

**Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia  
Facultat de Geografia i Història  
UNIVERSITAT DE BARCELONA**

**LA CARACTERITZACIÓ ARQUEOMÈTRICA  
de la ceràmica de Terra Sigillata Hispanica Avançada de la  
ciutat romana de Clunia i la seva contrastació amb la Terra  
Sigillata Hispanica d'un centre productor contemporani, el  
taller d'Abeila**

**TESIS DOCTORAL presentada per  
Jaume Buxeda i Garrigós  
per a optar al títol de doctor en  
Geografia i Història (Secció de  
Prehistòria, Història Antiga i  
Arqueologia)  
Setembre de 1994**

**Codirigida per:  
Dr. Pere de Palol i Salellas  
Professor Emèrit d'Arqueologia**

**Dr. Josep M. Gurt i Esparraguera  
Catedràtic d'Arqueologia Cristiana i  
Antiguitat Taràana**

**Programa de Doctorat 912 (bienni 89-91): Economia i societat en el Món Antic  
Programa de Doctorat 014 (bienni 91-93): Estudi del territori a la Prehistòria i Món Antic**

En un altre ordre de coses, les classes de distribucions normal multivariant o lognormal multivariant, que sovint s'han emprat en els treballs arqueomètrics com a classes paramètriques de distribucions no poden ésser emprades quan l'espai mostral és un simplex  $S^d$ .

La proposta d'Aitchinson per superar el problema imposat pel constrenyiment de les dades és la de treballar amb raons, ja que qualsevol composició  $x$  està completament determinada per les  $d$  raons  $x_i/x_d$  ( $i=1, \dots, d$ ). De fet, la seva proposta implica el treball amb els logaritmes de les  $d$  raons. Els motius per a tal decisió són bàsicament que se simplifiquen els càlculs (Aitchinson, 1986, p. 65) i, molt més important, que s'aconseguirà un mètode d'Anàlisi de Component Principal capaç de treballar amb patrons lineals o no-lineals (Aitchinson, 1986, p. 189), absolutament indicats en el nostre treball, especialment en els estadis exploratoris del treball<sup>36</sup>. Un altre avantatge del treball amb raons és que la raó de dos components de qualsevol subcomposició és la mateixa que la raó dels corresponents dos components en la composició completa, superant-se així la manca de variació entre una composició i les subcomposicions que d'ella se'n derivin.

Tal proposta implica que l'estructura de covariància d'una composició  $x$  de  $D$ -parts és el conjunt de totes les

$$\sigma_{ijkl} = \text{cov}\{\log(x_j/x_d), \log(x_l/x_d)\} \quad (i, j, k, l = 1, \dots, D).$$

---

<sup>36</sup>. - L'ús de raons no és estrany als treballs arqueomètrics (veure per exemple Wilson, 1978), especialment en els treballs sobre aspectes tals com les composicions dels vernissos, malgrat tot el seu ús parteix de pressupostos i, sobretot, d'un marc teòric molt diferent al que representen les transformacions de dades proposades per Aitchinson. Igualment, tampoc l'ús dels logaritmes en les transformacions proposades no responen a l'assumpció feta per alguns autors en el sentit que les dades segueixen distribucions log-normals multivariants.

Amb les covariàncies així definides, les variàncies es defineixen com

$$\tau_{ij} = \sigma_{ij} = \text{var}\{\log(x_i/x_j)\}.$$

Les propietats d'aquestes variàncies permeten veure que

$$\tau_{ii} = 0 \quad (i=1, \dots, D),$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} \quad (i=1, \dots, d; j=i+1, \dots, D),$$

essent així determinades totes les variàncies pels  $\frac{1}{2}dD$  valors  $\tau_{ij}$  ( $i=1, \dots, d; j=i+1, \dots, D$ ). A

més, per qualsevol  $i, j, k, l$  oes d' $1, \dots, D$ , tenim que

$$\sigma_{ijkl} = \frac{1}{2}(\tau_{ij} + \tau_{kl} - \tau_{ik} - \tau_{jl}).$$

Així, en realitat l'estructura de covariància d'una composició  $x$  de  $D$ -parts està completament determinada per les  $\frac{1}{2}dD$  variàncies anteriorment definides. Així, per una composició  $x$  la matriu  $D \times D$

$$T = [\tau_{ij}] = [\text{var}\{\log(x_i/x_j)\} : i, j = 1, \dots, D]$$

rep el nom de matriu de variació i determina totalment l'estructura de covariació.

