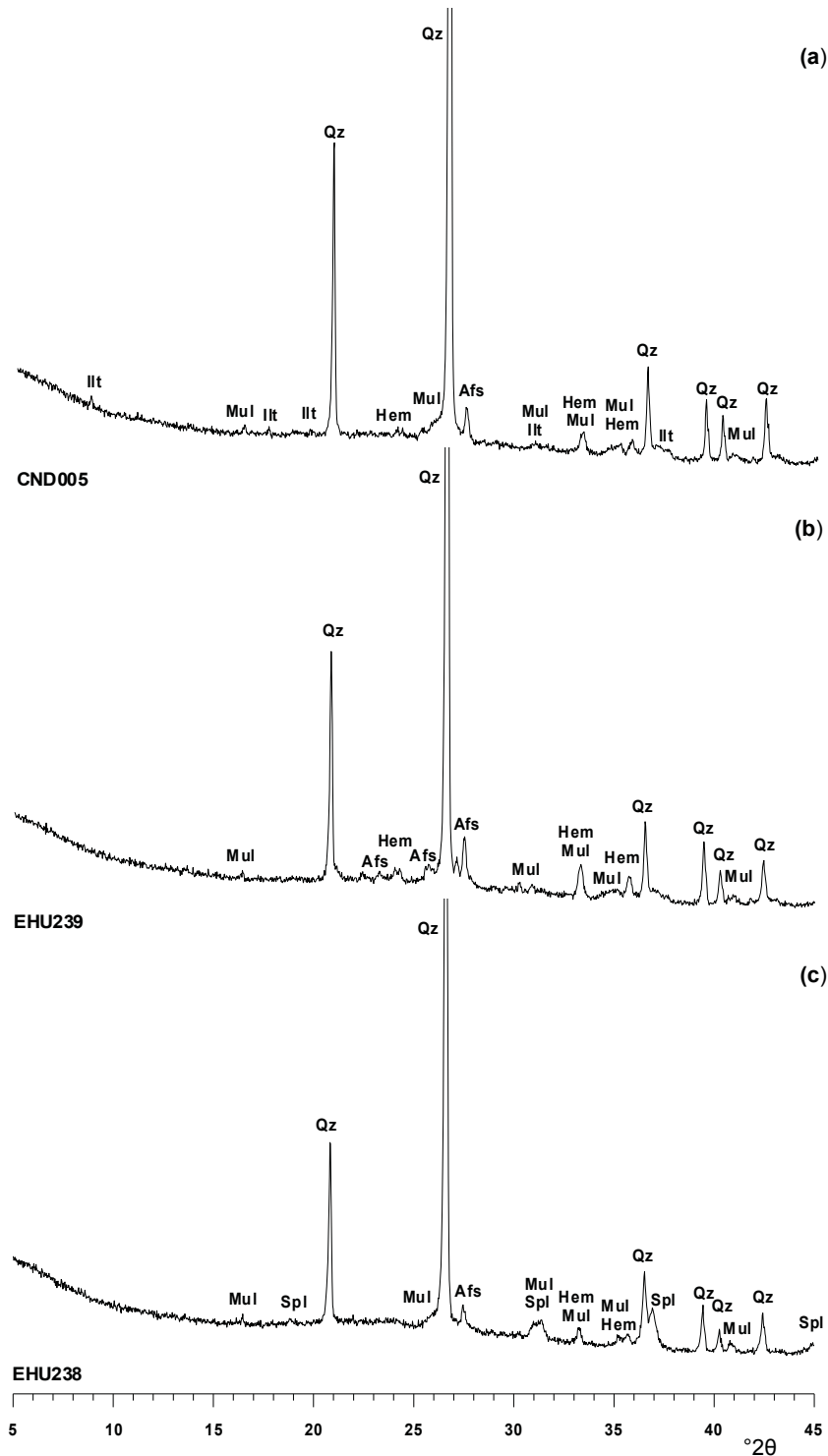
sessions polides de tots els individus d'aquesta agrupació. D'aquesta manera es podria determinar si es tracta d'un fet puntal o bé si està present i amb abundància en tots els individus.

En referència a l'agrupació QBC2 (CND004, CND007 i CND009), l'única fàbrica identificada (F-I) presenta com a fases minerals quars, hematites i mul·lita (Fig. 103). Presenta, per tant, la mateixa composició mineralògica que la F-I de QBC1. Com s'ha esmentat, aquestes fases minerals permeten estimar una TCE superior a 950/1000 °C. En la matriu d'aquests individus (Fig. 105, d) s'observa, per MER, un estadi de vitrificació continuada/avançada, el qual corroboraria la de TCE estimada per DRX.

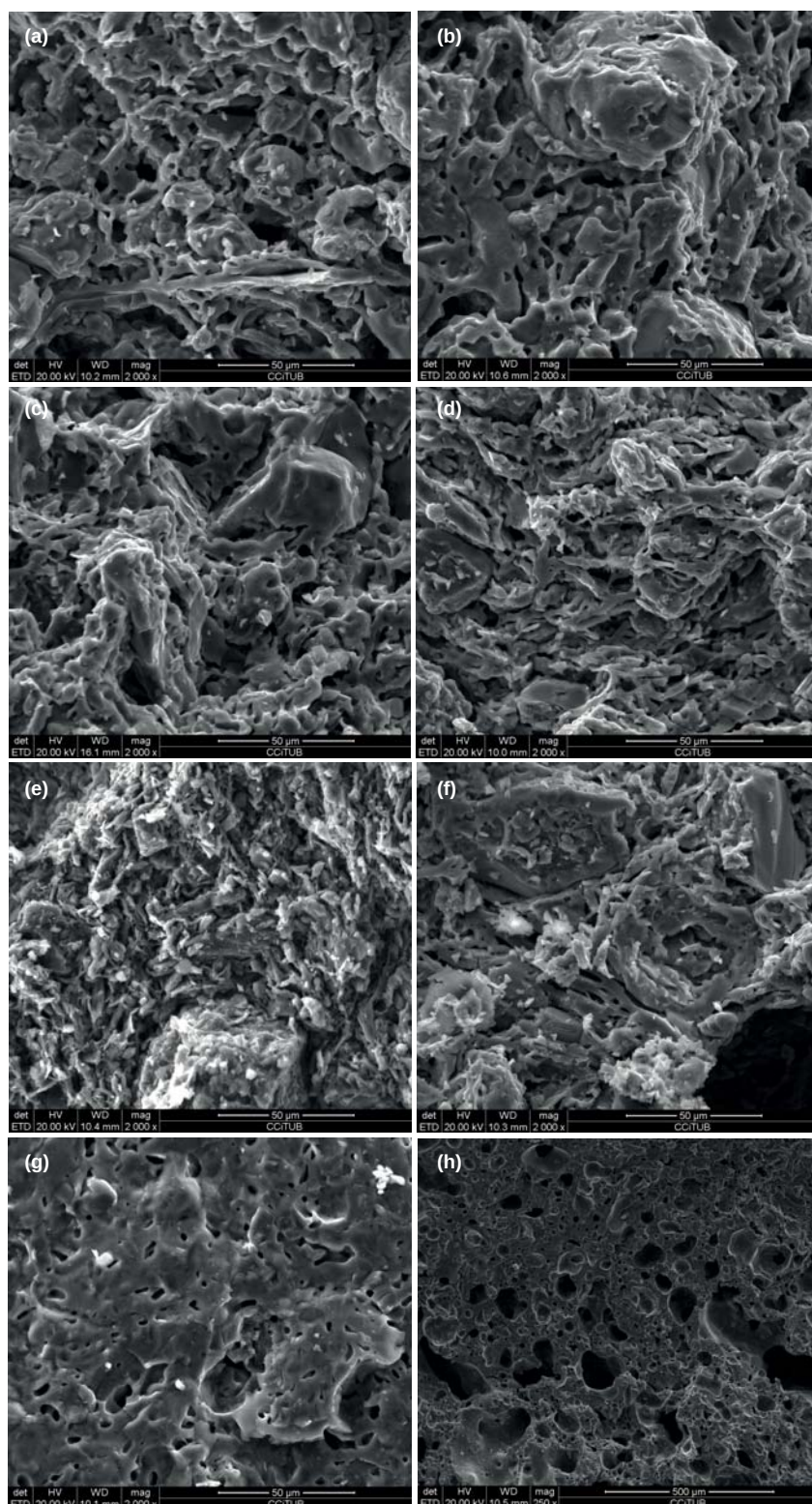


**Figura 103:** QBC2. Diffractograma de l'Ic CND004 representant de la fàbrica F-I. Hem: hematites; Mul: mul·lita; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

Pel que fa a QBC3/PB2-b, la primera fàbrica (F-I) està representada únicament per l'Ic CND005. En el seu diffractograma (Fig. 104, a) s'observen fil·losilcats del grup de les il·lites-moscovites, quars, feldspat alcalí, hematites i mul·lita. La presència dels 3 pics principals de la il·lita-moscovita conjuntament amb la mul·lita, com a clara fase de cocció, permeten estimar una TCE al voltant de 900-950 °C. La matriu d'aquest individu (Fig. 105, e) presenta un estadi de vitrificació inicial, és a dir, en algunes zones s'observa com les làmines d'argila han iniciat el procés de sinterització. Això permet corroborar la TCE estimada per DRX.



**Figura 104:** QBC3/PB2-b. a) Difractograma de l'Ic CND005 representant de la fàbrica F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU239 representant de la fàbrica F-II. c) Difractograma de l'Ic EHU238 representant de la fàbrica F-III. Afs: feldspat alcalí; Hem: hematites; Ilit: il·lita-moscovita; Mul: mul·lita; Qz: quars; Spl: espinel·la. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



**Figura 105:** Microfotografies per MER a 2000X. a) Matriu de l'Ic CND001, de la F-I de QBC1, mostrant un estadi de vitrificació continuada/avançada. b) Matriu de l'Ic CND002, de la F-II de QBC1, mostrant un estadi de vitrificació avançada. c) Matriu de l'Ic CND013, de la F-II de QBC1, mostrant un estadi de vitrificació avançada. d) Matriu de l'Ic CND004, representant de la única fàbrica de QBC2, mostrant un estadi de vitrificació continuada/avançada. e) Matriu de l'Ic CND005, de la F-I de QBC3/PB2-b, mostrant un estadi de vitrificació inicial. f) Matriu de l'Ic HU239, de la F-II de QBC3/PB2-b, mostrant un estadi de vitrificació continuada/avançada. g) Matriu de l'Ic CND008, de la F-III de QBC3/PB2-b, mostrant un estadi de vitrificació total. h) Matriu de l'Ic HU238, de la F-III de QBC3/PB2-b, mostrant un estadi de vitrificació total.

L'Ic EHU239 (Fig. 104,b), únic representant de la fàbrica F-II, presenta a diferència de la F-I, la descomposició completa dels fil·losilicats d'il·lita-muscovita. Això ha permès estimar per a aquest individu una TCE superior als 950/1000 °C. La matriu d'aquest individu (Fig. 105, f) mostra un estadi de vitrificació continuada/avançada, el qual permet acotar la TCE entorn a 950/1000 °C.

En els difractogrames dels Ic CND006, CND008, EHU238 i EHU240 (Fig. 104, b), representants de la F-III, s'observen les mateixes fases que en la fàbrica anterior, juntament amb espinel·la. Això permeten estimar una TCE superior a 950/1000 °C. Les matrius dels individus d'aquesta fàbrica presenten grans zones de superfícies llises que mostren una vitrificació total amb una gran concentració porus arrodonits, d'un diàmetre molt petit (Fig. 105, g), lleugerament més gran en l'Ic EHU238 (Fig. 105, h). Aquesta microestructura és deguda a una cocció a molt alta temperatura, que permet situar-los en el rang 1050-1150 °C.

### 6.10.3 Resistència a la fractura

En aquest apartat es presenten els resultats de l'assaig experimental (*testing method in 3-point bending*) (Capítol 5, Apartat 5.2.5) realitzat per avaluar la resistència a la fractura d'aquests materials de construcció.

En primer lloc, si comparem els resultats de les teules recuperades a l'assentament basc de Hare Harbour-1 (Petit-Mécatina, Quebec) amb les teules procedents del País Basc, es pot observar com en general aquestes últimes són més resistents. Per tant, les diferents condicions climàtiques a les quals van estar sotmesos aquests materials durant el seu ús, afecten almenys en part al rendiment durant el seu ús. En segon lloc, s'hi comparem els resultats entre les diferents produccions identificades, podem observar com la producció QBC3/PBb-2 és molt més resistent. En tercer lloc, tenint en compte la TCE estimada a partir de la DRX, no s'observen especials diferents entre els individus d'una mateixa URCP, però cal tenir present que en tots els casos estan cuites a altes temperatures. Si bé, en el cas de l'Ic CND005, cuïta a una temperatura lleugerament inferior a la resta dels individus de QBC3/PBb-2, presenta una resistència molt menor. Finalment, cal destacar que la composició de la pasta i, especialment, la presència de grans inclusions, les quals són freqüents en

| Ic       | FM (N)    | L (mm) | b (mm) | h (mm) | $\sigma_f$ (MPa) | TCE           |
|----------|-----------|--------|--------|--------|------------------|---------------|
| CND001a  | 85.07503  | 40.8   | 10.00  | 9.82   | 5.40             | > 950/1000 °C |
| CND001b  | 93.81661  | 40.8   | 10.48  | 10.42  | 5.05             |               |
| CND001c  | 91.08149  | 40.8   | 10.58  | 10.60  | 4.69             |               |
| CND001d  | 89.79972  | 40.8   | 10.15  | 10.25  | 5.15             |               |
| CND011a  | 112.22130 | 40.8   | 9.82   | 10.20  | 6.72             | > 950/1000 °C |
| CND011b  | 118.42406 | 40.8   | 10.70  | 10.02  | 6.75             |               |
| CND012a  | 117.43624 | 40.8   | 10.00  | 10.06  | 7.10             | > 950/1000 °C |
| CND012b  | 152.29317 | 40.8   | 9.80   | 9.73   | 10.05            |               |
| CND012c  | 134.80252 | 40.8   | 9.20   | 9.60   | 9.73             |               |
| CND002a  | 132.24754 | 40.8   | 10.00  | 9.56   | 8.86             | > 1050 °C     |
| CND002b  | 155.81743 | 40.8   | 10.32  | 10.32  | 8.68             |               |
| CND002c  | 195.83800 | 40.8   | 10.42  | 10.20  | 11.06            |               |
| CND003a  | 148.81723 | 40.8   | 10.64  | 10.40  | 7.91             | > 1050 °C     |
| CND003b  | 67.34750  | 40.8   | 10.40  | 10.22  | 3.79             |               |
| CND003c  | 156.27344 | 40.8   | 10.40  | 10.30  | 8.67             |               |
| CND010a  | 102.35600 | 40.8   | 11.00  | 10.98  | 4.72             | > 1050 °C     |
| CND010b  | 266.55994 | 40.8   | 11.98  | 11.44  | 10.40            |               |
| CND010c  | 183.38474 | 40.8   | 10.84  | 10.80  | 8.88             |               |
| CND013a  | 147.78998 | 40.8   | 10.86  | 10.55  | 7.48             | > 1050 °C     |
| CND013b  | 191.83702 | 40.8   | 11.00  | 11.14  | 8.60             |               |
| CND013c  | 119.69878 | 40.8   | 9.92   | 9.82   | 7.66             |               |
| CND004a  | 186.90428 | 40.8   | 10.20  | 10.38  | 10.41            | > 950/1000 °C |
| CND004b1 | 222.94197 | 40.8   | 10.44  | 10.30  | 12.32            |               |
| CND004b2 | 214.63370 | 40.8   | 10.44  | 10.30  | 11.86            |               |
| CND004c  | 180.14134 | 40.8   | 11.13  | 10.42  | 9.12             |               |
| CND007a  | 137.56989 | 40.8   | 11.14  | 11.04  | 6.20             | > 950/1000 °C |
| CND007b  | 88.80106  | 40.8   | 10.30  | 10.26  | 5.01             |               |
| CND007c  | 102.82614 | 40.8   | 9.90   | 9.22   | 7.48             |               |
| CND009a  | 254.66862 | 40.8   | 11.02  | 10.94  | 11.82            | > 950/1000 °C |
| CND009b  | 208.73486 | 40.8   | 10.40  | 11.24  | 9.72             |               |
| CND005a  | 116.26118 | 40.8   | 9.76   | 9.34   | 8.36             | 950-1000 °C   |
| CND005b  | 134.77486 | 40.8   | 10.11  | 10.22  | 7.81             |               |
| CND005c  | 139.60811 | 40.8   | 9.80   | 9.92   | 8.86             |               |
| CND005d  | 178.91989 | 40.8   | 10.56  | 10.50  | 9.41             |               |
| CND006a  | 218.80489 | 40.8   | 9.74   | 9.16   | 16.39            | > 950/1000 °C |
| CND006b  | 240.92039 | 40.8   | 9.56   | 9.00   | 19.04            |               |
| CND006c  | 228.96255 | 40.8   | 9.76   | 9.50   | 15.91            |               |
| CND008a  | 134.32185 | 40.8   | 11.15  | 10.25  | 7.02             | > 950/1000 °C |
| CND008b  | 628.62573 | 40.8   | 11.22  | 10.70  | 29.95            |               |
| CND008c  | 338.46103 | 40.8   | 10.50  | 10.40  | 18.24            |               |
| EHU238a  | 670.27954 | 40.8   | 11.92  | 10.76  | 29.72            | > 950/1000 °C |
| EHU238b  | 658.6488  | 40.8   | 11.82  | 10.02  | 33.97            |               |
| EHU238c  | 667.16309 | 40.8   | 12.22  | 10.34  | 31.25            |               |
| EHU239a  | 277.94763 | 40.8   | 11.96  | 11.10  | 11.54            | > 950/1000 °C |
| EHU239b  | 242.46101 | 40.8   | 11.86  | 9.82   | 12.97            |               |
| EHU239c  | 192.8838  | 40.8   | 10.92  | 10.06  | 10.68            |               |
| EHU240a  | 350.76205 | 40.8   | 11.20  | 11.08  | 15.61            | > 950/1000 °C |
| EHU240b  | 196.97119 | 40.8   | 10.22  | 11.06  | 9.64             |               |
| EHU240c  | 320.10815 | 40.8   | 9.38   | 10.34  | 19.53            |               |

**Taula 16:** *Testing method in 3-point bending: càlcul del mòdul de ruptura.*

aquests materials, és el factor més determinant en la disminució de la seva resistència.

A mode de conclusió, s'ha determinat que les produccions de teules basques presenten una baixa resistència a les fractures. És a dir, aquestes produccions no complien amb les propietats mecàniques requerides per a la funció que havien de desenvolupar i no presentaven un rendiment òptim.

#### 6.10.4 Conclusions

El conjunt de teules analitzat estaria format per, com a mínim, tres produccions diferents. Dues d'elles estan formades exclusivament per materials procedents del jaciment de Hare Harbour-1 (Quebec), mentre que la tercera estaria formada per materials tant del País Basc com del Quebec. Cal assenyalar que les produccions QBC1 i QBC2 presenten importants diferències químiques en comparació amb la resta de produccions basques identificades. En canvi, QBC3/PB2-b és clarament una producció basca. Tot i que no es pot descartar la comercialització d'aquests productes ceràmics, diverses consideracions arqueològiques fan més probable que es tracti com a mínim de dues produccions diferents (QBC3 i PB2-b), indiscriminables a nivell químic, de tallers ubicats en diferents zones del País Basc (que conformarien una zona d'incertitud). L'existència de nombroses teuleries (en general, una a cada vila durant l'època moderna) i el fet que siguin productes que pel seu cost de transport no es comercialitzaven a grans distàncies, fa pensar que les teules alabeses analitzades haurien estat produïdes a la pròpia vila de Vitoria-Gasteiz (o en una zona molt pròxima), mentre que les del Quebec s'haurien produït en una zona pròxima al port on estarien amarrats els vaixells pesquers durant el seu avituallament, per tant, a la zona cantàbrica (i no a la província d'Àlaba). En conclusió, tenint en compte la procedència i cronologia dels individus agrupats, és possible que estiguem davant de produccions provinents de diversos tallers bascos.