Malgrat tot, la matriu de variació no és una matriu de covariàncies en el sentit que l'element  $(i, j)$  pugui ésser expressat com  $\text{cov}(u_i, u_j)$ . Per a aconseguir-ho, cal retornar als valors inicialment definits  $\sigma_{ijkl}$ . La forma més simple per treballar és utilitzar només conjunts de 3 parts diferents, com ara per exemple

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ijDD} = \text{cov}\{\log(x_i/x_D), \log(x_j/x_D)\} \quad (i, j = 1, \dots, d),$$

on la part  $D$  es manté fixa. Així, per una composició  $x$  de  $D$ -parts la matriu  $d \times d$

$$\Sigma = [\sigma_{ij}] = [\text{cov}\{\log(x_i/x_D), \log(x_j/x_D)\} : i, j = 1, \dots, d]$$

s'anomena matriu de covariàncies de logaritmes de raons i determina l'estructura de covariància per les relacions

$$\sigma_{ijkl} = \sigma_{ij} + \sigma_{kl} - \sigma_{ik} - \sigma_{jl}.$$

Aquesta matriu correspon, de fet, a la matriu de covariàncies de la transformació

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

on  $x_D = (x_1, \dots, x_d)$ , trobant-nos doncs, com es desitjava, en un espai mostral real, d-dimensional. Una de les implicacions importants d'aquesta transformació és, com es desprèn del canvi d'espai, el remoure la restricció de suma la unitat, superant-se igualment les restriccions de la matriu de covariàncies crues.

A diferència de la matriu de variació, que donava un tractament simètric a les D-parts de la composició, la matriu de covariàncies de logaritmes de raons tracta a les D-parts de manera asimètrica, assignant al component  $x_D$  el rol de comú divisor de tots els logaritmes de raons. Malgrat tot, les implicacions d'aquesta asimetria no seran tan greus com poden semblar.

Una solució, proposada pel mateix Aitchinson, és la de la utilització de la matriu de covariàncies de logaritmes de raons centrats que, per una composició  $x$  de D-parts, és la matriu  $D \times D$

$$\Gamma = [\gamma_{ij}] = [\text{cov}\{\log\{x_i/g(x)\}, \log\{x_j/g(x)\}\}; i, j = 1, \dots, D]$$

on

$$g(x) = (x_1 \dots x_D)^{1/D}$$

és la mitjana geomètrica de tots els D components, que determina l'estructura de covariància per les relacions

$$\sigma_{ij} = \gamma_{ij} + \gamma_{ii} \gamma_{jj} - \gamma_{ii} \gamma_{jj}$$

Així doncs, això suposa una transformació del tipus

$$x \in S^d \rightarrow z = \log\{x/g(x)\}.$$



que també remou la restricció de suma la unitat.

Malgrat que la matriu de covariàncies de logaritmes de raons centrats tracta les D-parts de la composició simètricament, no té la llibertat de l'espai  $R^D$  ja que està confinat a un subespai lineal d-dimensional

$$j'z = z_1 + \dots + z_D = 0.$$

Així doncs, la matriu  $\Gamma$  és singular, tenint que

$$\sum_{j=1}^D \gamma_{jj} = \sum_{j=1}^D \text{cov}(z_j, z_j) = 0.$$

Malgrat aquesta nova restricció, el problema queda ara plantejat en termes de distribucions singulars, per a les quals la metodologia estadística posseeix mecanismes de treball en la seva teoria estàndard.

Baxter (Baxter, 1989) quan aplicà per primer cop els treballs d'Aitchinson emprà per als seus treballs la matriu de covariàncies de logaritmes de raons centrats. Aquesta decisió, que és la que s'ha repetit en la resta d'autors que han utilitzat les transformacions de dades proposades per Aitchinson, parteix de la facilitat que li confereix la simetria en el tractament de les parts. A més, un cop demostrada la possibilitat de realitzar una Anàlisi de Component Principal a partir de contrastos logarítmics, és a dir de les seves combinacions lineals<sup>57</sup>, es demostra que la matriu  $\Gamma$  presenta una forma per a la solucions dels valors propis que és l'única similar a l'Anàlisi de Component Principal estàndard:

$$(\Gamma - \lambda I)a = 0.$$

Així, es dona la possibilitat de treballar amb aquesta matriu amb els mètodes estàndards, un

---

<sup>57</sup>.- La demostració de la possibilitat de realitzar el que s'anomena una Anàlisi de Component Principal de contrastos logarítmics es troba dispersa en el treball d'Aitchinson (Aitchinson, 1986), bàsicament a pp. 83 i ss., p. 93, pp. 105 i ss. i pp. 189 i ss..

cop establerts la pseudo-inversa i el pseudo-determinant també amb mètodes estàndards.

Malgrat aquesta aparent facilitat, nosaltres ens inclinem per treballar amb la matriu de covariàncies de logaritmes de raons. La nostra decisió ve motivada per un seguit de consideracions. En primer lloc, en la transformació

$$y_{ij} = \ln(x_{ij}) - (D^{-1} \Sigma^D)_{j-1} \ln(x_{ij})$$

apareix el terme D en el càlcul de la mitjana geomètrica. Evidentment, això implica que els valors de la transformació es veuen afectats per la subcomposició determinada en l'anàlisi. Per a posar un exemple, si prenem els nostres propis resultats d'Abella (Taula 5) i comparem els valors transformats de, per exemple, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  i de l'Sr en els  $I_c$  11 i 31<sup>(58)</sup> obtenim

$$\text{Al}_2\text{O}_3_{11} = 5.4774005 \quad \text{Sr}_{11} = 1.0108242$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3_{31} = 5.5977036 \quad \text{Sr}_{31} = -0.3296138.$$

amb unes diferències en valor absolut de

$$|\text{Al}_2\text{O}_3_{11} - \text{Al}_2\text{O}_3_{31}| = 0.1203031$$

$$|\text{Sr}_{11} - \text{Sr}_{31}| = 1.340438.$$

Val a dir respecte a aquesta transformació que, com en tots els nostres treballs, no utilitzem les dades del Mo, degut als problemes derivats de les seves baixes concentracions, ni del Co ni del W, degut a l'ús del molí de carbur de tungstè i el perill de contaminació que se'n deriva (per problemes similars veure: Attas *et al.*, 1977; Hansen *et al.*, 1979; Carriveau, 1980; Attas *et al.*, 1984). Si la subcomposició analitzada hagués inclòs només 3 elements, per exemple l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el  $\text{SiO}_2$  i l'Sr, i no els 24 de la Taula 5, els valors després de la