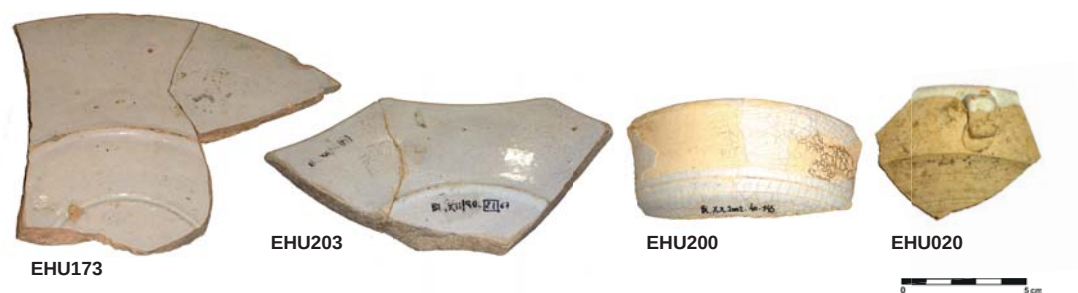
Quant a les seves propietats mecàniques, s'ha determinat que les produccions de teules basques, cuites a altes temperatures, presenten una baixa resistència a les fractures. És a dir, aquestes produccions no complien amb les propietats mecàniques requerides per a la funció que havien de desenvolupar i no presentaven un rendiment òptim. La seva resistència sembla ser inferior quan es sotmeten a baixes

temperatures (gelades), però el factor determinant és la composició de la pasta ceràmica i, especialment, la presència de grans inclusions en la matriu. Segurament per aquest motiu és tan abundant la presència de teules fracturades en els jaciments basco-canadencs.

## 6.11 PB10

A continuació s'analitzarà un grup format per 23 individus ceràmics (Ic) — EHU012, EHU014, EHU020, EHU171, EHU172, EHU173, EHU174, EHU175, EHU176, EHU187, EHU188, EHU190, EHU191, EHU192, EHU193, EHU194, EHU195, EHU198, EHU200, EHU201, EHU203, EHU204 i EHU206—, els quals possiblement corresponen a dues produccions diferents. No obstant, s'ha cregut convenient analitzar conjuntament tots aquests individus i denominar les dues agrupacions PB10-a i PB10-b, ja que com es veurà seguidament es diferenciïen bàsicament pels seus continguts en ceri.

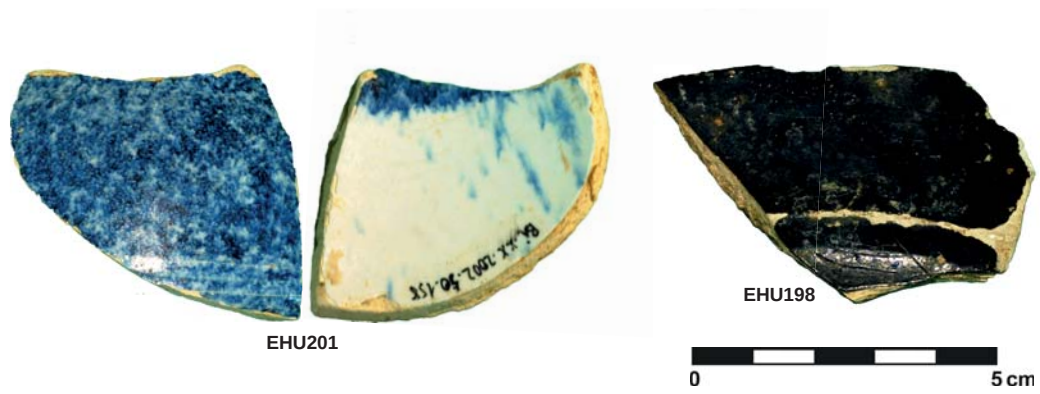
Es tracta d'un conjunt de ceràmiques majòliques, vidrades majoritàriament en blanc i sense decoració (obra blanca) (Fig. 106). No obstant, per una banda, dos individus presenten un vidrat de color diferent: esponjat en blau i lilós-negrós (Fig. 107). Per altra banda, en alguns fragments es conserven restes de pigments blaus o verds. Aquesta agrupació està formada exclusivament per ceràmiques de taula (onze escudelles, nou plats, dos pitxers i una gerreta), entre les quals predominen les formes obertes (Fig. 106i 108).



**Figura 106:** Plats i escudelles de ceràmica majòlica (Fotografies d'Escribano-Ruiz).

Aquests individus procedeixen tant d'excavacions realitzades a la província d'Àlaba com a la de Biscaia. Per una banda, el Campillo Sud i el Palau Ruiz de Vergara (Vitoria-Gasteiz) i el Castell de Lanos (Ocio). Per altra banda, el carrer de la Ribera i el carrer Tendería (Bilbao), el carrer Zaharra i el carrer Barria (Orduña) i el carrer Komentukale (Durango). Les unitats estratigràfiques (UE) de les quals procedeixen aquests individus estan datades dels ss. XVI i/o XVII, excepte una que data de





**Figura 107:** Pitxer amb vidrat esponjat en blau i plat amb vidrat lilós-negrós.

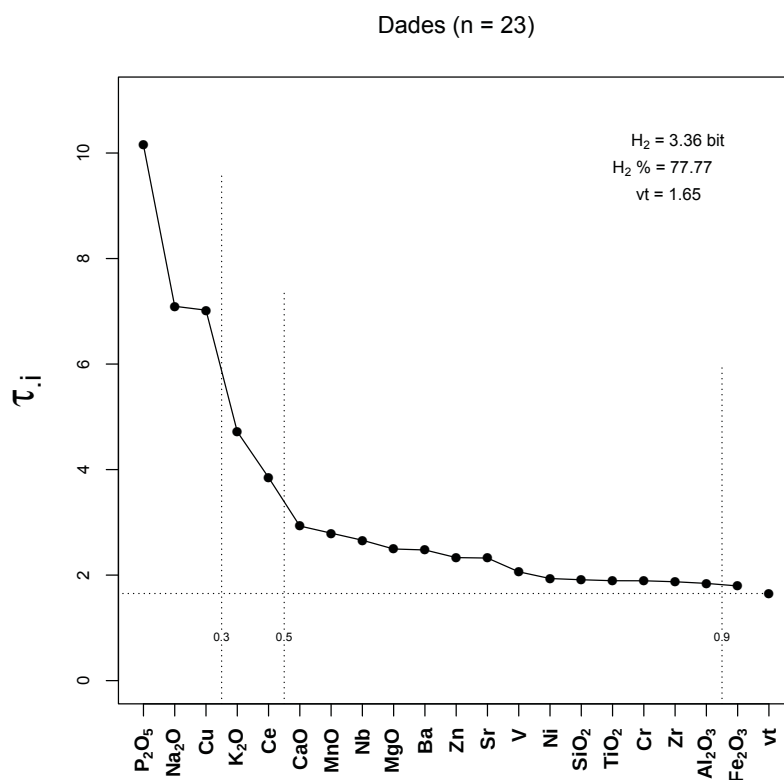


**Figura 108:** Gerreta amb restes de pigment verd (Fotografia d'Escribano-Ruiz).

finals del s. XV - principis del s. XVI (Inventari, Annex 2 i Fotografies, Annex 3).

### 6.11.1 Caracterització química

La matriu de variació composicional (MVC) mostra una variació total (vt) de 1.651358 (Taula 17 i Fig. 109), molt superior a l'esperada per a una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). La major part de la variabilitat química està associada als components  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$  i Cu ( $vt/\tau_i < 0.3$ ). Aquesta està també fortament influenciada per les variacions relatives dels components  $K_2O$  i Ce ( $vt/\tau_i < 0.5$ ). En contraposició, el component que introdueix una variabilitat més baixa al conjunt de dades és el  $Fe_2O_3$ , motiu pel qual ha estat escollit com a divisor en la transformació en logaritmes de raons.



**Figura 109:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 23 Ic de PB10. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

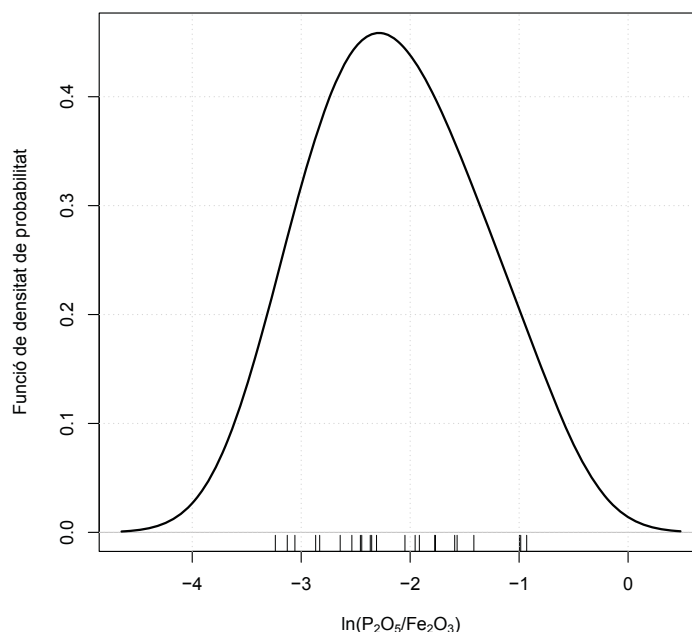
Com s'ha esmentat anteriorment, l'alta variabilitat introduïda pel  $P_2O_5$  ( $vt/\tau_i = 0.162687$ ,  $\tau_i = 10.150515$ ) i el Cu ( $vt/\tau_i = 0.235199$ ,  $\tau_i = 7.021113$ ) (Taula 17 i Fig. 109) pot ser deguda a la presència d'alguna alteració i/o contaminació postdeposicional.

|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO      | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|----------|-------------------|------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.010753                       | 0.051127 | 0.471503                      | 0.012184         | 0.030718 | 0.071691 | 0.315392          | 0.133723         | 0.010939         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.010753                       | 0                              | 0.078543 | 0.439493                      | 0.001228         | 0.068403 | 0.090988 | 0.317379          | 0.103080         | 0.002367         |
| MnO                            | 0.051127                       | 0.078543                       | 0        | 0.554425                      | 0.075225         | 0.068168 | 0.105725 | 0.342268          | 0.223033         | 0.079396         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.471503                       | 0.439493                       | 0.554425 | 0                             | 0.447218         | 0.574886 | 0.573438 | 1.015021          | 0.464973         | 0.462932         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.012184                       | 0.001228                       | 0.075225 | 0.447218                      | 0                | 0.074326 | 0.095693 | 0.328427          | 0.097083         | 0.002176         |
| MgO                            | 0.030718                       | 0.068403                       | 0.068168 | 0.574886                      | 0.074326         | 0        | 0.075861 | 0.287737          | 0.251902         | 0.069773         |
| CaO                            | 0.071691                       | 0.090988                       | 0.105725 | 0.573438                      | 0.095693         | 0.075861 | 0        | 0.351545          | 0.241827         | 0.083755         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.315392                       | 0.317379                       | 0.342268 | 1.015021                      | 0.328427         | 0.287737 | 0.351545 | 0                 | 0.710942         | 0.332013         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.133723                       | 0.103080                       | 0.223033 | 0.464973                      | 0.097083         | 0.251902 | 0.241827 | 0.710942          | 0                | 0.092774         |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.010939                       | 0.002367                       | 0.079396 | 0.462932                      | 0.002176         | 0.069773 | 0.083755 | 0.332013          | 0.092774         | 0                |
| Ba                             | 0.039030                       | 0.023065                       | 0.122606 | 0.334423                      | 0.021013         | 0.124325 | 0.154544 | 0.456712          | 0.075508         | 0.025089         |
| Nb                             | 0.041833                       | 0.019669                       | 0.133226 | 0.458964                      | 0.018015         | 0.123581 | 0.138244 | 0.438559          | 0.044009         | 0.015814         |
| Zr                             | 0.010655                       | 0.006003                       | 0.077264 | 0.504576                      | 0.005756         | 0.061851 | 0.081156 | 0.291202          | 0.122966         | 0.003702         |
| Sr                             | 0.038927                       | 0.048496                       | 0.087855 | 0.448916                      | 0.049798         | 0.073378 | 0.032600 | 0.386369          | 0.166514         | 0.046774         |
| Ce                             | 0.134180                       | 0.159085                       | 0.145846 | 0.712945                      | 0.164621         | 0.119118 | 0.140356 | 0.185203          | 0.475334         | 0.169037         |
| V                              | 0.032925                       | 0.033108                       | 0.078621 | 0.545860                      | 0.035180         | 0.060979 | 0.079226 | 0.227057          | 0.224725         | 0.038343         |
| Zn                             | 0.054135                       | 0.051595                       | 0.109710 | 0.266629                      | 0.057178         | 0.095187 | 0.123600 | 0.321376          | 0.202168         | 0.061810         |
| Cu                             | 0.300453                       | 0.352997                       | 0.297873 | 0.864279                      | 0.365282         | 0.235098 | 0.310832 | 0.282777          | 0.724203         | 0.369221         |
| Ni                             | 0.011083                       | 0.010534                       | 0.085903 | 0.502615                      | 0.013473         | 0.046898 | 0.106081 | 0.281357          | 0.149316         | 0.014324         |
| Cr                             | 0.023371                       | 0.026077                       | 0.078266 | 0.507419                      | 0.029662         | 0.052714 | 0.073135 | 0.223667          | 0.213493         | 0.031682         |
| $\tau_i$                       | 1.794620                       | 1.842864                       | 2.795081 | 10.150515                     | 1.893538         | 2.494904 | 2.930295 | 7.095004          | 4.717573         | 1.911923         |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.920171                       | 0.896082                       | 0.590809 | 0.162687                      | 0.872102         | 0.661892 | 0.563546 | 0.232749          | 0.350044         | 0.863716         |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.995319                       | 0.976577                       | 0.985357 | 0.814301                      | 0.972216         | 0.954231 | 0.972407 | 0.729917          | 0.810873         | 0.972832         |

|                                | Ba       | Nb       | Zr       | Sr       | Ce       | V        | Zn       | Cu       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.039030 | 0.041833 | 0.010655 | 0.038927 | 0.134180 | 0.032925 | 0.054135 | 0.300453 | 0.011083 | 0.023371 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.023065 | 0.019669 | 0.006003 | 0.048496 | 0.159085 | 0.033108 | 0.051595 | 0.352997 | 0.010534 | 0.026077 |
| MnO                            | 0.122606 | 0.133226 | 0.077264 | 0.087855 | 0.145846 | 0.078621 | 0.109710 | 0.297873 | 0.085903 | 0.078266 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.334423 | 0.458964 | 0.504576 | 0.448916 | 0.712945 | 0.545860 | 0.266629 | 0.864279 | 0.502615 | 0.507419 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.021013 | 0.018015 | 0.005756 | 0.049798 | 0.164621 | 0.035180 | 0.057178 | 0.365282 | 0.013473 | 0.029662 |
| MgO                            | 0.124325 | 0.123581 | 0.061851 | 0.073378 | 0.119118 | 0.060979 | 0.095187 | 0.235098 | 0.046898 | 0.052714 |
| CaO                            | 0.154544 | 0.138244 | 0.081156 | 0.032600 | 0.140356 | 0.079226 | 0.123600 | 0.310832 | 0.106081 | 0.073135 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.456712 | 0.438559 | 0.291202 | 0.386369 | 0.185203 | 0.227057 | 0.321376 | 0.282777 | 0.281357 | 0.223667 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.075508 | 0.044009 | 0.122966 | 0.166514 | 0.475334 | 0.224725 | 0.202168 | 0.724203 | 0.149316 | 0.213493 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.025089 | 0.015814 | 0.003702 | 0.046774 | 0.169037 | 0.038343 | 0.061810 | 0.369221 | 0.014324 | 0.031682 |
| Ba                             | 0        | 0.027868 | 0.039548 | 0.071337 | 0.239331 | 0.081504 | 0.058426 | 0.466353 | 0.046010 | 0.070287 |
| Nb                             | 0.027868 | 0        | 0.028565 | 0.084803 | 0.280988 | 0.094324 | 0.096871 | 0.489998 | 0.040024 | 0.085291 |
| Zr                             | 0.039548 | 0.028565 | 0        | 0.053202 | 0.140588 | 0.029430 | 0.067507 | 0.318193 | 0.010014 | 0.021760 |
| Sr                             | 0.071337 | 0.084803 | 0.053202 | 0        | 0.150958 | 0.055152 | 0.072857 | 0.336223 | 0.068011 | 0.051117 |
| Ce                             | 0.239331 | 0.280988 | 0.140588 | 0.150958 | 0        | 0.062267 | 0.174764 | 0.191021 | 0.138668 | 0.066154 |
| V                              | 0.081504 | 0.094324 | 0.029430 | 0.055152 | 0.062267 | 0        | 0.080674 | 0.263699 | 0.030474 | 0.008995 |
| Zn                             | 0.058426 | 0.096871 | 0.067507 | 0.072857 | 0.174764 | 0.080674 | 0        | 0.314136 | 0.061790 | 0.061319 |
| Cu                             | 0.466353 | 0.489998 | 0.318193 | 0.336223 | 0.191021 | 0.263699 | 0.314136 | 0        | 0.294271 | 0.244203 |
| Ni                             | 0.046010 | 0.040024 | 0.010014 | 0.068011 | 0.138668 | 0.030474 | 0.061790 | 0.294271 | 0        | 0.023917 |
| Cr                             | 0.070287 | 0.085291 | 0.021760 | 0.051117 | 0.066154 | 0.008995 | 0.061319 | 0.244203 | 0.023917 | 0        |
| $\tau_i$                       | 2.476978 | 2.660645 | 1.873938 | 2.323288 | 3.850464 | 2.062542 | 2.331732 | 7.021113 | 1.934762 | 1.892530 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.666683 | 0.620661 | 0.881223 | 0.710785 | 0.428872 | 0.800642 | 0.708211 | 0.235199 | 0.853520 | 0.872566 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.855953 | 0.896294 | 0.989700 | 0.978869 | 0.740178 | 0.960133 | 0.919436 | 0.646691 | 0.991439 | 0.967343 |
| vt                             | 1.651358 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

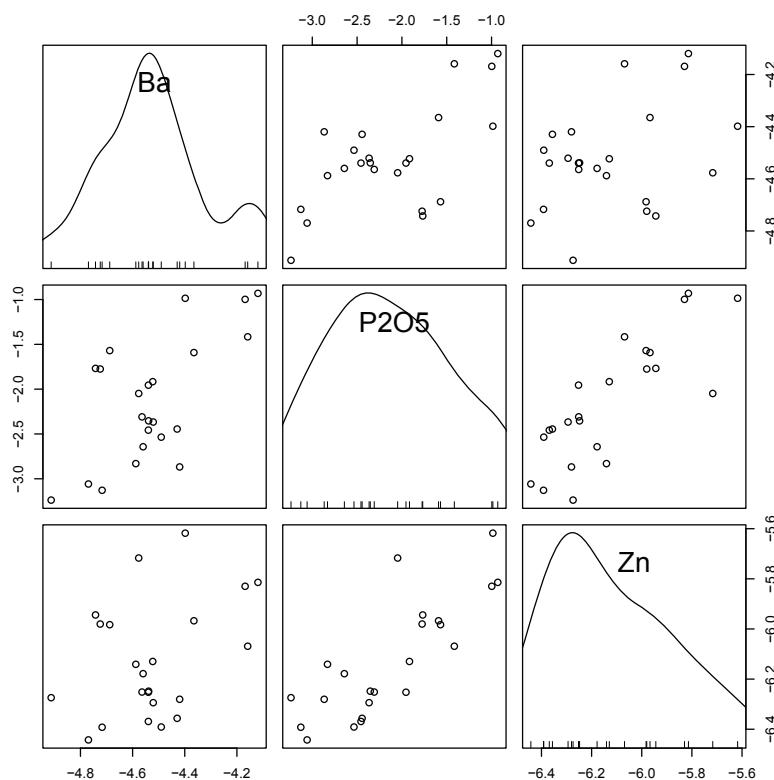
**Taula 17:** Matriu de variació composicional dels 23 Ic de PB10. A cada columna  $i$  ( $i=1, \dots, S$ ) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna  $i$ ; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) i els valors corresponents  $\tau_i$  ( $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, S$ ).



**Figura 110:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  dels 23 Ic de PB10.

Els valors de fòsfor d'aquests individus oscil·len entre 0.16 % i 1.51 %, en dades normalitzades. Com es pot observar en el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Fig. 110), els valors d'aquest component presenten una clara distribució unimodal la qual és pràcticament simètrica. Si bé, s'observa una petita asimetria a la dreta de la distribució, degut al fet que 3 Ic (EHU171, EHU188 i EHU190) presenten valors més elevats (superiors a l'1 %). Tot i que l'increment del contingut de fòsfor, i la conseqüent dispersió dels seus valors, pot ser degut a la presència de matèria orgànica en el medi deposicional (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a), tenint en compte aquesta distribució unimodal dels seus valors, cal considerar altres opcions, no excloents.

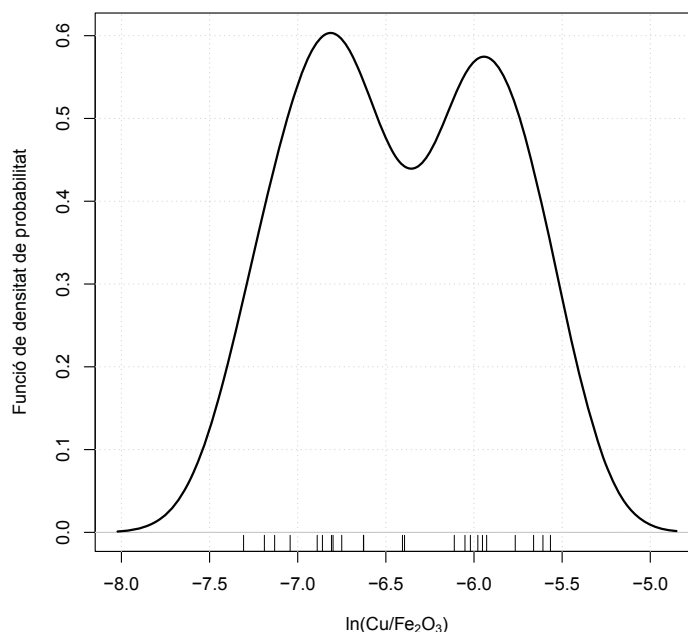
En aquest sentit, i tal com es pot observar en la matriu de diagrames de dispersió dels  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{Ba}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{Zn}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  i  $\ln(\text{Ba}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{Zn}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Fig. 111), existeix una correlació positiva entre el  $\text{P}_2\text{O}_5$  i el Ba, així com entre el  $\text{P}_2\text{O}_5$  i el Zn. Tot i que no ha estat confirmat mitjançant cap altra tècnica analítica, no es pot descartar la possibilitat que això sigui degut a la presència d'inclusions d'algun fosfat de bari i/o zinc.



**Figura 111:** Matriu de diagrames de dispersió dels  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\ln(\text{Ba}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  i  $\ln(\text{Zn}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  dels 23 Ic de PB10.

Quant al coure, l'alta variabilitat introduïda per aquest component pot ser deguda a un enriquiment postdeposicionals d'alguns individus, degut a un procés de contaminació per la proximitat del fragment ceràmic durant l'enterrament a un objecte fet amb coure (Buxeda i Garrigós, 2010). No obstant, resulta difícil detectar aquesta aportació secundària, igual que com s'ha vist en el cas del fòsfor, ja que aquests individus presenten uns valors molt dispersos, els quals oscil·len entre 22 ppm i 153 ppm, en dades normalitzades. En el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Fig. 112) s'observa una distribució bimodal, amb una distribució gairebé idèntica, en número d'individus, entre les dues modes.

D'altra banda, alta variabilitat introduïda pel  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{vt}/\tau_i = 0.232749$ ,  $\tau_i = 7.095004$ ) i el  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\text{vt}/\tau_i = 0.350044$ ,  $\tau_i = 4.717573$ ) (Taula 17 i Fig. 109) és deguda a la presència d'analcima: una zeolita sòdica que, com s'ha esmentat anteriorment, apareix com a resultat de l'alteració de ceràmiques calcàries amb so-



**Figura 112:** Gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat a partir del mètode *kernel* dels valors  $\ln(\text{Cu}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  dels 23 Ic de PB10.

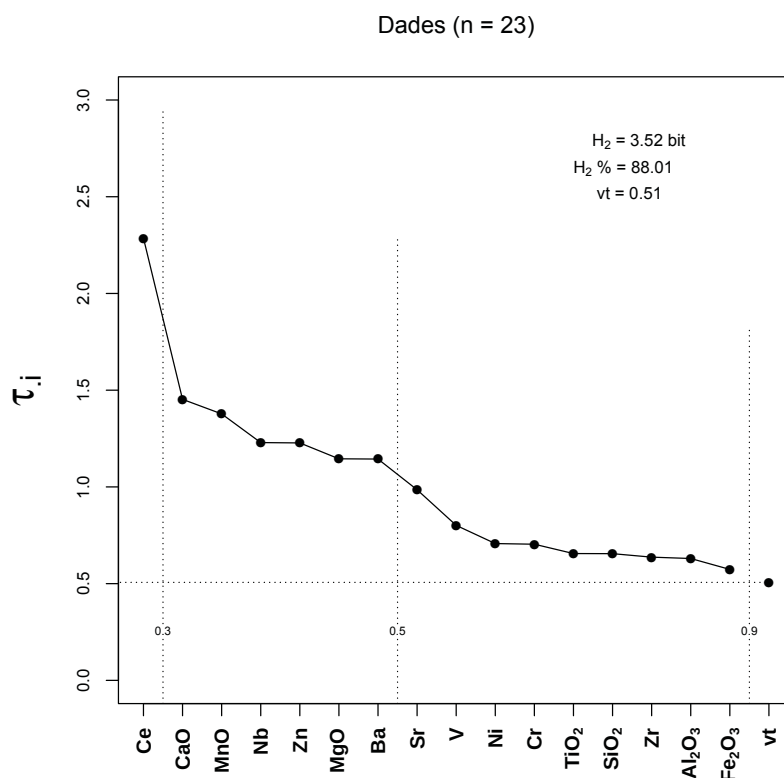
breccions poc severes (Buxeda i Garrigós, 1999a; Schwedt *et al.*, 2006). Es tracta d'un doble procés d'alteració de la fase vítria de la ceràmica, amb la lixiviació d'àlcals (potassi i rubidi) i la subseqüent cristal·lització d'analcima, amb la incorporació de sodi de les aigües circulants. Aquesta alteració ha estat detectada en 5 dels individus d'aquest grup i confirmada amb l'anàlisi per DRX, on es veu clarament la presència d'analcima. En el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Fig. ??) es pot observar com els individus no afectats per aquest procés d'alteració presenten, en general, valors relatius més baixos de sodi i més alts de potassi, mentre que aquests valors són més alts en sodi i més baixos en potassi per aquells individus alterats.

|                                | 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       |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|------------------|----------|----------|------------------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.010753                       | 0.051127 | 0.012184         | 0.030718 | 0.071691 | 0.010939         | 0.039030 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.010753                       | 0                              | 0.078543 | 0.001228         | 0.068403 | 0.090988 | 0.002367         | 0.023065 |
| MnO                            | 0.051127                       | 0.078543                       | 0        | 0.075225         | 0.068168 | 0.105725 | 0.079396         | 0.122606 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.012184                       | 0.001228                       | 0.075225 | 0                | 0.074326 | 0.095693 | 0.002176         | 0.021013 |
| MgO                            | 0.030718                       | 0.068403                       | 0.068168 | 0.074326         | 0        | 0.075861 | 0.069773         | 0.124325 |
| CaO                            | 0.071691                       | 0.090988                       | 0.105725 | 0.095693         | 0.075861 | 0        | 0.083755         | 0.154544 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.010939                       | 0.002367                       | 0.079396 | 0.002176         | 0.069773 | 0.083755 | 0                | 0.025089 |
| Ba                             | 0.039030                       | 0.023065                       | 0.122606 | 0.021013         | 0.124325 | 0.154544 | 0.025089         | 0        |
| Nb                             | 0.041833                       | 0.019669                       | 0.133226 | 0.018015         | 0.123581 | 0.138244 | 0.015814         | 0.027868 |
| Zr                             | 0.010655                       | 0.006003                       | 0.077264 | 0.005756         | 0.061851 | 0.081156 | 0.003702         | 0.039548 |
| Sr                             | 0.038927                       | 0.048496                       | 0.087855 | 0.049798         | 0.073378 | 0.032600 | 0.046774         | 0.071337 |
| Ce                             | 0.134180                       | 0.159085                       | 0.145846 | 0.164621         | 0.119118 | 0.140356 | 0.169037         | 0.239331 |
| V                              | 0.032925                       | 0.033108                       | 0.078621 | 0.035180         | 0.060979 | 0.079226 | 0.038343         | 0.081504 |
| Zn                             | 0.054135                       | 0.051595                       | 0.109710 | 0.057178         | 0.095187 | 0.123600 | 0.061810         | 0.058426 |
| Ni                             | 0.011083                       | 0.010534                       | 0.085903 | 0.013473         | 0.046898 | 0.106081 | 0.014324         | 0.046010 |
| Cr                             | 0.023371                       | 0.026077                       | 0.078266 | 0.029662         | 0.052714 | 0.073135 | 0.031682         | 0.070287 |
| $\tau_i$                       | 0.573549                       | 0.629915                       | 1.377481 | 0.655528         | 1.145281 | 1.452654 | 0.654982         | 1.143982 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.883222                       | 0.804191                       | 0.367752 | 0.772768         | 0.442312 | 0.348721 | 0.773412         | 0.442814 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.971805                       | 0.928997                       | 0.819046 | 0.918402         | 0.678751 | 0.556972 | 0.923335         | 0.880713 |

|                                | Nb       | Zr       | Sr       | Ce       | V        | Zn       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.041833 | 0.010655 | 0.038927 | 0.134180 | 0.032925 | 0.054135 | 0.011083 | 0.023371 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.019669 | 0.006003 | 0.048496 | 0.159085 | 0.033108 | 0.051595 | 0.010534 | 0.026077 |
| MnO                            | 0.133226 | 0.077264 | 0.087855 | 0.145846 | 0.078621 | 0.109710 | 0.085903 | 0.078266 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.018015 | 0.005756 | 0.049798 | 0.164621 | 0.035180 | 0.057178 | 0.013473 | 0.029662 |
| MgO                            | 0.123581 | 0.061851 | 0.073378 | 0.119118 | 0.060979 | 0.095187 | 0.046898 | 0.052714 |
| CaO                            | 0.138244 | 0.081156 | 0.032600 | 0.140356 | 0.079226 | 0.123600 | 0.106081 | 0.073135 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.015814 | 0.003702 | 0.046774 | 0.169037 | 0.038343 | 0.061810 | 0.014324 | 0.031682 |
| Ba                             | 0.027868 | 0.039548 | 0.071337 | 0.239331 | 0.081504 | 0.058426 | 0.046010 | 0.070287 |
| Nb                             | 0        | 0.028565 | 0.084803 | 0.280988 | 0.094324 | 0.096871 | 0.040024 | 0.085291 |
| Zr                             | 0.028565 | 0        | 0.053202 | 0.140588 | 0.029430 | 0.067507 | 0.010014 | 0.021760 |
| Sr                             | 0.084803 | 0.053202 | 0        | 0.150958 | 0.055152 | 0.072857 | 0.068011 | 0.051117 |
| Ce                             | 0.280988 | 0.140588 | 0.150958 | 0        | 0.062267 | 0.174764 | 0.138668 | 0.066154 |
| V                              | 0.094324 | 0.029430 | 0.055152 | 0.062267 | 0        | 0.080674 | 0.030474 | 0.008995 |
| Zn                             | 0.096871 | 0.067507 | 0.072857 | 0.174764 | 0.080674 | 0        | 0.061790 | 0.061319 |
| Ni                             | 0.040024 | 0.010014 | 0.068011 | 0.138668 | 0.030474 | 0.061790 | 0        | 0.023917 |
| Cr                             | 0.085291 | 0.021760 | 0.051117 | 0.066154 | 0.008995 | 0.061319 | 0.023917 | 0        |
| $\tau_i$                       | 1.229115 | 0.637000 | 0.985265 | 2.285961 | 0.801201 | 1.227423 | 0.707203 | 0.703748 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.412143 | 0.795246 | 0.514148 | 0.221601 | 0.632265 | 0.412711 | 0.716303 | 0.719820 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.913904 | 0.955985 | 0.808041 | 0.343811 | 0.663044 | 0.947343 | 0.945392 | 0.742516 |
| vt                             | 0.506571 |          |          |          |          |          |          |          |

**Taula 18:** Matriu de variació composicional dels 23 Ic de PB10. A cada columna  $i$  ( $i=1, \dots, S$ ) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna  $i$ ; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) i els valors corresponents  $\tau_i$  ( $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, S$ ).

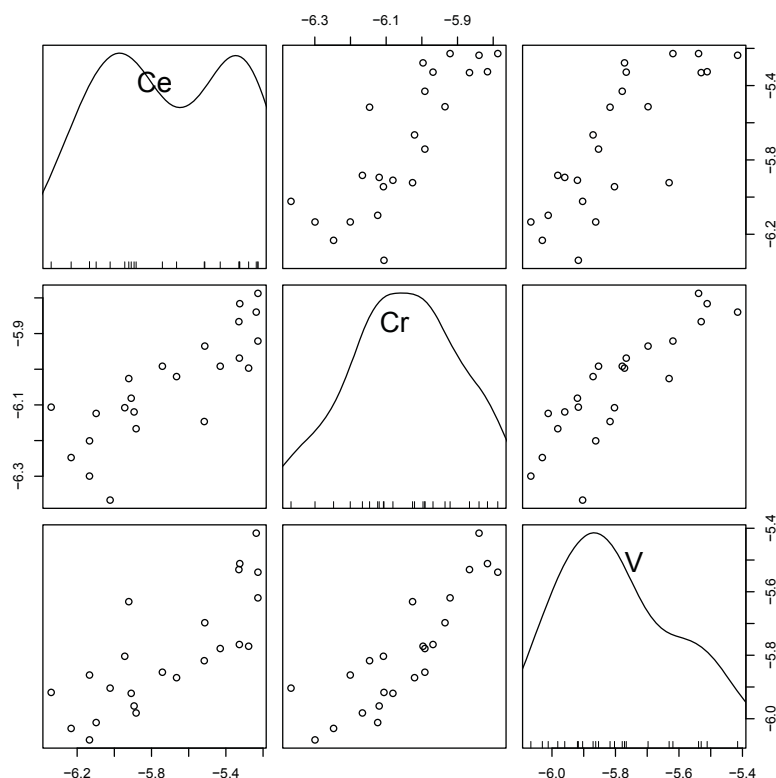


**Figura 113:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 23 Ic de PB10.  $vt$  = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible;  $n$  = número d'individus.

Al realitzar novament la MVC, sense tenir en compte els components  $P_2O_5$ , Cu,  $Na_2O$  i  $K_2O$ , la  $vt$  disminueix considerablement ( $vt = 0.51$ ), sent un valor molt més acceptable per a una agrupació monogènica (Taula 18 i Fig. 113). En aquest cas, l'element que introdueix una major variabilitat en el conjunt de dades és el Ce ( $vt/\tau_i = 0.221601$ ,  $\tau_i = 2.285961$ ), seguit del Ca ( $vt/\tau_i = 0.348721$ ,  $\tau_i = 1.452654$ ). Per contra, el component que introdueix una variabilitat més baixa segueix sent el  $Fe_2O_3$ .

Amb referència al ceri, tal com s'ha esmentat de forma introductòria, els valors d'aquest component (que oscil·len entre 59 ppm i 213 ppm, en dades normalitzades) podrien estar definint dues produccions diferents. En el gràfic d'estimació de la funció de densitat de probabilitat dels valors  $\ln(Ce/Fe_2O_3)$  (Fig. 114) s'observa una distribució bimodal, amb un solapament dels extrems de les dues modes. Així mateix, en la matriu de diagrames de dispersió dels  $\ln(Ce/Fe_2O_3)$ - $\ln(Cr/Fe_2O_3)$ ,



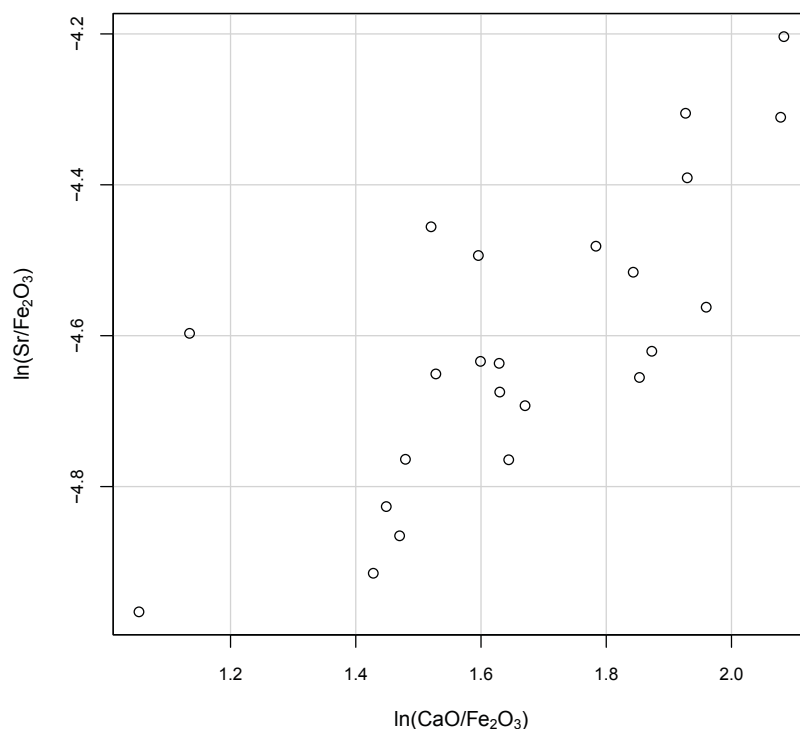


**Figura 114:** Matriu de diagrames de dispersió dels  $\ln(\text{Ce}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\ln(\text{Cr}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  i  $\ln(\text{V}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  dels 23 Ic de PB10.

$\ln(\text{Ce}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{V}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  i  $\ln(\text{Cr}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{V}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Fig. 114) es pot observar una correlació positiva entre els components ceri, vanadi i crom.

Finalment, pel que fa al CaO, cal assenyalar que els individus d'aquesta agrupació presenten uns valors que oscil·len entre 10.51 % i 26.12 %, en valors normalitzats. És a dir, es tracta de ceràmiques definides tècnicament com a calcàries (5-6 % < CaO < 15-20 %) i altament calcàries (CaO > 15-20 %). Com es pot observar en el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{Sr}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Fig. 115), el calci i l'estronci (amb valors normalitzats que oscil·len entre 247 ppm i 442 ppm) presenten una correlació positiva. Per tant, en gran part, aquests dos components estarien relacionats amb les inclusions calcàries afegides pel ceramista a la pasta, per tal d'obtenir una pasta de color clar.