---

<sup>58</sup>. - Designem els  $I_c$  tan sols pel seu número dins de la sèrie analítica. Així, S- és l'etiqueta que identifica la sèrie d'Abella. Aquesta etiqueta, com l'etiqueta CLA en el cas de Clunia, no serà utilitzada a no ser que es puguin produir problemes de confusions d' $I_c$  a l'estar-se utilitzant en la discussió  $I_c$  procedents de diferents sèries.

transformació haurien estat  $Al_2O_3_{11} = 1.1645455$   $Sr_{11} = -3.3020308$

$Al_2O_3_{31} = 1.6956581$   $Sr_{31} = -4.2316593$

i el valor absolut de les seves diferències

$$|Al_2O_3_{11} - Al_2O_3_{31}| = 0.5311126$$

$$|Sr_{11} - Sr_{31}| = 0.9296285.$$

Per contra, amb la transformació a logaritmes de raons els resultats no haurien estat afectats, ja que es treballa amb raons de components presos dos a dos. Igualment, els resultats no estan tan poc afectats pel valor de la PAF.

Un altre motiu per a escollir la transformació en logaritmes de raons és la similitud entre les columnes de la matriu de variació i la diagonal de les D matrius de covariàncies.

Així, donada la relació

$$\tau_{D0} = \sigma_{D0D0}$$

es constata que els valors de la columna D-èsima de la matriu de variació són els termes de la diagonal de la matriu de covariàncies de logaritmes de raons calculada emprant el component  $x_{D0}$  com a comú denominador. El valor  $\tau_{D0}$ , que és un terme de la diagonal de la matriu de variació i que pren sempre el valor de 0, queda exclòs de la matriu  $\Sigma$  calculada.

D'aquesta manera, el valor

$$\tau_i = \sum_{j=1}^D \tau_{ij}^{(59)}$$

es correspon, precisament, al valor

$$\text{tr}(\Sigma),$$

és a dir a la variabilitat total de la matriu de covariàncies de logaritmes de raons. A més,

---

<sup>59</sup>.- Definim aquest valor amb el terme de  $\tau_i$  i no de  $\tau_{i0}$ , com correspondria a una terminologia més estàndar, degut a que aquest segon terme és l'emprat per Aitchinson per a definir el valor de  $D^{-1}\tau$ , (Aitchinson, 1986, p. 82).

aquesta relació es manté igualment per a qualsevol subcomposició, retenint per al càlcul aquells elements que es consideren en la subcomposició. Aquesta facilitat, però, és, en un sentit estricte, una falsa facilitat. En realitat, la variació total de l'estructura de covariància ve donada per la matriu de variació amb l'operació

$$v_i = (2D)^{-1} j' T_j$$

Aquest valor, que és el que realment indica la variació total de l'estructura de covariància, no es correspon a cap  $\tau_i$ , i per tant no es correspon a cap  $\text{tr}(\Sigma)$ , sigui quin sigui el component utilitzat com a divisor<sup>60)</sup>. Aquesta no correspondència entre la  $v_i$  i la  $\text{tr}(\Sigma)$ , mentre que sí es correspon al valor de  $\text{tr}(\Gamma)$ , es deu precisament al tractament asimètric de les D-parts. La invariabilitat a les permutacions<sup>61)</sup> de qualsevol matriu de covariàncies de logaritmes de raons ve de premultiplicar la matriu  $\Sigma$  per la matriu  $H^{-1}$ . Així, si bé

$$\text{tr}(\Sigma) \neq \text{tr}(\Sigma_p)$$

sí que s'acompleix (Aitchinson, 1986, pp. 95 i ss.) que

$$\text{tr}(H^{-1}\Sigma) = \text{tr}(H^{-1}\Sigma_p).$$

La matriu  $d \times d$   $H^{-1}$  és la inversa de la matriu  $d \times d$   $H$ , definida com a

$$H = I + J,$$

on  $I$  és la matriu identitat d'ordre  $d \times d$  i  $J$  és la matriu d'unitats, també d'ordre  $d \times d$ .

Finalment, ja que

<sup>60)</sup>.- Seguint la terminologia d'Aitchinson, per canviar el component emprat com a divisor només cal realitzar una operació de permutació en el vector  $y$ , que un cop operat passa a denominar-se  $y_p$ . Si bé aquesta operació és formalment complicada (Aitchinson, 1986, p. 93) és important retenir la nomenclatura de la  $p$  subscripta com a indicació que hi ha hagut una operació de permutació en el vector  $y$  i que qualsevol altra component  $n$ , on  $1 \leq n \leq d$ , fa ara de divisor.

<sup>61)</sup>.- S'entén per invariant entre el grup de permutacions de les parts aquelles expressions que representen els mateixos valors. En el cas del treball amb una transformació de logaritmes de raons, aquells valors que són independents de l'elecció del component emprat com a divisor.

$$\text{tr}(H^{-1}\Sigma) = \text{tr}(\Sigma) - D^{-1} \sum_j \Sigma_j.$$

és fàcil comprovar que la  $v_i$  serà sempre menor que qualsevol valor  $\tau_i$ . De la mateixa manera que la  $\text{tr}(\Sigma)$  no és invariant a les permutacions, tampoc l'ús de les matrius de covariàncies de logaritmes de raons en l'Anàlisi de Component Principal no ofereix solucions invariants a les permutacions a les solucions dels valors propis, si no és que es treballa amb una modificació d'aquesta matriu. En aquest cas, són similars les formes:

$$(H^{-1}\Sigma - \lambda I)b = 0 \quad \text{i} \quad (H^{-1}\Sigma_p - \lambda_p I)b_p = 0.$$

Aquesta modificació porta a solucions que són invariants a les permutacions (Aitchinson, 1986, pp. 96 i ss.). Degut al desavantatge que suposa l'haver de fer aquesta modificació, els autors que fins ara s'han fet ressò dels treballs d'Aitchinson, encara que en graus diferents, han optat per treballar amb la matriu de covariàncies de logaritmes de raons centrats. Nosaltres, com ja hem dit, tenim certes reserves a l'ús de les transformacions en logaritmes de raons centrats pels problemes derivats de la naturalesa subcomposicional de les caracteritzacions arqueomètriques. Si bé la modificació de la matriu  $\Sigma$  per la premultiplicació per la matriu  $H^{-1}$  és una operació senzilla, que nosaltres mateixos estem abordant<sup>(62)</sup>, la matriu resultant no és una matriu simètrica i per tant no pot ésser introduïda, segons els nostres coneixements, com a matriu de covariàncies en els programes estadístics existents per a ésser diagonalitzada.

En la Taula 6 es pot veure la matriu de variació composicional<sup>(63)</sup> dels 50  $I_c$ <sup>(64)</sup>

---

<sup>62</sup>.- En l'Annex 6 oferim el programa SIGMA, programat en Fortran per nosaltres mateixos, per a realitzar, donada una matriu de covariàncies de logaritmes de raons, una modificació del tipus esmentat en el text.

<sup>63</sup>.- En l'Annex 6 oferim, igualment, el programa VARIACIÓ, programat també en Fortran per nosaltres mateixos, per a realitzar el càlcul de la matriu de variació composicional.

d'Abella<sup>65</sup>). Com pot comprovar-se, aquesta matriu constitueix una eina molt potent per quantificar la variabilitat composicional existent. A partir dels valors  $\tau_i$  ( $i=1,\dots,D$ ), les matrius de covariàncies de logaritmes de raons que presenten uns valors més alts en les diagonals, i per tant uns valors més alts en les seves traces que es traduirien en una major variabilitat en l'Anàlisi de Component Principal (ACP), són les que utilitzen com a divisor els components  $x_{P2O5}$  ( $\tau_{P2O5}=4.175442$ ),  $x_{CaO}$  ( $\tau_{CaO}=2.463796$ ),  $x_{Na2O}$  ( $\tau_{Na2O}=6.887699$ ),  $x_{Ba}$  ( $\tau_{Ba}=2.926259$ ),  $x_{Pb}$  ( $\tau_{Pb}=3.096714$ ),  $x_{Sr}$  ( $\tau_{Sr}=6.686206$ ) i  $x_{Cu}$  ( $\tau_{Cu}=4.310842$ ). Hem escollit aquests valors  $\tau_i$  com a representatius dels valors més elevats ja que en tots ells la variació total de l'estructura de covariància representa menys del 50% del seu valor  $\tau_i$  ( $v_t=1.2045161$ ). En l'altre extrem, les matrius de variàncies de logaritmes de raons amb traces de valors més baixos són les que utilitzen com a divisor els components  $x_{Fe2O3}$  ( $\tau_{Fe2O3}=1.295735$ ),  $x_{Al2O3}$  ( $\tau_{Al2O3}=1.321546$ ),  $x_{TiO2}$  ( $\tau_{TiO2}=1.284917$ ),  $x_{SiO2}$  ( $\tau_{SiO2}=1.256696$ ),  $x_{Zr}$  ( $\tau_{Zr}=1.328876$ ) i  $x_Y$  ( $\tau_Y=1.281451$ ). Per a tots aquests valors  $\tau_i$ , la variació total de l'estructura de covariància representa més del 90% del seu valor. Així doncs, és fàcil observar l'existència de diferències relatives importants de la  $v_t$  respecte de les  $D$  traces existents, que arriben al seu límit per a la traça de la matriu amb  $x_{SiO2}$  com a divisor (la  $v_t$  representa el 95.85% del seu valor) i el de la matriu amb  $x_{Na2O}$  com a divisor (la  $v_t$

---

<sup>64</sup>.- Tot el treball estadístic d'Abella s'ha fet sobre 50  $I_C$ , tota vegada que dels 53 inicialment inclosos en el mostreig 3 no oferien un pes suficient per a la preparació de pastilles.