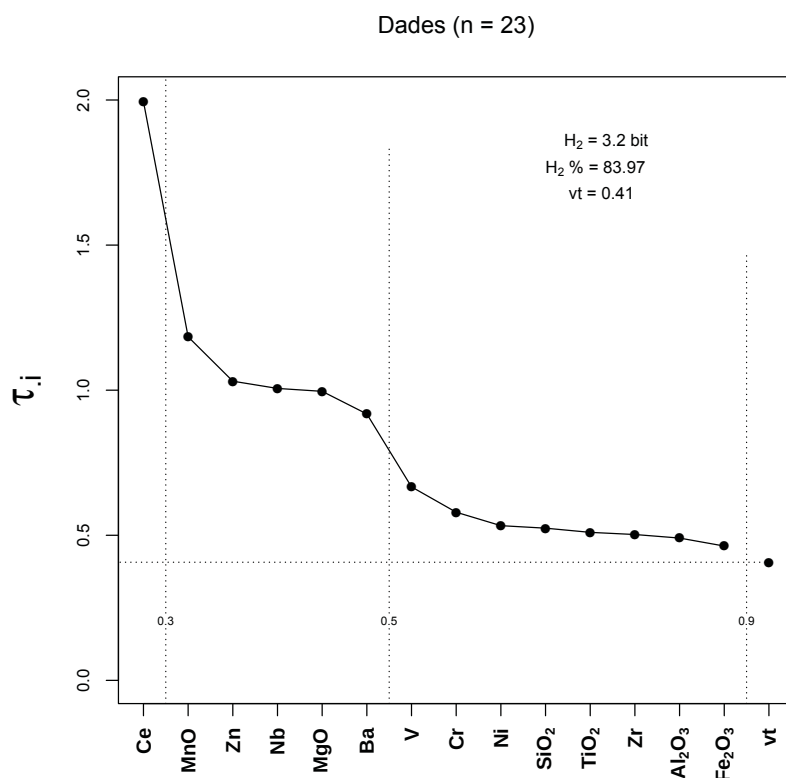
En repetir el càlcul de la MVC sense tenir en compte el CaO i el Sr, ja que les diferències en el seus valors poden ser degudes a una major o menor addició de desgreixant calcari per part del ceramista, el valor de la  $v_t$  és de 0.41 (Fig. 116),



**Figura 115:** Diagrama bivariant del  $\ln(\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  a les abscisses i del  $\ln(\text{Sr}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  a les ordenades dels 23 Ic de PB10.

sent un reflex més clar d'una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003).

Els resultats de l'anàlisi química es poden resumir en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, amb el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 117). En aquest gràfic es pot observar, per una banda, com els individus es fusionen a una distància ultramètrica inferior a 0.8, a excepció de l'Ic EHU173, que s'uneix a una distància lleugerament major. Per altra banda, s'observen també dues grans agrupacions, les quals corresponen la distribució bimodal dels valors  $\ln(\text{Ce}/\text{Fe}_2\text{O}_3)$  (Fig. 114). És a dir, els individus s'agrupen sobretot en funció dels seus continguts de Ce i, en menor mesura, de V i Cr, elements que presenten una correlació positiva (Fig. 114). Els individus de la primera agrupació, anomena-

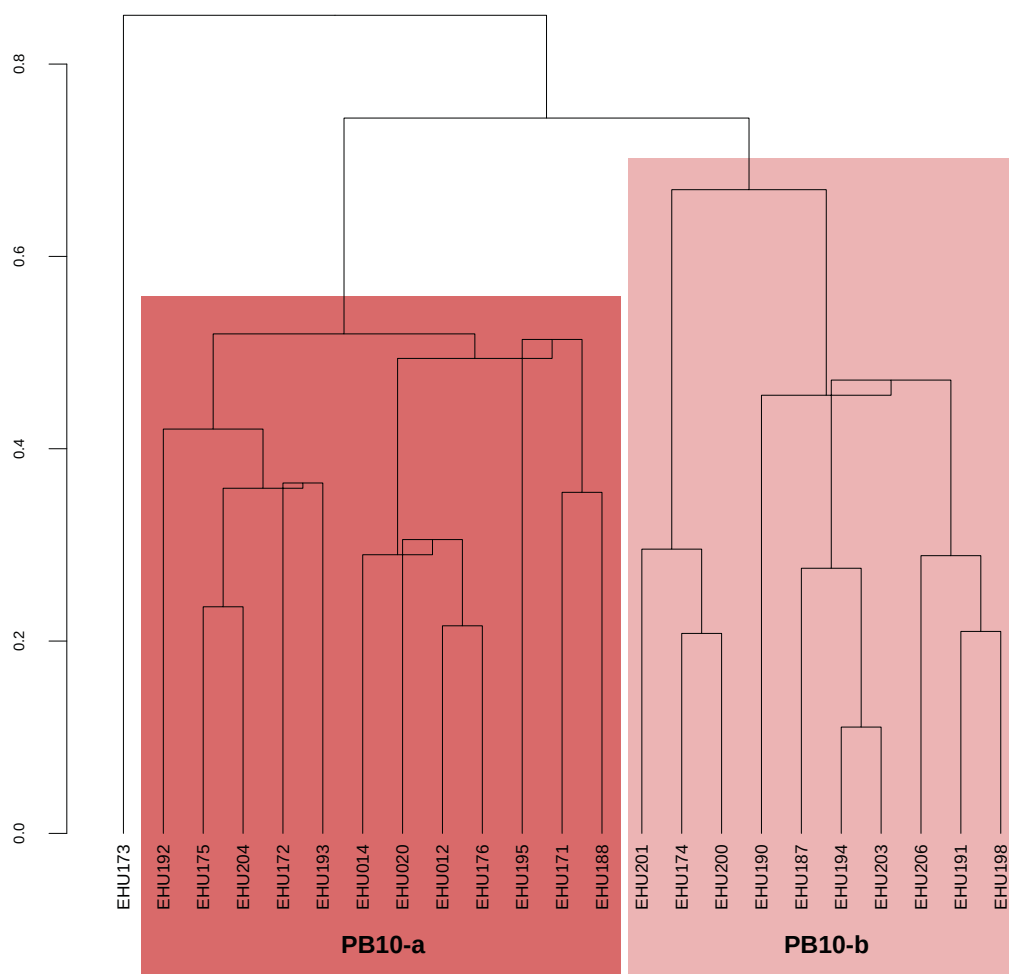


**Figura 116:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 23 Ic de PB10. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

da PB10-a i representada en rosa fosc, presenten valors de Ce, V i Cr inferiors als de la segona agrupació, anomenada PB10-b i representada en rosa clar (Taula 19). Quant a l'Ic EHU173, tot i presentar lleugeres diferències en els seus valors de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i MgO, entre altres, cal incloure'l dins de l'agrupació PB1-a.

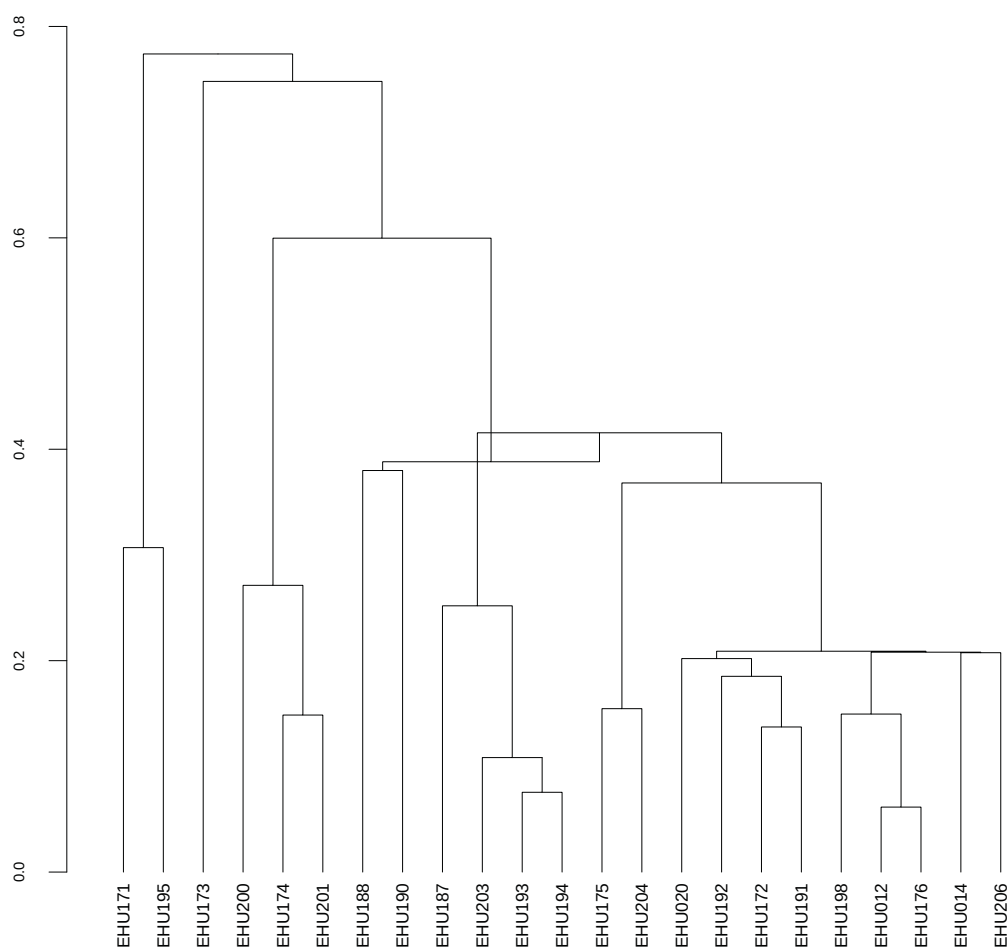
En el dendrograma resultant de l'AA sobre la mateixa subcomposició que l'anterior però sense tenir en compte els components Ce, V i Cr (Fig. 118) es pot observar, per una banda, com els individus es fusionen a una distància ultramètrica lleugerament inferior que en el dendrograma anterior (Fig. 117). Per altra banda, s'observa com els individus de PB10-a i PB10-b es barregen entre ells.

A la Taula 19 es presenta la mitjana i la desviació estàndard de les agrupacions PB10-a i PB10-b. Cal destacar que es tracta de dues produccions ceràmiques altament calcàries ( $\text{CaO} > 15\text{-}20 \%$ ), amb un contingut relativament baix de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i mitjà de MgO ( $1\% < \text{MgO} < 5\%$ ). Aquests dos últims elements, tal com es pot observar en



**Figura 117:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 23 Ic de PB10, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  i  $\text{Cr}$ , transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com a divisor.

el diagrama bivariant dels  $\ln(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $\ln(\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  (Fig. 119), presenten una correlació positiva. Cal destacar que aquests alts continguts de  $\text{CaO}$ , com a resultat probablement de l'abundància de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) afegida pel ceramista, són molt importants per tal d'aconseguir un color rosat o cremós de la matriu ceràmica (Molera *et al.*, 1998). Les pastes calcàries cuites a altes temperatures afavoreixen el desenvolupament de colors clars, degut a la descomposició de la calcita, el desenvolupament de piroxens i la baixa presència d'òxids de ferro (sobretot d'hematites) en coccions oxidants (Maniatis *et al.*, 1981, 1983; Molera *et al.*, 1998). En el cas de les



**Figura 118:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 23 Ic de PB10, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Zn i Ni, transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com a divisor.

majòliques, aquests colors clars són altament desitjats, ja que així s'evita un major contingut de partícules opacitzants en el vidrat per tal que aquest sigui totalment opac.

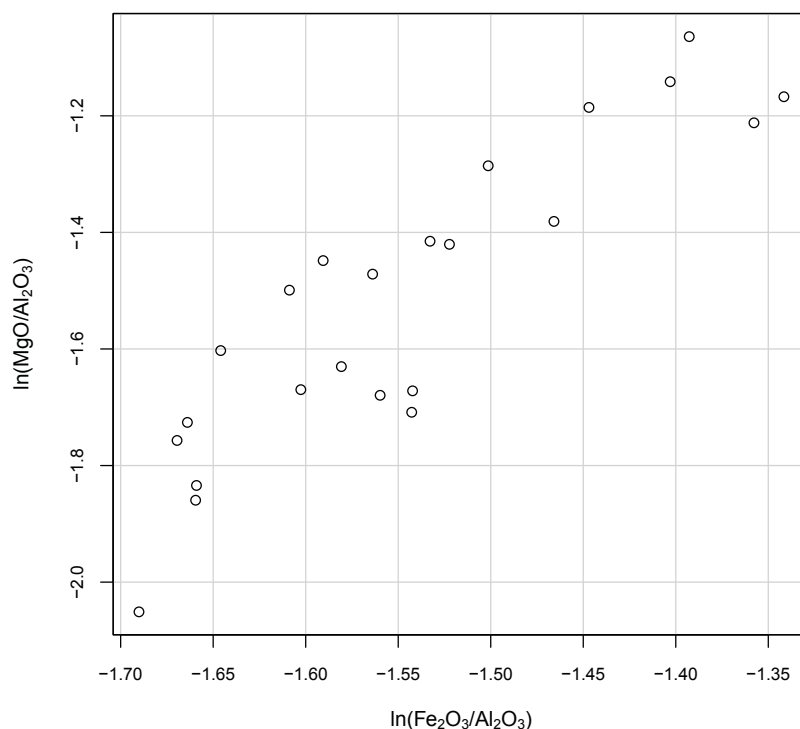
Finalment, tot i no haver estat pres en consideració en el tractament estadístic, cal esmentar els alts continguts de Pb que presenten els individus de PB10-b, els quals oscil·len entre 2.10 % i 0.94 % (Taula 29, Annex 1). Es tracta dels valors de Pb més alts de tots els individus analitzats en la present Tesi Doctoral<sup>53</sup> i, òbviam-

<sup>53</sup>Els valors de Pb dels individus de PB10-a també són elevats, però no destaquen respecte a la resta d'individus analitzats.

|                                        | PB10-a   |      | PB10-b   |      |
|----------------------------------------|----------|------|----------|------|
|                                        | (n = 13) |      | (n = 10) |      |
|                                        | x        | s    | x        | s    |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 3.50     | 0.23 | 3.68     | 0.37 |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 16.75    | 1.47 | 16.78    | 0.93 |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.03     | 0.01 | 0.03     | 0.01 |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 0.60     | 0.43 | 0.43     | 0.33 |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 0.74     | 0.07 | 0.73     | 0.04 |
| <b>MgO</b> (%)                         | 3.42     | 0.66 | 4.22     | 0.93 |
| <b>CaO</b> (%)                         | 18.49    | 5.12 | 20.16    | 2.57 |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.27     | 0.09 | 0.65     | 0.23 |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 2.95     | 0.45 | 1.72     | 0.37 |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 53.11    | 3.28 | 51.44    | 2.38 |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 423      | 99   | 356      | 34   |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 17       | 2    | 14       | 1    |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 185      | 15   | 195      | 13   |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 357      | 70   | 365      | 44   |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 88       | 15   | 176      | 19   |
| <b>V</b> (ppm)                         | 95       | 9    | 130      | 11   |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 77       | 20   | 84       | 19   |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 45       | 20   | 99       | 36   |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 33       | 5    | 37       | 3    |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 75       | 7    | 98       | 6    |

**Taula 19:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels Ic de PB10-a i PB10-b. n: nombre d'individus; ppm: parts per milió.

ment, superant els límits de regressió (establerts en 928 ppm i 1162 ppm, segons les condicions analítiques fins a l'any 2010 i actuals, respectivament) (Taules 25 i 27). En general, això és degut a l'alteració dels seus valors per la difusió en la matriu del propi vidrat. No obstant, i com es veurà en el següent apartat, la presència d'inclusions de Pb a l'interior de la mostra ha contribuït també, i significativament, a l'augment dels seus valors.



**Figura 119:** Diagrama bivariant del  $\ln(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3)$  en abscisses i  $\ln(\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3)$  a les ordenades dels 23 Ic de PB10.

### 6.11.2 Caracterització mineralògica i microestructural

L'estudi dels difractogrames, obtinguts per l'anàlisi de DRX, dels 23 Ic de PB10 ha permès identificar, d'acord amb les fases minerals observades, tres fàbriques per a PB10-a i tres més per a PB10-b. A més a més, s'han realitzat observacions per MER de fractures fresques dels Ic EHU012, EHU020, EHU171, EHU172, EHU175 i EHU195.

La primera fàbrica (F-I) de PB10-a està formada pels Ic EHU012, EHU171, EHU172 i EHU195. Els seus difractogrames (Fig. 120, a) mostren quars, fil·losilcats del grup de les il·lites-moscovites, gehlenita, piroxens (diòpsid), feldspats alcalins, plagiòclasis, calcita i hematites. Com a fases de cocció, doncs, s'aprecien pics de gehlenita i piroxens, les quals indiquen que la temperatura ha superat els 850 °C. No obstant, els pics intensos de fil·losilcats indiquen que la temperatura no hauria superat els 950/1000 °C. Per tant, per als individus d'aquesta fàbrica es pot estimar

una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang 850-950/1000 °C.

La F-II està formada pels Ic EHU014, EHU020, EHU173, EHU175, EHU176, EHU188, EHU192 i EHU204. En els seus difractogrames (Fig. 120, b), a diferència de la fàbrica anterior, s'observa la desaparició del pic de 10 Å de les il·lites-moscovites, el qual acostuma a desaparèixer a 900 °C. Per aquest motiu es pot estimar una TCE lleugerament superior a la dels individus de la F-I, en el rang 900-950/1000 °C.

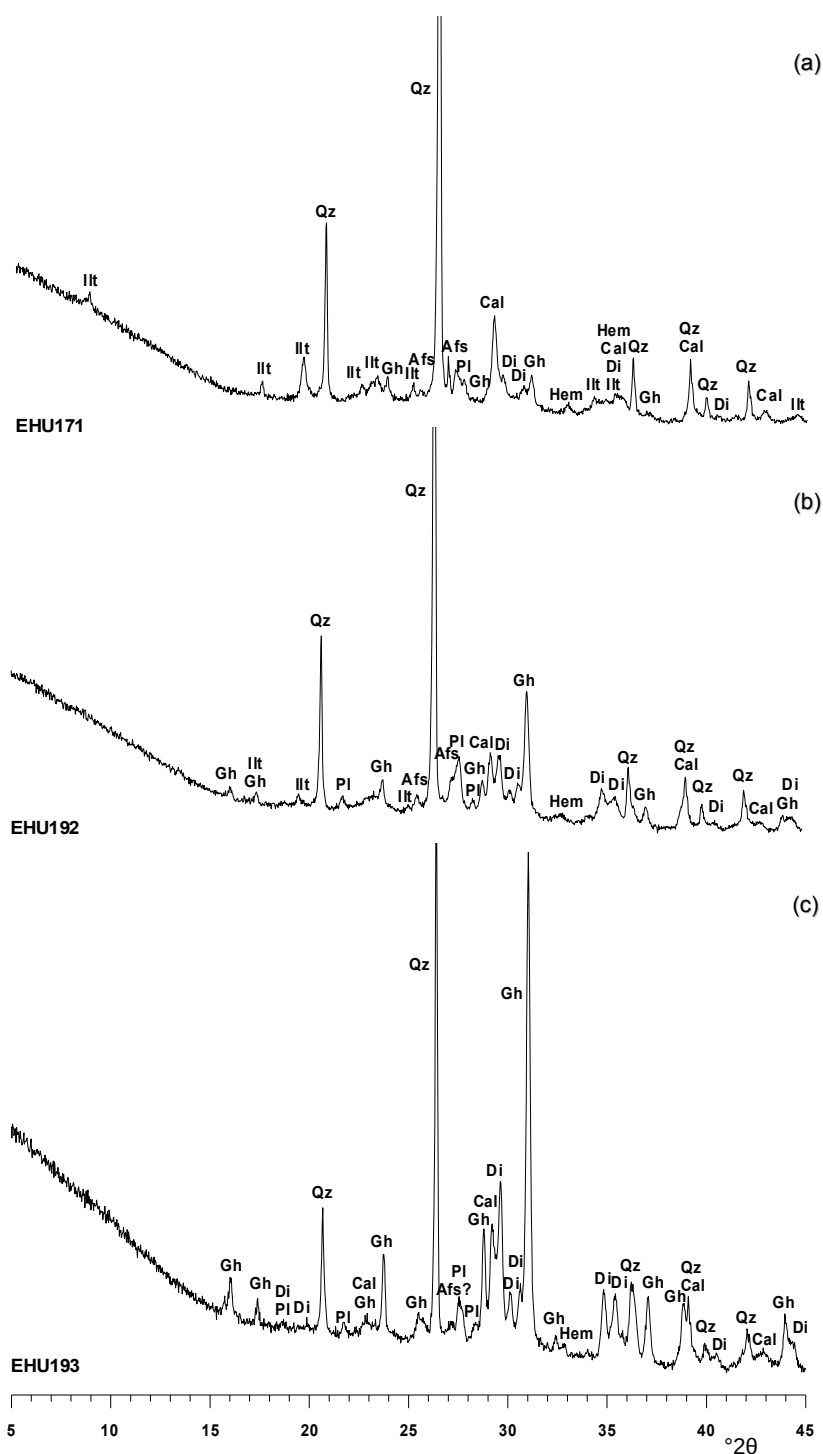
A diferència de les F-I i F-II, en el difractograma de l'Ic EHU193 (Fig. 120, c), únic representant de la F-III, s'observa la descomposició total dels fil·losilcats. Habitualment això succeeix entre els 950-1000 °C. A més, s'aprecien també pics molt desenvolupats de gehlenita i diòpsid, mentre que la presència de feldspats alcalins és dubtosa. Per a aquest individu es pot estimar una TCE en el rang 1000-1050 °C.