<sup>65</sup>.- En realitat, el que Aitchinson denomina matriu de variació composicional inclou les variàncies en la part superior de la diagonal i les mitjanes aritmètiques dels logaritmes de raons emprats per a calcular les variàncies en la part inferior, mantenint la diagonal sense valors. Nosaltres hem preferit mantenir la matriu de variació com a matriu de variació composicional, per facilitar l'observació de les columnes, amb els seus valors  $\tau_i$  corresponents, millorant la comparació amb les diagonals de les  $D$  matrius de covariàncies de logaritmes de raons i amb totes les possibles matrius de subcomposicions. Igualment, incloem en la taula la suma de totes les variàncies i la variació total de l'estructura de covariància, calculada de la manera que s'exposa en el text.

representa només el 17.45%). Si la modificació de qualsevol d'aquestes matrius ha de conduir a una matriu invariant a les permutacions on la traça és igual a la  $vt$ , és evident que la utilització de la matriu resultant de l'ús de  $x_{SO_2}$  com a divisor presentarà només un 4.15% de variació composicional d'origen no invariant a les permutacions i, per tant, derivada directament de l'efecte especial que sobre els valors hagi tingut el component  $x_{SO_2}$ . D'altra banda, l'ús de  $x_{Na_2O}$  com a divisor hauria suposat la introducció d'un 82.55% de variació composicional deguda a les fortes variacions relatives d'aquest component amb la resta de components. Aquesta constatació ens permet pensar que l'ACP realitzada sobre la matriu de covariàncies de logaritmes de raons amb  $x_{SO_2}$  com a divisor serà una aproximació molt bona a l'ús de la matriu modificada invariant a les permutacions ja que la variabilitat que presenten és similar.

Una propietat molt important a destacar respecte a una ACP realitzada sobre la matriu  $\Sigma$  amb  $x_{SO_2}$  com a divisor, que creiem important destacar, és que els seus resultats seran més comparables amb el dendrograma resultant d'una Anàlisi d'Agrupament (AA) que els resultats de treballar amb una matriu invariant a les permutacions. Això és evident si tenim en compte que la transformació amb logaritmes de raons dona pas a una matriu  $N \times d \times Y$  on els valors reflecteixen el tractament asimètric de les parts. Així doncs, la realització d'una ACP sobre la matriu de covariàncies, no modificada, calculada a partir de la matriu  $Y$  seria recomanable fins i tot en el cas que es procedís posteriorment a l'ACP sobre la mateixa matriu de covariàncies modificada. A l'igual que havíem considerat anteriorment, aquesta aproximació al tractament de dades es mostra superior a la transformació de les composicions en vectors de logaritmes de raons centrats, ja que en la matriu  $Z$  resultant els valors estan afectats pels elements inclosos en la subcomposició determinada analíticament. A aquest

respecte, l'exemple que hem posat abans sobre la influència de la subcomposició determinada amb els  $I_c$  11 i 31 d'Abella és evident. En una AA, les diferències dels seus valors conduirien a resultats extremadament divergents. Per contra, l'AA amb la transformació per logaritmes de raons no es veu afectada per la subcomposició determinada.

La utilitat de la matriu de variació composicional no es limita, però, als aspectes exposats fins ara, facilitant la identificació dels elements que introdueixen una major variabilitat en tenir altes variacions relatives amb la resta de components i facilitant, igualment, la identificació dels elements que, al contrari, afecten menys a la variabilitat de les dades, mostrant-se més estables en la transformació a logaritmes de raons i donant lloc a les millors matrius Y per a l'AA. Igualment, la matriu de variació composicional permet estudiar els valors de les variacions relatives dels components dos a dos. Així, per exemple, s'observen diferències tant notables com la que suposen els seus valors extrems

$$\tau_{Al_2O_3 / Fe_2O_3} = 0.001119 \quad i \quad \tau_{Na_2O / Si} = 0.580633,$$

on el primer valor reflecteix tant sols una variabilitat que representa el 0.19% del segon valor. Alguns aspectes a destacar d'aquesta matriu són:

1- Emprant  $x_{P_2O_5}$  com a divisor, els valors més alts es donen per  $\tau_{Na_2O / P_2O_5}$  i  $\tau_{Si / P_2O_5}$ , indicant que les variacions relatives entre aquestes parelles de components són màximes. Aquests valors representen el 16.59% de  $\tau_{P_2O_5}$ , és a dir de la variabilitat derivada de l'ús d'aquest component com a divisor. El valor més baix, per contra, és  $\tau_{Zr / P_2O_5}$  (el 2.9% del total).

2- En el cas d'emprar  $x_{CaO}$  com a divisor, el valor més alt és  $\tau_{Na_2O / CaO}$  (el 12.35% del total).