Quant a PB10-b, els difractogrames dels Ic EHU174, EHU190, EHU191, EHU194 i EHU201 (Fig. 121, a), que formen la F-I, mostren quars, gehlenita i piroxens (diòpsid), feldspats alcalins, plagiòclasis, calcita i, potser, hematites. La descomposició total dels fil·losilcats, juntament amb els pics molt desenvolupats de gehlenita i diòpsid, permet estimar per als individus d'aquesta fàbrica una TCE en el rang 1000-1050 °C.

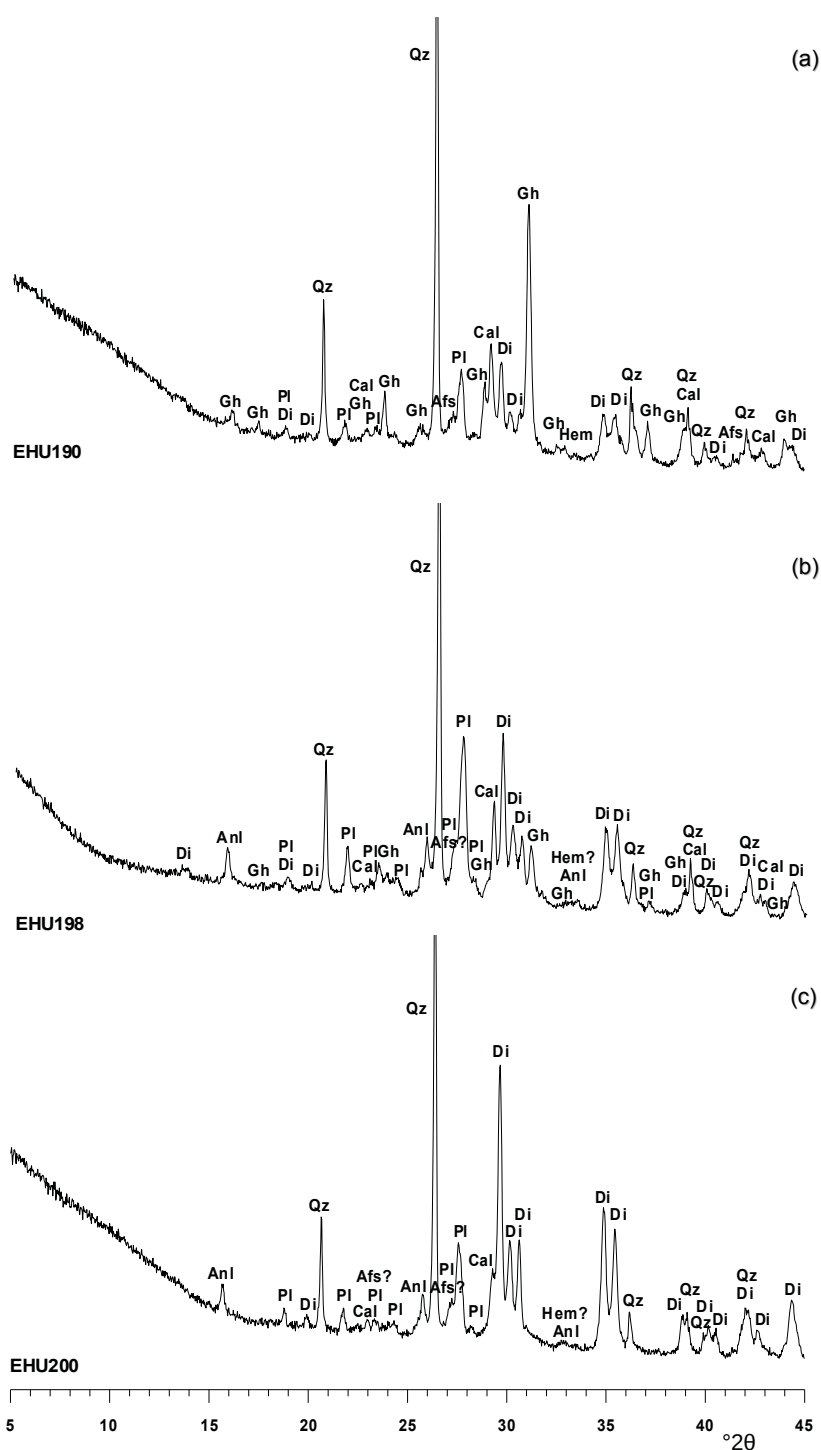
La F-II està representada pels Ic EHU187, EHU198, EHU203 i EHU206. L'única fase mineral diferent que presenten respecte a la fàbrica anterior és l'analcima (Fig. 120, b) que, com s'ha esmentat anteriorment, és una fase mineral secundària. Per tant, la TCE seria la mateixa que la de la F-I.

Finalment la F-III, amb l'Ic EHU200 com a únic representant, presenta també analcima (Fig. 121, c). A diferència de les fàbriques anteriors, només presenta diòpsid com a fase de cocció. Tot i l'absència de gehlenita, la TCE estimada per a aquest individu està també entre 1000-1050 °C.

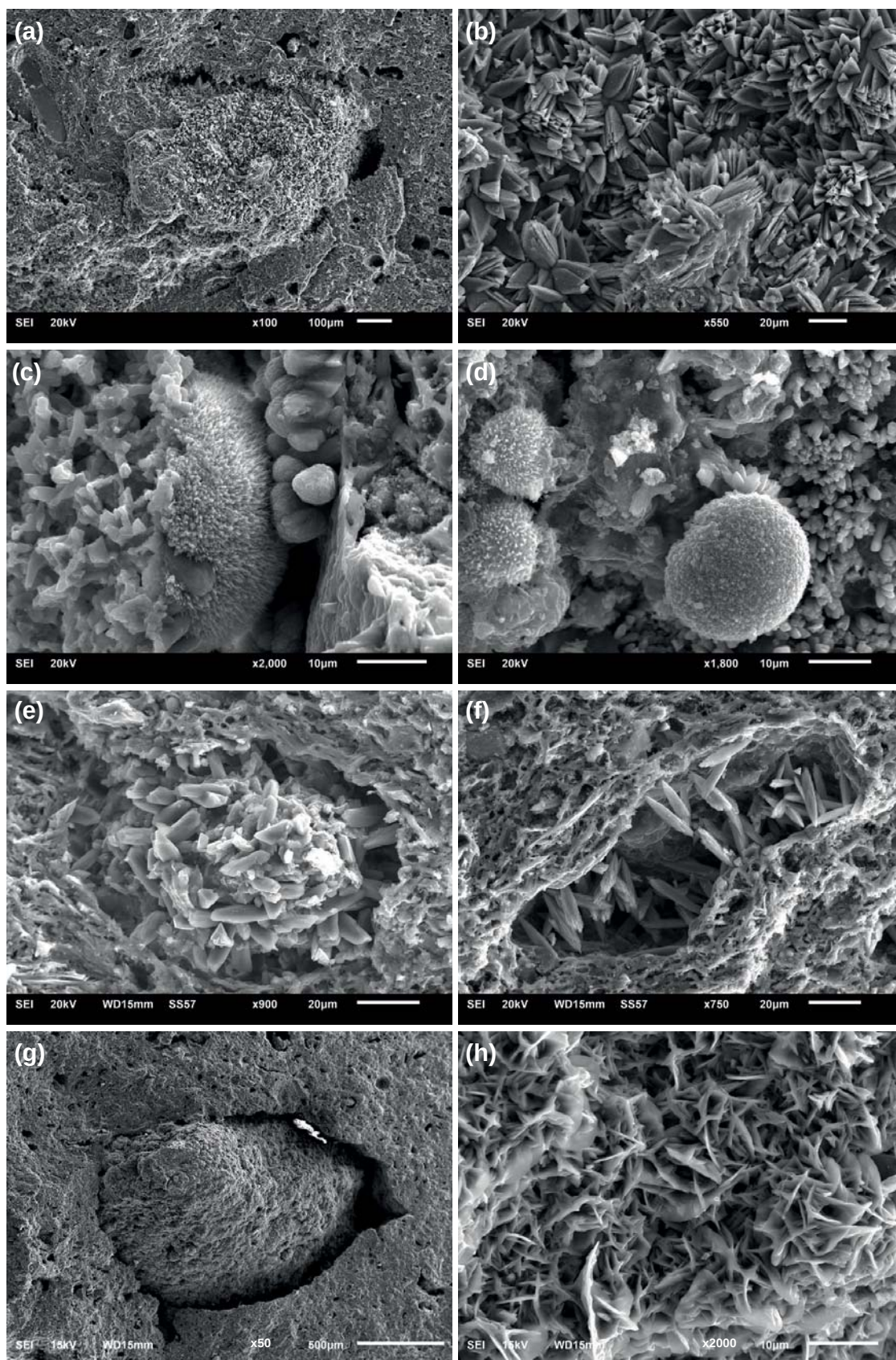




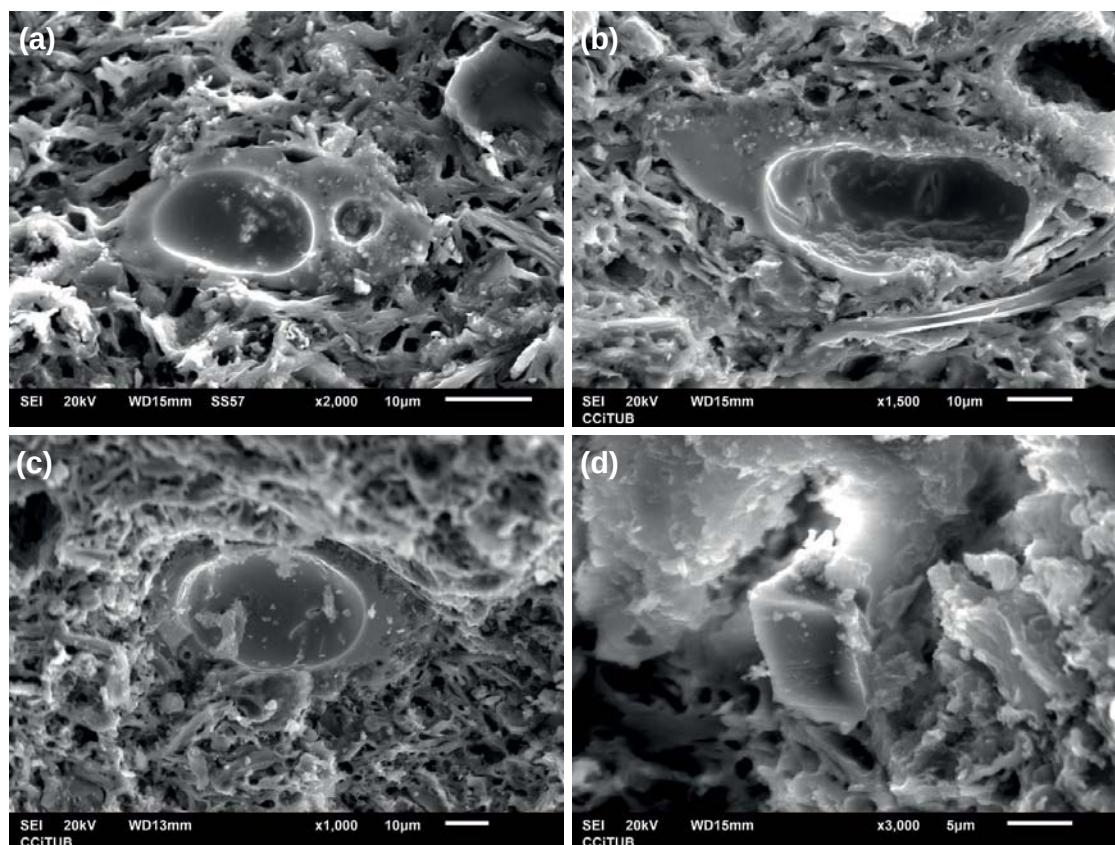
**Figura 120:** PB10-a. a) Diffractograma de l'Ic EHU171 representant de la F-I. b) Diffractograma de l'Ic EHU192 representant de la F-II. c) Diffractograma de l'Ic EHU193 representant de la F-III. Afs: feldspat alcalí; Cal: calcita; Di: diòpsid; Gh: gehlenita; Hem: hematites; Ilr: il·lita-moscovita; Pl: plagiòclasi; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



**Figura 121:** PB10-b. a) Difractograma de l'Ic EHU190 representant de la F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU198 representant de la F-II. c) Difractograma de l'Ic EHU200 representant de la F-III. Afs: feldspat alcalí; Anl: analcima; Cal: calcita; Di: diòpsid; Gh: gehlenita; Hem: hematites; Pl: plagiòclasi; Qz: quars. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).



**Figura 122:** PB10. Microfotografies per MER d'inclusions calcàries que presenten diferents hàbits. a) Ic EHU012. b) Detall de la fotografia a. c) Ic EHU020. d) Ic EHU020. e) Ic EHU171. f) ic EHU172. g) Ic EHU175. e) Detall de la fotografia g.



**Figura 123:** PB10. Microfotografies per MER d'inclusions de plom presents dins de la matriu. a) Ic EHU171. b) Ic EHU195. c) Ic EHU195. d) Ic EHU195.

### 6.11.3 Conclusions

Les produccions ceràmiques PB10-a i PB10-b es caracteritzen per ser produccions altament calcàries ( $\text{CaO} > 15\text{-}20\%$ ), amb uns continguts relativament baixos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (entorn al  $3.50\%$ ) i mitjans de  $\text{MgO}$  ( $1\% < \text{MgO} < 5\%$ ). Principalment, es diferencien entre elles pels seus continguts de Ce, els quals són superiors en la producció PB10-b. Aquesta última producció també es caracteritza pels seus alts continguts de Pb (els més alts de tota la mostra d'estudi) i per la presència d'inclusions d'aquest element a la matriu, les quals probablement provenen de la pròpia roca argilosa emprada en la manufactura de la pasta ceràmica.

En aquest sentit, cal destacar que al País Basc (i a la resta de la Conca Basco-Cantàbrica) hi ha abundants jaciments amb dipòsits de plom i zinc, encaixats en roques *urgonianas*, en les quals la paragènesi mineral galena-esfalerita està sempre present, juntament amb la siderita, dolomita, barita i fluorita (Águeda Villar i Sal-



vador González, 2009). Aquests són dipòsits minerals filonians, controlats per les fractures sinsedimentàries, i en ocasions encaixen en cossos sedimentaris (estratiformes). Aquestes mineralitzacions es disposen des del Complex *Infraurgoniano* al *Supraurgoniano*, del Cretaci inferior (Aptià-Albià mitjà). Com es pot comprovar en el mapa geològic del País Basc (Fig. 17 i Annex 4), el Complex *Urgoniano* està format per calcàries margoses, esculls calcaris, calcarenites, marges, lutites i gresos.

Aquestes pastes amb poc ferro i molt de calci (resultat de l'addició de desgreixant calcari) han estat cuites a altes temperatures en atmosfera oxidant: a 1000-1050 °C en el cas de la producció PB10-b i, en general, a una temperatura lleugerament inferior (900-950/1000 °C) en el cas de PB10-a. Aquesta composició de la pasta i aquesta cocció, han donat com a resultat cossos ceràmics de color beix o rosa clar.

Quant a la procedència dels individus de PB10, per una banda, cal destacar que els 7 Ic de Vitoria-Gasteiz han quedat agrupats en la producció PB10-a, mentre que els 6 Ic de Bilbao s'inclouen a PB10-b. Per altra banda, trobem individus d'Orduña (8 Ic) tant a PB10-a com a PB10-b.

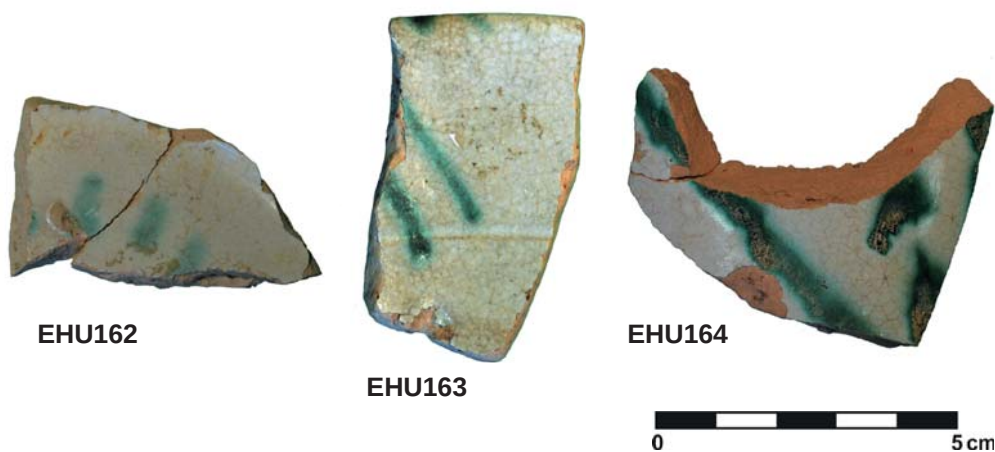
Aquesta clara distribució dels individus planteja la possibilitat que la producció PB10-a provingui de tallers de Vitoria-Gasteiz i que, en canvi, PB10-b sigui bilbaïna, així com la comercialització d'ambdues produccions a la localitat d'Orduña. Pot avalar aquesta hipòtesi el fet que els materials del Complex *Urgoniano*, del qual podria provenir el plom present en les matrius dels individus de PB10-b, els trobem a Bilbao i no a Vitoria-Gasteiz (principalment amb materials del Quaternari) ni a Orduña (del Triàsic). Per poder aprofundir en aquesta qüestió seria necessari, en altres coses, realitzar observacions per MER de seccions polides d'aquests individus, per tal de determinar la presència o absència dels minerals presents en els dipòsits de plom i zinc (esfalerita, barita, etc.), fins al moment no observats.

Finalment, destacar que es tracta de dues producció de ceràmiques majòliques de taula (escudelles, plats, pitxers, etc.), majoritàriament, d'obra banca i, en alguns casos, possiblement amb algunes decoracions en blau i/o verd (segons les petites restes de pigments conservats en aquests individus). A més a més, en el cas de PB10-b, també es produirien algunes ceràmiques amb decoracions més elaborades

(esponjat en blau) o vidrats de color diferent (lilós-negrós). Aquests vasos ceràmics van ser produïts, com a mínim, des de la segona meitat del s. XVI fins a finals del s. XVII. Destaca el fet que l'únic individu recuperat a Ocio és l'únic que presenta una datació anterior a la resta (finals del s. XV - principis del XVI). Així doncs, aquesta producció podria començar a fer-se amb anterioritat a mitjan s. XVI; fet que podrà ser confirmat amb l'ampliació de la mostra d'estudi. Com s'ha esmentat anteriorment, i si es confirma que són ceràmiques de tallers de Vitoria-Gasteiz i de Bilbao, aquests productes serien comercialitzats a Orduña, així com a Durango (PB10-a) i a Ocio (PB10-b).