3- Emprant  $x_{Na2O}$  com a divisor, s'obté el valor absolut més alt de tota la matriu, que correspon a  $r_{Sr, Na2O}$ . Aquest valor representa el 8.43% respecte del total. Degut a la forta variabilitat relativa d'aquest component amb la resta de components, no ha d'estranyar que el seu valor relatiu sigui inferior a d'altres valors de la matriu com ara el del valor  $r_{CaO, Na2O}$  anteriorment esmentat. Són igualment dignes de consideració els alts valors de  $r_{K2O, Na2O}$  i de  $r_{Ba, Na2O}$ . Destaquem, igualment, que no hi ha valors absoluts que es puguin considerar baixos.

4- Emprant  $x_{Ba}$  com a divisor, destaca com a alt el valor  $r_{Na2O, Ba}$  (que representa el 16.11% de la variabilitat).

5- Emprant  $x_{Pb}$  com a divisor, destaquen de major a menor pels seus valors  $r_{Na2O, Pb}$ ,  $r_{Sr, Pb}$  i  $r_{Cu, Pb}$ . Aquests tres valors representen el 29.08% de la variabilitat.

6- Emprant  $x_{Sr}$  com a divisor, destaquen com a alts els valors  $r_{Na2O, Sr}$  i  $r_{Cu, Sr}$ . La resta de valors es mantenen igualment alts, demostrant-se les importants variacions relatives d'aquest component amb tots els altres. Malgrat tot, dos valors es destaquen com a especialment inferiors a la resta, demostrant una millor variació relativa dels components, aquests valors són  $r_{CaO, Sr}$  i  $r_{Ba, Sr}$ .

7- Emprant  $x_{Cu}$  com a divisor, destaca el valor de  $r_{Sr, Cu}$ . La resta de valors, tot i que relativament alts, es mantenen a nivells clarament inferiors.

8- Per l'interès que té l'ús de  $x_{Na2O}$  com a divisor, ja que degut a la seva estabilitat és el component que hem escollit per a la transformació per logaritmes de raons per obtenir la

matriu Y amb la que treballem, cal destacar com els valors es mantenen extremadament baixos. Malgrat tot, com era d'esperar, els valors més alts són els que afecten a les variacions relatives del  $\text{SiO}_2$  amb els components que, actuant com a divisors, demostraven una major variació relativa amb els altres components, és a dir:  $\text{Na}_2\text{O}$ , Sr, Cu,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Pb, Ba i  $\text{CaO}$ . Els valors de totes aquestes variacions relatives amb el  $\text{SiO}_2$  representen el 78.85% del valor de  $\tau_{\text{SiO}_2}$ . Cal destacar, a més, que el 39.1% d'aquesta variabilitat ve donat ja pels valors  $\tau_{\text{Na}_2\text{O SiO}_2}$  i  $\tau_{\text{Sr SiO}_2}$ . Es a dir, el resultat que cal esperar d'una AA o d'una ACP realitzada a partir de la matriu Y procedent de les transformacions per logaritmes de raons amb el component  $x_{\text{SiO}_2}$  com a divisor estarà dominat pels valors d'aquestes variacions relatives. L'observació dels histogrames dels valors d'aquests logaritmes de raons (Figura 10) ens permet comprendre quin és l'origen de la variabilitat observada. En el cas de l'histograma dels  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  s'observa clarament una asimetria a la dreta que afecta desigualment els valors de diversos  $I_c$ . Un problema similar es dona en el cas dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ . Aquí, però, l'asimetria no és clara, ja que l'histograma es presenta sota una forma menys clara. Malgrat tot, s'observa que, en general, els  $I_c$  que s'observaven amb valors alts en l'histograma precedent presenten també ara valors alts. Això està d'acord amb el que havíem exposat en el punt 6 d'aquestes consideracions sobre la matriu de variació composicional. Havíem observat com l'ús del component  $x_{\text{Sr}}$  com a divisor proporcionava altes variàncies, degudes a les fortes variacions relatives d'aquest component amb la resta. Aquestes variacions eren sensiblement menors en la seva relació amb el Ba. Ambdós histogrames mostren un comportament similar. El gràfic de doble entrada  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  (Figura 11) confirma el que hem exposat mostrant, clarament, l'existència d'una certa línia de regressió entre ambdós vectors columnes que reflecteix una correlació positiva.

El valor d'aquesta correlació és de 0.68<sup>(66)</sup>. En el cas de l'histograma dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  s'observa una asimetria a la dreta que afecta bàsicament a set  $I_c$ . La forma de l'histograma resultant tampoc no és excessivament clara, podent-se apreciar una tendència a formar-se un grup amb valors una mica inferiors als de la majoria. Com pot veure's, cap dels  $I_c$  que participen en l'asimetria en aquest histograma no ho fa en la de l'histograma dels  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ , ni a la inversa. Aquest comportament, associat a que tampoc cap  $I_c$  amb valors anormalment alts en un dels histogrames té uns valors a l'extrem inferior en l'altre histograma, està plenament d'acord amb el fet que el valor  $r_{\text{Na}_2\text{O},\text{Sr}}$  sigui el més elevat de la taula de variació composicional. En el cas dels  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , s'observa un histograma unimodal clar però que presenta un  $I_c$  amb valors anormalment alts i quatre  $I_c$  amb valors anormalment baixos. Cal destacar que tres d'aquests quatre  $I_c$  corresponen, precisament, a aquells  $I_c$  amb els valors anormalment més alts en l'histograma  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ <sup>(67)</sup>. Això explica la correlació inversa que es produeix entre ambdós vectors columnes. Aquesta correlació, que té un valor de -0.63, és l'únic valor de correlació significatiu pels  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ . En el cas dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , existeix, a més d'aquest valor de correlació, un altre que és significatiu, el de -0.53 amb els  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ . Aquesta correlació és clarament explicable si s'observa que els  $I_c$  amb valors anormalment alts en l'histograma dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  són els mateixos que es troben amb valors baixos en l'histograma dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ . En el cas de l'histograma dels  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$ , s'observa una forma unimodal ben dibuixada que presenta únicament un  $I_c$  amb un valor extremadament molt més alt que la resta. En el cas de l'histograma dels

---

<sup>66</sup>. - Els valors de correlació que citem a continuació corresponen als obtinguts a partir de la matriu Y resultant de transformar la matriu X inicial per logaritmes de raons utilitzant com a divisor el component  $x_{\text{SiO}_2}$ .

<sup>67</sup>. - Val a dir que, hem inclòs en aquesta discussió l'histograma dels  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , encara que no l'havíem comentat anteriorment, degut precisament a la seva relació amb els valors dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ .

$\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$ , ens trobem en la situació inversa de l'anterior. Aquí, una distribució unimodal amb una forma associable a una normal es veu alterada per un únic  $L_c$  que presenta un valor anormalment baix. Val a dir que, aquest mateix  $L_c$  el trobem en l'histograma dels  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  amb un valor anormalment alt. En el cas de l'histograma dels  $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$ , al costat d'una distribució allunyada d'una normal unimodal, observem l'existència d'uns quants  $L_c$  amb valors més baixos i més alts als de la majoria d' $L_c$ , però observem especialment l'existència d'un  $L_c$  amb uns valors anormalment alts. Aquest  $L_c$  presentava igualment un valor anormalment alt en els histogrames dels  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ . Això explica que el vector columna  $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$  presenti només una correlació significativa, de 0.51, precisament amb el vector columna  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$ . Finalment, en l'histograma dels  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$  observem una distribució sense asimetries remarcables, amb l'excepció d'un  $L_c$  amb un valor anormalment baix. Aquest  $L_c$  era també un dels que presenten un valor elevat en els  $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$ . Malgrat aquesta falta de simetria remarcable en l'histograma dels  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ , una observació més acurada ens permet observar que, en termes generals, aquells  $L_c$  que presenten uns valors alts són els mateixos que presentaven uns valors alts en els histogrames dels  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ . Pel que fa a la relació existent entre les variacions relatives de l'Sr i del CaO, el gràfic de doble entrada (Figura 12)  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  permet veure la relació existent entre ambdós vectors columnes, reflectida en la correlació que presenten i que és de 0.78, la més alta per a ambdós vectors columnes. Aquestes dades concorden perfectament amb el fet que el valor  $\tau_{\text{CaO/Sr}}$  fos el més baix dels valors  $\tau_{i,j}$ , exceptuant és clar el valor  $\tau_{\text{Sr/Sr}}$ . Similarment, el gràfic de doble entrada  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  (Figura 13) permet veure una certa relació entre ambdós vectors columnes, si bé és significativament inferior a la que presentava amb els  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ , com queda reflectit en el valor de la correlació: 0.48. Abans de deixar aquestes observacions,

volem remarcar que les úniques correlacions que, no havent estat citats anteriorment, se situen en els rangs  $|r| \geq 0.7$  o de  $-1 \leq r \leq -0.7$  són:  $r_{\ln(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2) \ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)}$  (0.87),  $r_{\ln(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2) \ln(\text{Ga}/\text{SiO}_2)}$  (0.8),  $r_{\ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2) \ln(\text{Ga}/\text{SiO}_2)}$  (0.83),  $r_{\ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2) \ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)}$  (0.9),  $r_{\ln(\text{Nb}/\text{SiO}_2) \ln(\text{Ga}/\text{SiO}_2)}$  (0.76),  $r_{\ln(\text{Ga}/\text{SiO}_2) \ln(\text{V}/\text{SiO}_2)}$  (0.78) i  $r_{\ln(\text{Ga}/\text{SiO}_2) \ln(\text{Ni}/\text{SiO}_2)}$  (0.7).

Arribats a aquest punt, ens sembla que la potencialitat de la matriu de variació composicional com a eina exploradora de les dades està abastament demostrada. La seva capacitat per identificar les fonts de variabilitat de les dades i de posar en relleu el comportament dels components, sempre en termes de variacions relatives de components, ens sembla molt interessant<sup>(66)</sup>. Igualment, ens sembla molt interessant la potencialitat d'aquesta eina per a dirigir la progressió en la tasca de tractar de revelar l'estructura de les dades de la matriu composicional que suposa el treball estadístic sobre les dades analítiques en arqueometria.