## 6.12 PB13

A continuació s'analitzarà un grup format per 4 individus ceràmics (Ic) —**EHU162**, **EHU163**, **EHU164** i **EHU169**: tres escudelles i un fragment informe. Es tracta de ceràmiques majòliques, amb un recobriment vidrat de color blanc en la seva superfície interior. Tres d'aquests individus presenten una decoració en verd amb motius geomètrics (Fig. 124), mentre que una de les escudelles no presenta cap decoració, però l'orelleta conservada està vidrada en verd (Fig. 125).



**Figura 124:** Fragments de majòliques decorades amb motius geomètrics de color verd.

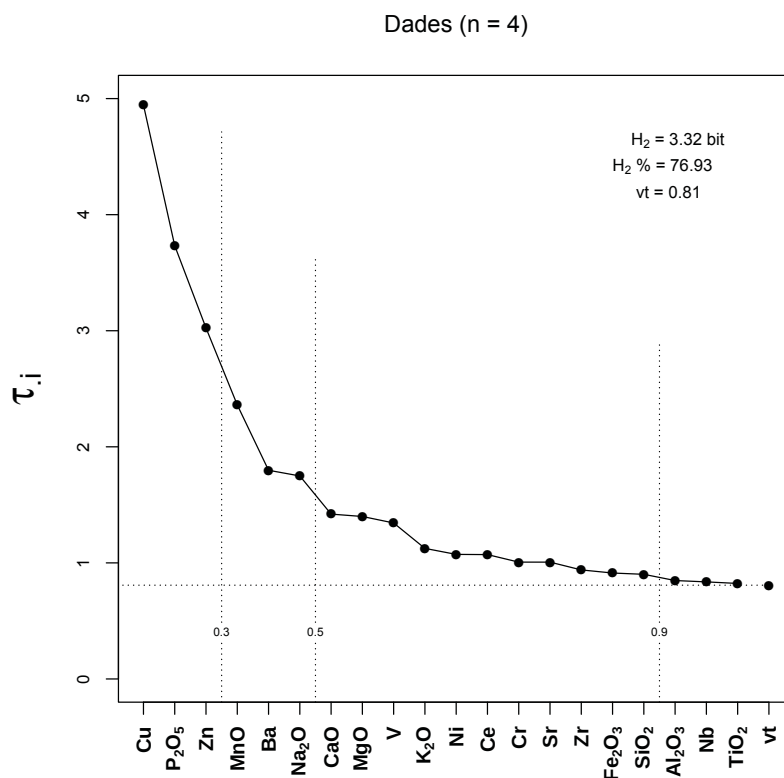


**Figura 125:** Escudella amb vidrat blanc a la superfície interior i verd en l'orelleta (Fotografia d'Escribano-Ruiz).

Quant a la seva procedència, els tres primers individus van ser recuperats durant l'excavació d'un solar del carrer Komentulake de Durango (Biscaia), en un context del s. XVI, mentre que el quart individu va ser recuperat al Campillo Sud (Vitoria-Gasteiz, Àlaba), en una unitat estratigràfica (UE) del s. XVII.

### 6.12.1 Caracterització química

La matriu de variació composicional (MVC) mostra una variació total (vt) de 0.807884 (Taula 20 i Fig. 126). Els components que introdueixen una major variabilitat al conjunt de dades són el  $P_2O_5$ , el Cu i el Zn ( $vt/\tau_{i,j} < 0.3$ ).



**Figura 126:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 4 Ic de PB13. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.



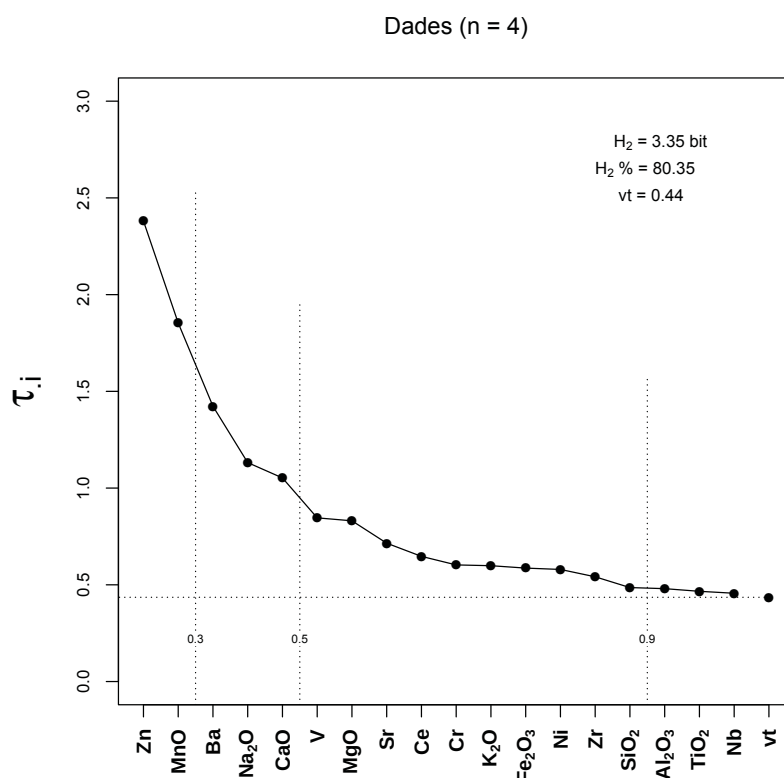
|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO      | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|----------|-------------------|------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.005771                       | 0.047801 | 0.151324                      | 0.007620         | 0.036063 | 0.024060 | 0.065383          | 0.033688         | 0.018684         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.005771                       | 0                              | 0.065346 | 0.178453                      | 0.001072         | 0.035168 | 0.018436 | 0.060408          | 0.017084         | 0.005320         |
| MnO                            | 0.047801                       | 0.065346                       | 0        | 0.325583                      | 0.081196         | 0.091350 | 0.047502 | 0.164240          | 0.114815         | 0.103429         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.151324                       | 0.178453                       | 0.325583 | 0                             | 0.158347         | 0.202302 | 0.258166 | 0.170115          | 0.209982         | 0.175167         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.007620                       | 0.001072                       | 0.081196 | 0.158347                      | 0                | 0.035857 | 0.025542 | 0.054462          | 0.015420         | 0.003025         |
| MgO                            | 0.036063                       | 0.035168                       | 0.091350 | 0.202302                      | 0.035857         | 0        | 0.092042 | 0.011655          | 0.017393         | 0.031827         |
| CaO                            | 0.024060                       | 0.018436                       | 0.047502 | 0.258166                      | 0.025542         | 0.092042 | 0        | 0.142683          | 0.062197         | 0.037915         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.065383                       | 0.060408                       | 0.164240 | 0.170115                      | 0.054462         | 0.011655 | 0.142683 | 0                 | 0.025216         | 0.043595         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.033688                       | 0.017084                       | 0.114815 | 0.209982                      | 0.015420         | 0.017393 | 0.062197 | 0.025216          | 0                | 0.006330         |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.018684                       | 0.005320                       | 0.103429 | 0.175167                      | 0.003025         | 0.031827 | 0.037915 | 0.043595          | 0.006330         | 0                |
| Ba                             | 0.047505                       | 0.069221                       | 0.144687 | 0.055023                      | 0.061431         | 0.053993 | 0.136971 | 0.049606          | 0.081815         | 0.072371         |
| Nb                             | 0.010668                       | 0.001762                       | 0.086981 | 0.165459                      | 0.000433         | 0.032427 | 0.029265 | 0.048920          | 0.010906         | 0.001215         |
| Zr                             | 0.023132                       | 0.008805                       | 0.121274 | 0.159092                      | 0.004529         | 0.040864 | 0.043820 | 0.047590          | 0.010374         | 0.001164         |
| Sr                             | 0.001892                       | 0.009276                       | 0.047596 | 0.150165                      | 0.011442         | 0.054472 | 0.018631 | 0.087995          | 0.047744         | 0.026020         |
| Ce                             | 0.026013                       | 0.007502                       | 0.097905 | 0.223034                      | 0.007896         | 0.056048 | 0.021335 | 0.078859          | 0.017318         | 0.005956         |
| V                              | 0.050204                       | 0.022246                       | 0.144809 | 0.241979                      | 0.019864         | 0.066385 | 0.046467 | 0.077871          | 0.016773         | 0.010335         |
| Zn                             | 0.143558                       | 0.139713                       | 0.326246 | 0.095253                      | 0.120450         | 0.093813 | 0.256305 | 0.043376          | 0.097228         | 0.106620         |
| Cu                             | 0.174871                       | 0.189309                       | 0.181650 | 0.358880                      | 0.198155         | 0.366494 | 0.109532 | 0.447038          | 0.316025         | 0.240445         |
| Ni                             | 0.027244                       | 0.009307                       | 0.093387 | 0.233871                      | 0.010315         | 0.030498 | 0.036106 | 0.049985          | 0.004659         | 0.004550         |
| Cr                             | 0.017114                       | 0.003666                       | 0.075018 | 0.220367                      | 0.005801         | 0.050991 | 0.013163 | 0.079937          | 0.019829         | 0.007434         |
| $\tau_i$                       | 0.912598                       | 0.847864                       | 2.360815 | 3.732562                      | 0.822857         | 1.399643 | 1.420138 | 1.748935          | 1.124796         | 0.901400         |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.885258                       | 0.952846                       | 0.342206 | 0.216442                      | 0.981803         | 0.577207 | 0.568877 | 0.461929          | 0.718249         | 0.896254         |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.958017                       | 0.976775                       | 0.749428 | 0.424735                      | 0.994383         | 0.909200 | 0.710588 | 0.804281          | 0.957144         | 0.985802         |

|                                | Ba       | Nb       | Zr       | Sr       | Ce       | V        | Zn       | Cu       | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.047505 | 0.010668 | 0.023132 | 0.001892 | 0.026013 | 0.050204 | 0.143558 | 0.174871 | 0.027244 | 0.017114 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.069221 | 0.001762 | 0.008805 | 0.009276 | 0.007502 | 0.022246 | 0.139713 | 0.189309 | 0.009307 | 0.003666 |
| MnO                            | 0.144687 | 0.086981 | 0.121274 | 0.047596 | 0.097905 | 0.144809 | 0.326246 | 0.181650 | 0.093387 | 0.075018 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.055023 | 0.165459 | 0.159092 | 0.150165 | 0.223034 | 0.241979 | 0.095253 | 0.358880 | 0.233871 | 0.220367 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.061431 | 0.000433 | 0.004529 | 0.011442 | 0.007896 | 0.019864 | 0.120450 | 0.198155 | 0.010315 | 0.005801 |
| MgO                            | 0.053993 | 0.032427 | 0.040864 | 0.054472 | 0.056048 | 0.066385 | 0.093813 | 0.366494 | 0.030498 | 0.050991 |
| CaO                            | 0.136971 | 0.029265 | 0.043820 | 0.018631 | 0.021335 | 0.046467 | 0.256305 | 0.109532 | 0.036106 | 0.013163 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.049606 | 0.048920 | 0.047590 | 0.087995 | 0.078859 | 0.077871 | 0.043376 | 0.447038 | 0.049985 | 0.079937 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.081815 | 0.010906 | 0.010374 | 0.047744 | 0.017318 | 0.016773 | 0.097228 | 0.316025 | 0.004659 | 0.019829 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.072371 | 0.001215 | 0.001164 | 0.026020 | 0.005956 | 0.010335 | 0.106620 | 0.240445 | 0.004550 | 0.007434 |
| Ba                             | 0        | 0.064615 | 0.071342 | 0.056252 | 0.112075 | 0.134404 | 0.061732 | 0.319872 | 0.101357 | 0.103585 |
| Nb                             | 0.064615 | 0        | 0.002866 | 0.015989 | 0.006582 | 0.015947 | 0.115105 | 0.214358 | 0.007105 | 0.005621 |
| Zr                             | 0.071342 | 0.002866 | 0        | 0.029473 | 0.007862 | 0.010148 | 0.097780 | 0.238846 | 0.009359 | 0.011009 |
| Sr                             | 0.056252 | 0.015989 | 0.029473 | 0        | 0.029471 | 0.056945 | 0.165551 | 0.141078 | 0.036792 | 0.019624 |
| Ce                             | 0.112075 | 0.006582 | 0.007862 | 0.029471 | 0        | 0.005392 | 0.159632 | 0.201266 | 0.005574 | 0.001581 |
| V                              | 0.134404 | 0.015947 | 0.010148 | 0.056945 | 0.005392 | 0        | 0.146766 | 0.255836 | 0.008946 | 0.012600 |
| Zn                             | 0.061732 | 0.115105 | 0.097780 | 0.165551 | 0.159632 | 0.146766 | 0        | 0.548217 | 0.137554 | 0.169134 |
| Cu                             | 0.319872 | 0.214358 | 0.238846 | 0.141078 | 0.201266 | 0.255836 | 0.548217 | 0        | 0.259857 | 0.183307 |
| Ni                             | 0.101357 | 0.007105 | 0.009359 | 0.036792 | 0.005574 | 0.008946 | 0.137554 | 0.259857 | 0        | 0.006695 |
| Cr                             | 0.103585 | 0.005621 | 0.011009 | 0.019624 | 0.001581 | 0.012600 | 0.169134 | 0.183307 | 0.006695 | 0        |
| $\tau_i$                       | 1.797858 | 0.836224 | 0.939329 | 1.006411 | 1.071304 | 1.343918 | 3.024035 | 4.945036 | 1.073161 | 1.006478 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.449359 | 0.966109 | 0.860065 | 0.802738 | 0.754113 | 0.601141 | 0.267154 | 0.163373 | 0.752808 | 0.802684 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.613404 | 0.994906 | 0.975710 | 0.882069 | 0.941800 | 0.952810 | 0.651897 | 0.602122 | 0.972581 | 0.928395 |
| vt                             | 0.807884 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

**Taula 20:** Matriu de variació composicional dels 4 Ic de PB13. A cada columna i ( $i=1, \dots, S$ ) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna i; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) i els valors corresponents  $\tau_i$  ( $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, S$ ).

Com s'ha esmentat anteriorment, l'alta variabilitat introduïda per aquests dos primers elements pot ser deguda a la presència d'alteracions i/o contaminacions post-deposicionals. Els individus d'aquesta agrupació presenten valors molt elevats de fòsfor, que oscil·len entre 1.34 % i 3.42 %, en valors normalitzats. Per tant, el més probable és que aquests 4 individus hagin sofert un enriquiment del contingut de fòsfor durant el seu període d'enterrament, deguda a la presència de matèria orgànica en el medi deposicional (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a). Pel que fa al Cu, l'Ic EHU164 presenta un valor normalitzat de 101 ppm, superior al de la resta d'individus, els valors dels quals oscil·len entre 36 ppm i 43 ppm. Això probablement també es deu a un enriquiment postdeposicional, a causa d'un procés de contaminació per la proximitat d'aquest individu a un objecte fet amb coure durant l'enterrament (Buxeda i Garrigós, 2010).

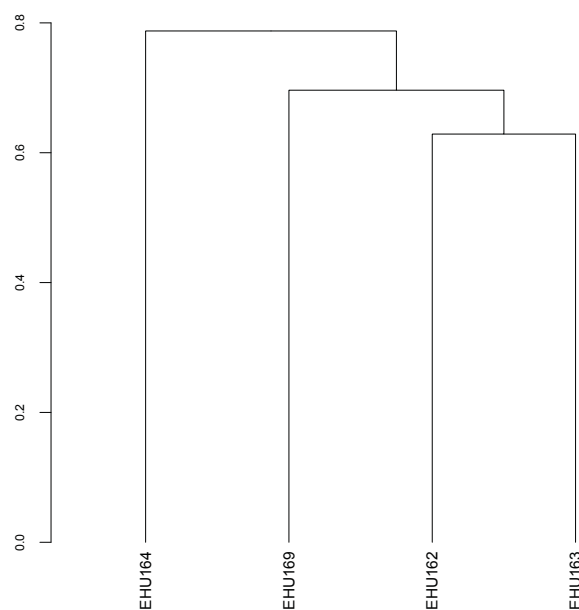


**Figura 127:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 4 Ic de PB13. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Al repetir el càlcul de la MVC sense tenir en compte aquests dos components la

vt disminueix fins a 0.435497 Fig. 127), sent molt més apropiada per a una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). Els components que introdueixen una major variabilitat al conjunt de dades són el Zn i el MnO ( $vt/\tau_i < 0.3$ ). En contraposició, el component que introdueix una variabilitat més baixa és el Nb i, per tant, ha estat escollit com a divisor en la transformació en logaritmes de raons.

Els resultats de l'anàlisi química es poden resumir en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{TiO}_2$ , MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, amb el Nb com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 128).



**Figura 128:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 4 Ic de PB13, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{TiO}_2$ , MgO, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el Nb com a divisor.

Per concloure aquest apartat, a la Taula 21 es presenta la mitjana i la desviació estàndard d'aquesta URCP.

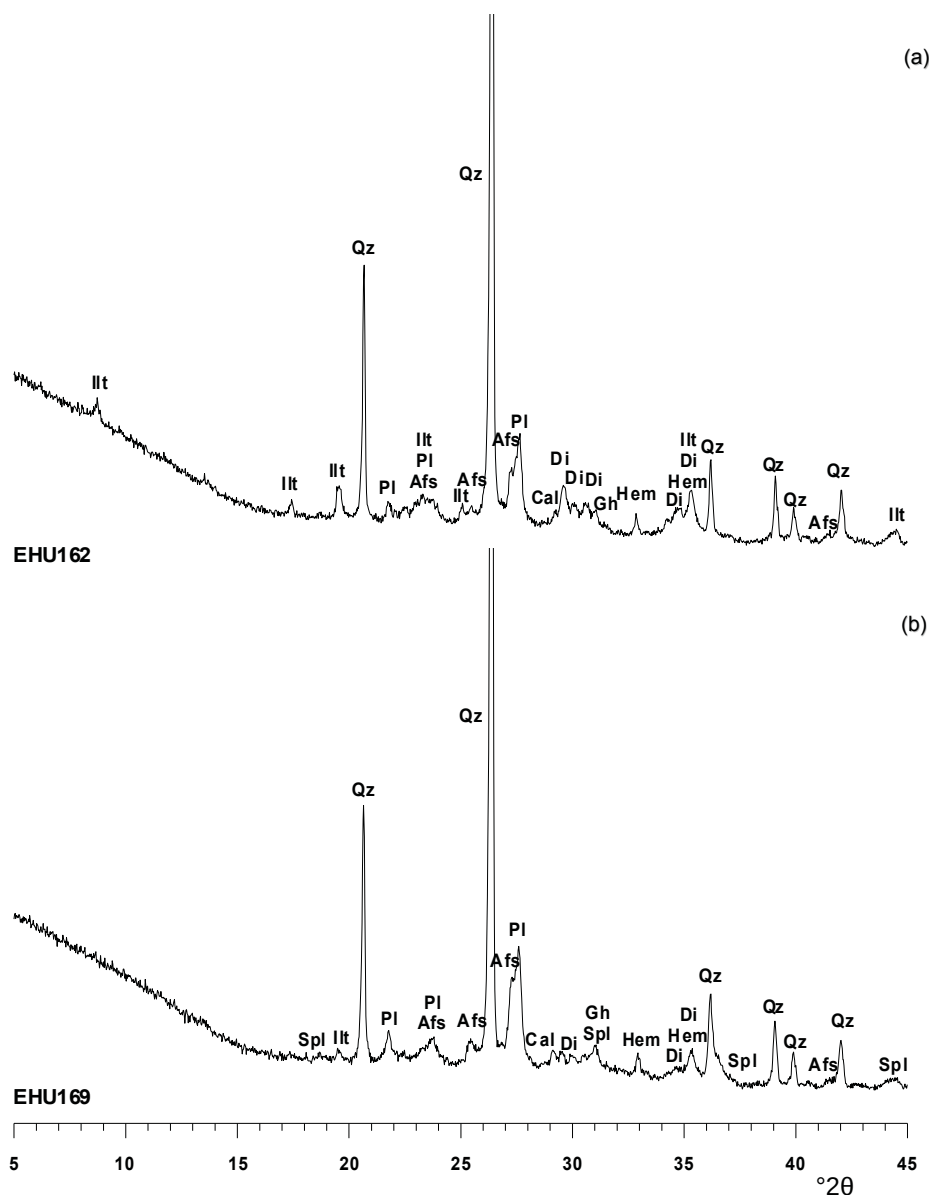
|                                        | <b>PB13</b> |          |
|----------------------------------------|-------------|----------|
|                                        | (n = 4)     |          |
|                                        | <b>x</b>    | <b>s</b> |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 6.01        | 0.61     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 17.48       | 0.75     |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.04        | 0.01     |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 2.06        | 0.94     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 0.85        | 0.02     |
| <b>MgO</b> (%)                         | 1.12        | 0.21     |
| <b>CaO</b> (%)                         | 6.96        | 1.23     |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.52        | 0.11     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 3.20        | 0.31     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 61.58       | 1.99     |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 680         | 172      |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 18          | 0        |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 230         | 12       |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 459         | 59       |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 94          | 7        |
| <b>V</b> (ppm)                         | 115         | 15       |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 122         | 43       |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 56          | 30       |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 36          | 3        |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 84          | 6        |

**Taula 21:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels 4 Ic de PB13. n: nombre d'individus; ppm: parts per milió.

### 6.12.2 Caracterització mineralògica i microestructural

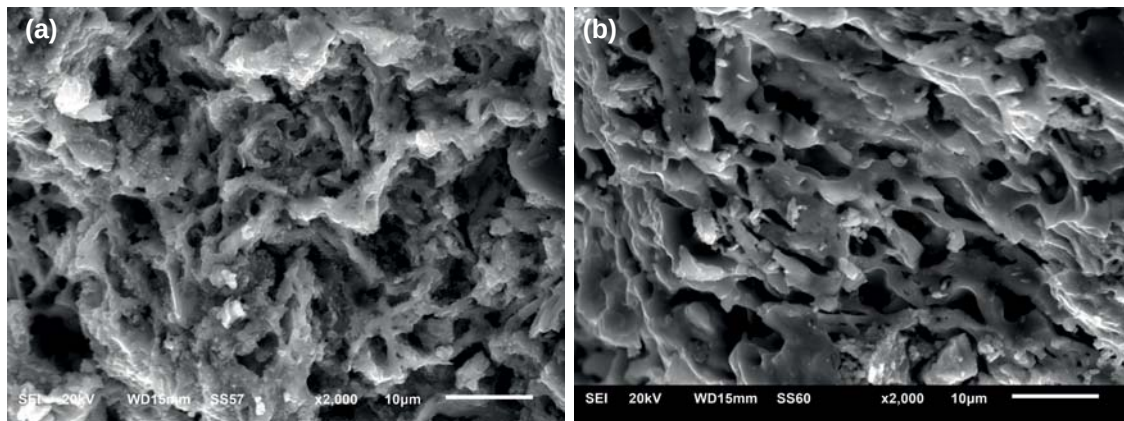
L'estudi dels difractogrames, obtinguts per l'anàlisi de DRX, dels 4 Ic de PB13 ha permès identificar dues fàbriques. A més a més, s'han realitzat observacions per MER de fractures fresques dels Ic EHU164 i EHU169.

La F-I està representada pels Ic EHU162, EHU163 i EHU164. Els seus difractogrames (Fig. 129, a) presenten fil·losilicats del grup de les il·lites-moscovites, quars, plagiòclasis, feldspats alcalins, calcita, diòpsid (piroxè), gehlenita i hematites. La cristal·lització de fases de cocció (gehlenita i piroxens), indica que la temperatura ha superat els 850 °C. No obstant, la presència dels tres pics principals dels fil·losilicats indica que la temperatura no hauria superat els 950/1000 °C. Per tant, per als individus d'aquesta fàbrica es pot estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang 850-950/1000 °C. En la matriu de l'Ic EHU164 (Fig. 130, b) s'observa, per MER, un estadi de vitrificació molt inicial, fet que permet confirmar, però en el seu rang inferior, la TCE proposada per DRX.

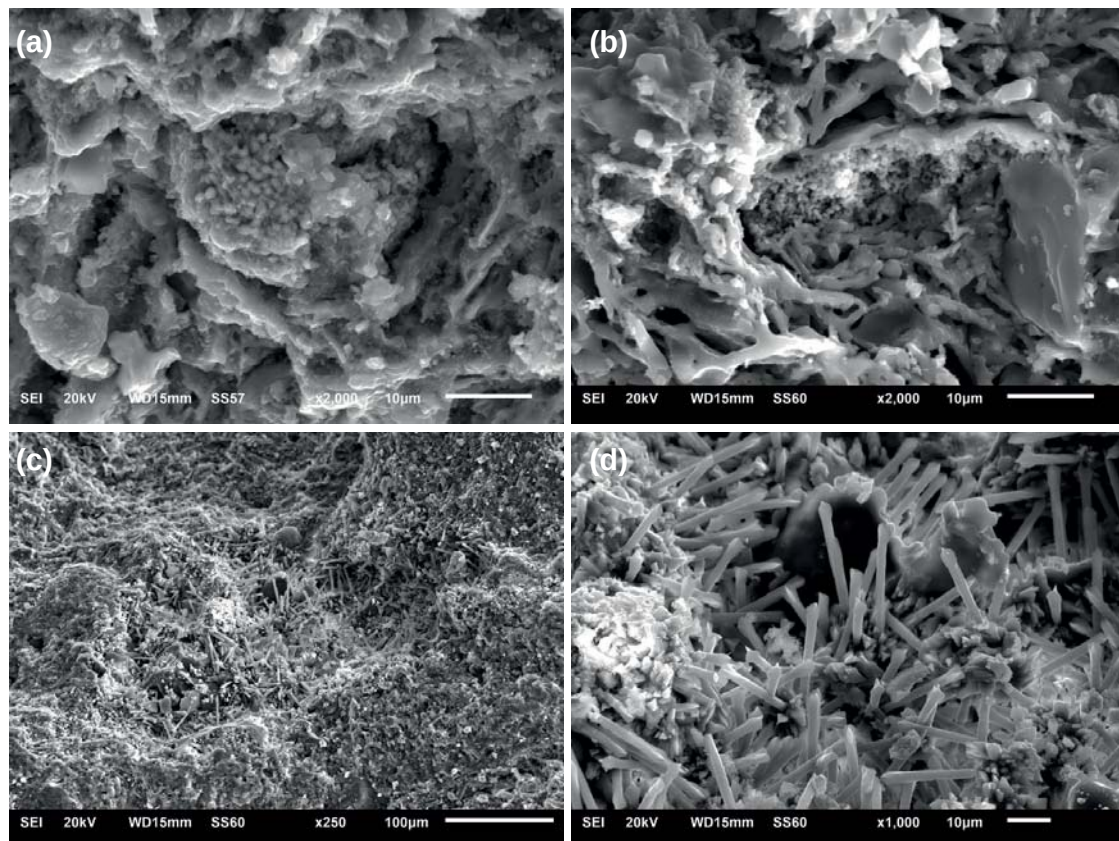


**Figura 129:** PB13. a) Difractograma de l'Ic EHU162 representant de la F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU169 representant de la F-II. Afs: feldspat alcalí; Cal: calcita; Di: diòpsid; Gh: gehlenita; Hem: hematites; Illt: il·lita-moscovita; Pl: plagiòclasi; Qz: quars; Spl: espinel·la. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

En el difractograma de l'Ic EHU169 (Fig. 129, b), únic representant de la F-II, s'observa una descomposició pràcticament completa dels fil·losilcats. A més, a diferència de la fàbrica anterior, s'observa la presència d'espinel·la. Per aquest individu s'estima una TCE al voltant de 950/1000 °C. Temperatura confirmada amb l'observació de la seva matriu per MER (Fig. 130, la qual mostra un estadi de



**Figura 130:** PB13. Microfotografies per MER a 2000X. a) Matriu de l'Ic EHU164, de la F-I, mostrant un estadi de vitrificació molt inicial. b) Matriu de l'Ic EHU169, de la F-II, mostrant un estadi de vitrificació continuada.



**Figura 131:** PB13. Microfotografies per MER. a) Microfotografia a 2000X d'una inclusió de ferro i calci de l'Ic EHU164. b) Microfotografia a 2000X d'una inclusió de ferro i calci de l'Ic EHU169. c) Microfotografia a 250X d'una inclusió de calci de l'Ic EHU169. d) Detall de la fotografia c, a 1000X.

vitricació avançat.

A més a més, s'observen importants quantitats d'inclusions compostes de ferro i

calci (Fig. 131).

### 6.12.3 Conclusions

Es tracta d'una producció d'escudelles majòliques, amb vidrat blanc en la seva superfície interior i una decoració en verd amb motius geomètrics o sense decoració amb però amb les orelletes vidrades en verd. La baixa representativitat d'aquesta producció en la mostra d'estudi fa difícil adscriure-la a un marc temporal i geogràfic. No obstant, es pot afirmar que aquestes ceràmiques van ser produïdes com a mínim, durant els ss. XVI i XVII i comercialitzades, sinó produïdes també, a Durango i Vitoria-Gasteiz.

Aquesta producció es caracteritza, igual que PB14, per presentar uns continguts alts en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (al voltant del 6 %) i relativament baixos de  $\text{CaO}$  (al voltant del 7 %), sobretot en comparació amb les altres produccions de majòliques, com per exemple PB10. Això és degut al fet que el ceramista, per una banda, va emprar una argila ferruginosa (rica en òxids de ferro) i, per altra banda, no va afegir massa quantitat de desgreixant calcari a la pasta. La cocció oxidant a alta temperatura (850-950/1000 °C) d'aquestes pastes, riques en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i pobres en  $\text{CaO}$ , ha facilitat la fixació d'hematites i ha acabat atorgant a aquests individus un color molt vermellós (Maniatis *et al.*, 1981, 1983). Cal assenyalar que les produccions del taller de Terol García Iñáñez (2007) i la producció de Cogolludo (alguns dels individus de la qual formen part de la mostra d'estudi), presenten també pastes vermelloses, fet que les diferencia de les produccions majòliques de Barcelona, Manises, Paterna, Sevilla, etc.

En comparació amb les produccions PB10-a, PB10-b i PB14, cal remarcar que hi ha diferències significatives en els continguts de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ba}$  i  $\text{Sr}$  amb relació als continguts de  $\text{CaO}$ . Com s'ha esmentat anteriorment, en ceràmiques calcàries i altament calcàries, amb una presència elevada d'inclusions no plàstiques de tipus calcari, aquests elements es poden associar al  $\text{CaO}$  en una part significativa. La producció PB13, definida tècnicament com a calcària, presenta valors més alts de  $\text{Sr}$  i  $\text{Ba}$  que PB10-a i PB10-b (altament calcàries) i PB14 (calcària). En canvi, PB14 presenta valors més alts de  $\text{MgO}$  que PB13 i molt similars als de PB10-a (altament calcària).

Aquestes diferències permeten plantejar la hipòtesi que les inclusions no plàstiques calcàries presentin diferències en la seva formació i/o diagènesi que s'han de relacionar amb formacions geològiques diferents, és a dir, amb províncies diferents (Lippmann, 1973; Banner, 1995).



## 6.13 PB14

El grup que s'analitzarà a continuació està format per 5 individus ceràmics (Ic) — **EHU003, EHU004, EHU016, EHU017 i EHU022**. Es tracta d'una *orza* no vidriada i quatre ceràmiques majòliques (probablement obra blanca), corresponents a un plat, una escudella i dos fragments indeterminats, possiblement d'un bol i un plat (Fig. 132).

L'*orza* va ser recuperada a la Catedral de Santa Maria de Vitoria-Gasteiz, en un context del s. XI, mentre que les majòliques procedeixen d'unitats estratigràfiques datades de mitjan s. XVI del Palau Ruiz de Vergara i del s. XVII del Campillo Sud (Vitoria-Gasteiz) (Inventari, Annex 2).



**Figura 132:** Fragments d'un possible bol, plat i escudella vidrats en blanc (Fotografies d'Escribano-Ruiz).

### 6.13.1 Caracterització química

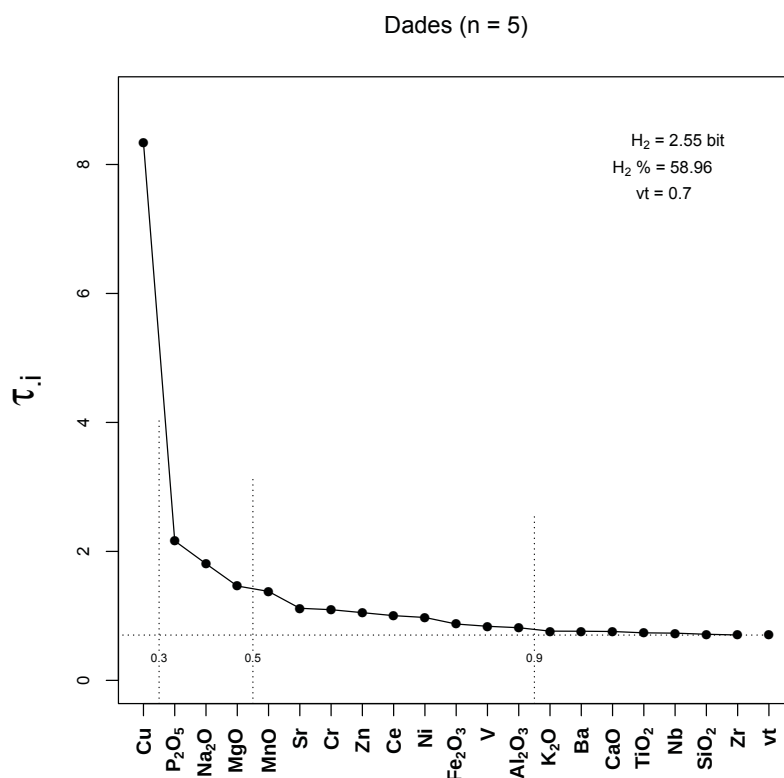
La matriu de variació composicional (MVC) mostra una variació total (vt) de 0.702523 (Taula 22 i Fig. 133), la qual es pot considerar relativament alta per a una agrupació monogènica (Buxeda i Garrigós i Kilikoglou, 2003). El component responsable de la major part d'aquesta variabilitat és el Cu ( $vt/\tau_i = 0.084191$ ,  $\tau_i = 8.344373$ ). Els altres components també responsables, tot i que en menor mesura, d'aquesta alta variabilitat són el  $P_2O_5$ , el  $Na_2O$  i el  $MgO$  ( $vt/\tau_i < 0.5$ ).

|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO      | CaO      | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|-------------------------------|------------------|----------|----------|-------------------|------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                              | 0.001592                       | 0.025892 | 0.112065                      | 0.003114         | 0.018908 | 0.011883 | 0.075975          | 0.004412         | 0.005360         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.001592                       | 0                              | 0.037380 | 0.105037                      | 0.001421         | 0.029131 | 0.010121 | 0.059540          | 0.001090         | 0.002885         |
| MnO                            | 0.025892                       | 0.037380                       | 0        | 0.119508                      | 0.032667         | 0.014656 | 0.030456 | 0.161865          | 0.042306         | 0.034183         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.112065                       | 0.105037                       | 0.119508 | 0                             | 0.086555         | 0.183910 | 0.053492 | 0.105327          | 0.094493         | 0.077889         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.003114                       | 0.001421                       | 0.032667 | 0.086555                      | 0                | 0.031240 | 0.004914 | 0.055460          | 0.000759         | 0.000353         |
| MgO                            | 0.018908                       | 0.029131                       | 0.014656 | 0.183910                      | 0.031240         | 0        | 0.045537 | 0.154187          | 0.035924         | 0.035825         |
| CaO                            | 0.011883                       | 0.010121                       | 0.030456 | 0.053492                      | 0.004914         | 0.045537 | 0        | 0.064048          | 0.008190         | 0.003218         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.075975                       | 0.059540                       | 0.161865 | 0.105327                      | 0.055460         | 0.154187 | 0.064048 | 0                 | 0.047783         | 0.053121         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.004412                       | 0.001090                       | 0.042306 | 0.094493                      | 0.000759         | 0.035924 | 0.008190 | 0.047783          | 0                | 0.001283         |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.005360                       | 0.002885                       | 0.034183 | 0.077889                      | 0.000353         | 0.035825 | 0.003218 | 0.053121          | 0.001283         | 0                |
| Ba                             | 0.008272                       | 0.007123                       | 0.027216 | 0.068259                      | 0.003996         | 0.037368 | 0.001365 | 0.074003          | 0.006912         | 0.003009         |
| Nb                             | 0.004230                       | 0.002808                       | 0.029067 | 0.092009                      | 0.001175         | 0.027218 | 0.005606 | 0.066440          | 0.002279         | 0.001235         |
| Zr                             | 0.008407                       | 0.005747                       | 0.032809 | 0.070604                      | 0.001740         | 0.038306 | 0.002046 | 0.056736          | 0.003324         | 0.000605         |
| Sr                             | 0.042242                       | 0.036065                       | 0.063684 | 0.027348                      | 0.027946         | 0.096016 | 0.011193 | 0.076917          | 0.031818         | 0.023095         |
| Ce                             | 0.002019                       | 0.002899                       | 0.036176 | 0.125734                      | 0.007339         | 0.024977 | 0.018035 | 0.081271          | 0.007509         | 0.010315         |
| V                              | 0.009200                       | 0.003765                       | 0.056975 | 0.085782                      | 0.003829         | 0.052576 | 0.010123 | 0.035812          | 0.002097         | 0.004042         |
| Zn                             | 0.015116                       | 0.012326                       | 0.057197 | 0.152505                      | 0.013592         | 0.031559 | 0.032552 | 0.057567          | 0.010505         | 0.015799         |
| Cu                             | 0.498798                       | 0.475192                       | 0.479078 | 0.313364                      | 0.434209         | 0.546336 | 0.389685 | 0.429509          | 0.439456         | 0.412410         |
| Ni                             | 0.012061                       | 0.007117                       | 0.057161 | 0.129591                      | 0.010943         | 0.041388 | 0.021353 | 0.073448          | 0.008364         | 0.011881         |
| Cr                             | 0.014227                       | 0.015287                       | 0.041190 | 0.159191                      | 0.015735         | 0.018113 | 0.033999 | 0.079308          | 0.014924         | 0.018492         |
| $\tau_i$                       | 0.873772                       | 0.816524                       | 1.379468 | 2.162662                      | 0.736987         | 1.463174 | 0.757817 | 1.808317          | 0.763428         | 0.715001         |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.804012                       | 0.860383                       | 0.509271 | 0.324842                      | 0.953237         | 0.480137 | 0.927036 | 0.388496          | 0.920222         | 0.982550         |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.994572                       | 0.996821                       | 0.976064 | 0.824974                      | 0.998943         | 0.973233 | 0.995898 | 0.960638          | 0.997629         | 0.999736         |

|                                | Ba       | Nb       | Zr       | Sr       | Ce       | V        | Zn       | Cu        | Ni       | Cr       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.008272 | 0.004230 | 0.008407 | 0.042242 | 0.002019 | 0.009200 | 0.015116 | 0.498798  | 0.012061 | 0.014227 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.007123 | 0.002808 | 0.005747 | 0.036065 | 0.002899 | 0.003765 | 0.012326 | 0.475192  | 0.007117 | 0.015287 |
| MnO                            | 0.027216 | 0.029067 | 0.032809 | 0.063684 | 0.036176 | 0.056975 | 0.057197 | 0.479078  | 0.057161 | 0.041190 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.068259 | 0.092009 | 0.070604 | 0.027348 | 0.125734 | 0.085782 | 0.152505 | 0.313364  | 0.129591 | 0.159191 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.003996 | 0.001175 | 0.001740 | 0.027946 | 0.007339 | 0.003829 | 0.013592 | 0.434209  | 0.010943 | 0.015735 |
| MgO                            | 0.037368 | 0.027218 | 0.038306 | 0.096016 | 0.024977 | 0.052576 | 0.031559 | 0.546336  | 0.041388 | 0.018113 |
| CaO                            | 0.001365 | 0.005606 | 0.002046 | 0.011193 | 0.018035 | 0.010123 | 0.032552 | 0.389685  | 0.021353 | 0.033999 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.074003 | 0.066440 | 0.056736 | 0.076917 | 0.081271 | 0.035812 | 0.057567 | 0.429509  | 0.073448 | 0.079308 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.006912 | 0.002279 | 0.003324 | 0.031818 | 0.007509 | 0.002097 | 0.010505 | 0.439456  | 0.008364 | 0.014924 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.003009 | 0.001235 | 0.000605 | 0.023095 | 0.010315 | 0.004042 | 0.015799 | 0.412410  | 0.011881 | 0.018492 |
| Ba                             | 0        | 0.003208 | 0.002255 | 0.014473 | 0.012372 | 0.010249 | 0.029686 | 0.407460  | 0.014103 | 0.030528 |
| Nb                             | 0.003208 | 0        | 0.001582 | 0.028254 | 0.008869 | 0.007697 | 0.013700 | 0.413779  | 0.008457 | 0.014598 |
| Zr                             | 0.002255 | 0.001582 | 0        | 0.019143 | 0.014679 | 0.006864 | 0.019114 | 0.384560  | 0.013945 | 0.021260 |
| Sr                             | 0.014473 | 0.028254 | 0.019143 | 0        | 0.046975 | 0.028609 | 0.074118 | 0.347220  | 0.042075 | 0.080696 |
| Ce                             | 0.012372 | 0.008869 | 0.014679 | 0.046975 | 0        | 0.010444 | 0.020750 | 0.541397  | 0.009762 | 0.021965 |
| V                              | 0.010249 | 0.007697 | 0.006864 | 0.028609 | 0.010444 | 0        | 0.017847 | 0.454997  | 0.011952 | 0.025969 |
| Zn                             | 0.029686 | 0.013700 | 0.019114 | 0.074118 | 0.020750 | 0.017847 | 0        | 0.455260  | 0.018345 | 0.002668 |
| Cu                             | 0.407460 | 0.413779 | 0.384560 | 0.347220 | 0.541397 | 0.454997 | 0.455260 | 0         | 0.458628 | 0.463034 |
| Ni                             | 0.014103 | 0.008457 | 0.013945 | 0.042075 | 0.009762 | 0.011952 | 0.018345 | 0.458628  | 0        | 0.024729 |
| Cr                             | 0.030528 | 0.014598 | 0.021260 | 0.080696 | 0.021965 | 0.025969 | 0.002668 | 0.463034  | 0.024729 | 0        |
| $\tau_i$                       | 0.761858 | 0.732211 | 0.703726 | 1.117886 | 1.003486 | 0.838828 | 1.050207 | 8.344373  | 0.975302 | 1.095913 |
| vt/ $\tau_i$                   | 0.922118 | 0.959455 | 0.998291 | 0.628439 | 0.700083 | 0.837506 | 0.668938 | 0.084191  | 0.720314 | 0.641039 |
| $r_{v,\tau}$                   | 0.997594 | 0.997915 | 0.999926 | 0.956827 | 0.995044 | 0.995936 | 0.980414 | -0.146886 | 0.994199 | 0.977262 |
| vt                             | 0.702523 |          |          |          |          |          |          |           |          |          |

**Taula 22:** Matriu de variació composicional dels 5 Ic de PB14. A cada columna  $i$  ( $i=1, \dots, S$ ) es troben les variàncies després de la transformació en logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor. vt = variació total;  $\tau_i$  = suma total de les variàncies de la columna  $i$ ; vt/ $\tau_i$  = part de la variació total en la matriu de covariàncies de logaritmes de raons utilitzant el component  $x_i$  com a divisor respecte a la variació total;  $r_{v,\tau}$  = correlació entre els valors  $\tau_{ij}$  ( $i \neq j$ ) i els valors corresponents  $\tau_i$  ( $j=1, \dots, i-1, i+1, \dots, S$ ).

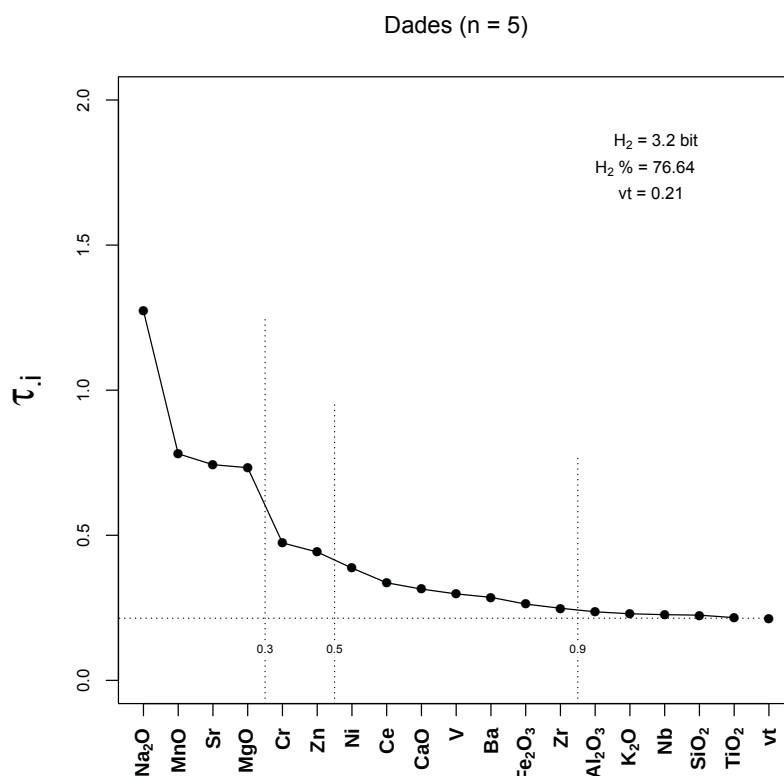


**Figura 133:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 5 Ic de PB14. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

Com s'ha esmentat anteriorment, l'alta variabilitat introduïda pel Cu i el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pot ser deguda a una contaminació postdeposicional (Collomb i Maggetti, 1996; Buxeda i Garrigós, 1999a). Quant al Cu, aquests individus presenten uns valors normalitzats que oscil·len entre 9 ppm i 53 ppm. En el cas del fòsfor, els seus valors oscil·len entre 0.16 % i 0.37 %. La major part de la variabilitat química està associada als components P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O i Cu ( $vt/\tau_i < 0.3$ ).

Al realitzar una nova MVC, sense tenir en compte el Cu i el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la vt és de 0.21 (Fig. 134), sent aquesta molt inferior i clarament relacionada amb un origen monogènic<sup>54</sup>. La major part de la variabilitat química està associada als components Na<sub>2</sub>O, MnO, Sr i MgO ( $vt/\tau_i < 0.3$ ). En contraposició, el component que introdueix una variabilitat més baixa al conjunt de dades és el TiO<sub>2</sub> i, per aquest motiu, ha

<sup>54</sup>Cal tenir present que es tracta d'una URCP formada per només 5 Ic, fet pel qual la diferència que presenta un únic individu en el valor d'un component, per mínima que sigui, introdueix al conjunt de dades un augment considerable de la variació total, superior del que possiblement seria si ens trobéssim davant d'un conjunt més ampli d'individus fets amb la mateixa pasta.



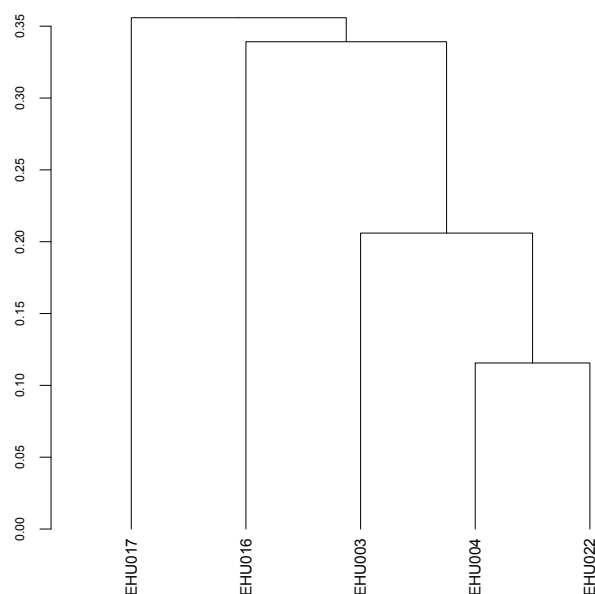
**Figura 134:** Gràfic d'uniformitat de la variabilitat composicional dels 5 Ic de PB14. vt = variació total;  $H_2$  = entropia de la informació;  $H_2 \%$  = percentatge de l'entropia de la informació sobre el màxim possible; n = número d'individus.

estat escollit com a divisor en la transformació en logaritmes de raons.

Quant al Na<sub>2</sub>O, cal destacar que no s'ha detectat la presència d'analcima en cap dels individus d'aquest grup. Per tant, la seva variabilitat (amb valors que oscil·len entre 0.24 % i 0.46 %) ha de respondre a factors naturals.

Amb referència al MnO, la seva variabilitat només és deguda al fet que l'Ic EHU017 presenta un valor de MnO de 0.02 %, mentre que el dels 4 individus restants és lleugerament superior (0.03 %). Tot i que aquesta diferència química no és significativa, a l'hora de realitzar el tractament estadístic resulta problemàtica. Per aquest motiu el MnO tampoc serà tingut en compte en el posterior tractament estadístic.

Els resultats poden resumir-se en el dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments (AA), realitzat amb el programa estadístic R (Core Team, 2013), emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la



**Figura 135:** Dendrograma resultant de l'anàlisi d'agrupaments, dels 5 Ic de PB14, emprant la distància euclidiana al quadrat i el procés aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons utilitzant el  $\text{TiO}_2$  com a divisor.

subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, amb el  $\text{TiO}_2$  com a divisor en la transformació en logaritmes de raons (Fig. 135). En aquest dendrograma es pot observar com les fusions dels diferents individus es realitzen a una distància ultramètrica relativament baixa ( $< 0.4$ ), fet que suggereix una homogeneïtat força gran en la composició química d'aquests 5 individus, tal com ha quedat palès en l'estudi de la MVC.

Per concloure aquest apartat, a la Taula 23 es presenta la mitjana i la desviació estàndard d'aquesta URCP. És destacable l'elevat contingut de  $\text{MgO}$  que presenten aquests individus, tenint en compte que es tracta de ceràmiques que estarien gairebé al límit entre les poc calcàries ( $\text{CaO} < 5\text{-}6\%$ ) i les calcàries ( $5\text{-}6\% < \text{CaO} < 15\text{-}20\%$ ), les quals a més a més presenten uns continguts relativament baixos de Sr i Ba.

|                                        | <b>PB14</b> |          |
|----------------------------------------|-------------|----------|
|                                        | (n = 5)     |          |
|                                        | <b>x</b>    | <b>s</b> |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 4.59        | 0.28     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (%) | 14.97       | 0.62     |
| <b>MnO</b> (%)                         | 0.03        | 0.00     |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%)  | 0.25        | 0.07     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b> (%)             | 0.76        | 0.01     |
| <b>MgO</b> (%)                         | 3.08        | 0.53     |
| <b>CaO</b> (%)                         | 6.10        | 0.39     |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b> (%)             | 0.33        | 0.08     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b> (%)              | 3.59        | 0.11     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> (%)             | 66.19       | 0.87     |
| <b>Ba</b> (ppm)                        | 333         | 19       |
| <b>Nb</b> (ppm)                        | 17          | 1        |
| <b>Zr</b> (ppm)                        | 235         | 8        |
| <b>Sr</b> (ppm)                        | 159         | 24       |
| <b>Ce</b> (ppm)                        | 72          | 6        |
| <b>V</b> (ppm)                         | 84          | 5        |
| <b>Zn</b> (ppm)                        | 89          | 11       |
| <b>Cu</b> (ppm)                        | 30          | 16       |
| <b>Ni</b> (ppm)                        | 23          | 2        |
| <b>Cr</b> (ppm)                        | 75          | 11       |

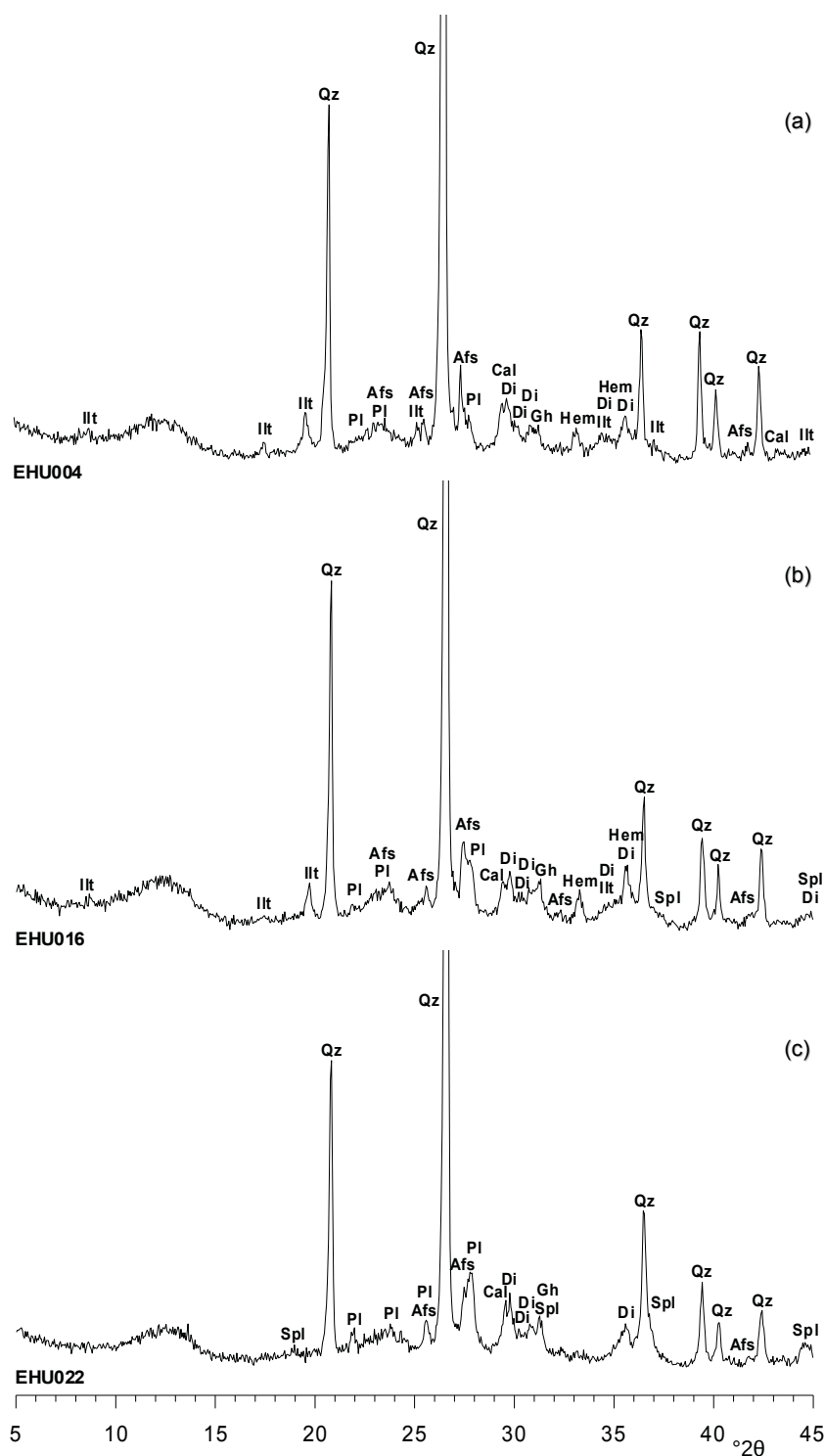
**Taula 23:** Mitjana (x) i desviació estàndard (s) de les concentracions elementals, en valors normalitzats, dels 5 Ic de PB14. n: nombre d'individus; ppm: parts per milió.

### 6.13.2 Caracterització mineralògica i microestructural

L'estudi dels difractogrames, obtinguts per l'anàlisi de DRX, corresponents als 5 Ic de PB14 ha permès realitzar una separació en tres fàbriques diferents, segons les associacions de fases cristal·lines observades.

La primera fàbrica (F-I) està formada pels Ic EHU003, EHU004 i EHU017. Els seus difractogrames (Fig. 136, a) presenten una associació de fases cristal·lines de quars, fil·losilicats del grup de les il·lites-moscovites, feldspat alcalí, calcita, hematites, gehlenita, piroxens (diòpsid) i plagiòclasis amb pics molt poc desenvolupats. Per una banda, la gehlenita i els piroxens, com a fases de cocció, indiquen que la temperatura ha superat els 850 °C. Per altra banda, els tres pics principals de fil·losilicats indiquen que la temperatura no hauria superat els 950/1000 °C. Per tant, per als individus d'aquesta fàbrica es pot estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) en el rang 850-950/1000 °C.

La F-II està formada només per l'Ic EHU016. Respecte a la fàbrica anterior,



**Figura 136:** PB14. a) Difractograma de l'Ic EHU004 representant de la F-I. b) Difractograma de l'Ic EHU016 representant de la F-II. c) Difractograma de l'Ic EHU022 representant de la F-III. Afs: feldspat alcali; Cal: calcita; Di: diòpsid; Gh: gehlenita; Hem: hematites; Ilt: il·lita-moscovita; Pl: plagiòclasi. Qz: quars; Spl: espinel·la. Abreviatures segons Whitney i Evans (2010).

l'estudi del seu difractograma (Fig. 136, b) mostra pics clars de plagiòclasis i la formació d'epinel·la, mentre que la resta de fases es mantenen. Conseqüentment, la TCE pot estimar-se lleugerament superior a la de la F-I, ja que l'epinel·la es forma a partir dels 900 °C. Però tenint en compte que els tres pics principals de fil·losilicats del grup de les il·lites-moscovites no varien, la TCE s'ha d'estimar en el rang 900-950/1000 °C.

Finalment, la F-III està formada també per un únic individu, l'Ic EHU022. Respecte a la fàbrica anterior, en el seu difractograma (Fig. 136, c) s'observa la total descomposició dels fil·losilicats. A més a més s'observa la presència clara d'epinel·la i l'absència d'hematites. En aquest cas la TCE pot estimar-se per sobre dels 1000 °C, probablement en el rang 1000-1050 °C.

### 6.13.3 Conclusions

Es tracta d'una producció de ceràmiques majòliques de taula, probablement obra blanca, juntament amb una *orza* no vidriada. Les quatre ceràmiques procedeixen de Vitoria-Gasteiz, però de contextos amb datacions molt diferents (s. XI l'*orza* i mitjan s. XVI les majòliques). La baixa representativitat en la mostra d'estudi, juntament amb aquestes cronologies tan diferent, fa difícil proposar una possible provinença i datació d'aquesta producció.

Aquesta producció es caracteritza, igual que PB13, per presentar uns continguts alts en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (al voltant del 4.5 %) i relativament baixos de CaO (al voltant del 6 %), degut a l'ús d'una argila rica en òxids de ferro i a una addició no gaire elevada de desgreixant calcari. La cocció oxidant a alta temperatura (entre 850 i 1000-1050 °C.) d'aquestes pastes ha acabat atorgant a aquests individus una tonalitat vermellosa (Maniatis *et al.*, 1981, 1983).

Com s'ha esmentat anteriorment, les produccions PB10-a, PB10-b, PB13 i PB14 presenten diferències significatives en els continguts de MgO, Ba i Sr amb relació als continguts de CaO, les quals cal relacionar amb inclusions calcàries d'orígens geològics diferents (Lippmann, 1973; Banner, 1995).