L'anàlisi realitzada, amb el programa Clustan (Wishart, 1978), utilitzant la distància euclídea al quadrat i el mètode d'aglomeració del centroid sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$  i  $\text{V}$ , transformada a logaritmes de raons emprant el  $\text{SiO}_2$  com a divisor, proporciona un dendrograma (Figura 14) que és plenament consistent amb les indicacions revelades per la matriu de variació composicional. Aquesta subcomposició, presenta en la seva matriu de covariàncies de logaritmes de raons una traça de 0.923129, és a dir el 73.45% de la traça que, amb el mateix

<sup>66</sup>. - El paper de les variàncies com a eines per a estudiar la variabilitat intra-grups ha estat igualment proposada per d'altres autors (Scarwalbe i Culbert, 1983). Malgrat tot, cal destacar que aquests autors treballen amb la matriu de covariàncies crues, amb el que això implica a nivell teòric.

divisor, presenta la matriu de covariàncies de logaritmes de raons de la matriu completa<sup>69)</sup>. Dins d'una homogeneïtat composicional general, es poden observar diverses agrupacions que reflecteixen clarament les tendències que havíem observat. Així, a l'esquerra del dendrograma observem l'agrupació GA (de l' $I_c$  1 a l' $I_c$  6), integrada per aquells  $I_c$  que oferien uns valors alts en els histogrames dels  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ , dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$  (Figura 10). A la seva dreta, apareix una petita agrupació formada únicament per tres  $I_c$ , del 38 al 56, que anomenem GD. A la seva dreta, es troben dos  $I_c$ , sense relació entre ells, però que es poden considerar com a *outliers* a les agrupacions definides. El primer d'ells és l' $I_c$  33. Com es pot veure a l'histograma dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  (Figura 10), aquest  $I_c$  presenta un dels valors més alts, mentre que, a diferència del que havíem definit com una tendència normal a partir del comportament dels  $I_c$  del GA, mostra uns valors mitjans en els histogrames dels  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ . Alhora, presenta un valor molt baix en l'histograma dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ . El segon  $I_c$  que considerem com a *outlier* és el 15, si bé la seva composició té una certa tendència a aproximar-se a la de l'agrupació GC, que té a la seva dreta. L'agrupació GC, de l' $I_c$  24 a l' $I_c$  55, recull tots aquells  $I_c$  que presentaven valors baixos en l'histograma dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  (Figura 10), excepte l' $I_c$  33 anteriorment discutit. A la seva dreta, de l' $I_c$  18 a l' $I_c$  43, es troba l'agrupació GB. Els  $I_c$  que formen aquesta agrupació es caracteritzen en els histogrames presentats (Figura 10) per no ocupar, en general, posicions en les cues dels histogrames, i menys encara presentant valors anormalment alts o anormalment baixos. A la seva dreta, l' $I_c$  21 ocupa una posició d'*outlier* respecte a les agrupacions definides. Aquest  $I_c$  presenta en els histogrames (Figura 10) dels

---

<sup>69)</sup>- Utilitzem aquí el terme de matriu completa per facilitar l'expressió, si bé som conscients, com es desprèn del que hem estat exposant fins el moment present, que la matriu inicial no és sinó una matriu subcomposicional imposada pels elements caracteritzats analíticament.

$\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$  valors baixos, o fins anormalment baixos. Igualment, encara que no es recull en la subcomposició utilitzada en l'AA, presentava un valor alt o anormalment alt en l'histograma dels  $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$ . Un altre  $I_c$  considerat com a *outlier* és el 19. Aquest  $I_c$  presenta un valor anormalment alt en l'histograma dels  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  (Figura 10) i, encara que no es reflecteix en aquesta subcomposició, un valor anormalment baix en l'histograma dels  $\ln(\text{Pb}/\text{SiO}_2)$ . A la dreta dels dos *outliers*, es troba l'agrupació GE, entre l' $I_c$  13 i l' $I_c$  47, recollint aquells  $I_c$  que en l'histograma dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  (Figura 10) tenien uns valors anormalment alts. Igualment, molts d'aquests  $I_c$  presenten uns valors baixos en l'histograma dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ . Tres d'aquests  $I_c$  presenten valors anormalment baixos en l'histograma dels  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ . Finalment, com a *outlier*, apareix l' $I_c$  14. Aquest  $I_c$  presenta valors anormalment alts en els histogrames (Figura 10) dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , dels  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$  i, encara que no sigui recollit en aquesta subcomposició, dels  $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$ . Un aspecte a destacar és que les agrupacions ofereixen en l'escala de les distàncies ultramètriques a les que es formen les agrupacions unes diferències remarcables, des de la GP, agrupada a una distància ultramètrica molt propera a la base, fins a la GE, que reflecteix una àmplia variabilitat interna degut a la seva alta distància ultramètrica d'agrupament. Igualment, l'agrupació GA reflecteix una divisió clara en dues sub-agrupacions entre els  $I_c$  que la componen. Així, definim, dins d'una remarcable homogeneïtat composicional, l'existència de cinc agrupacions que expressen tendències composicionals diferents, a més de cinc  $I_c$  considerats com a *outliers* degut a l'existència de certs valors que els allunyen de les tendències definides per les agrupacions:

- GA (N=18): 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16, 17, 30, 34, 35, 36, 39.
- GB (N=12): 18, 22, 28, 31, 41, 42, 43, 44, 45, 50, 52, 54.
- GC (N=6): 24, 25, 46, 48, 49, 55.

- GD (N=3): 38, 53, 56.

- GE (N=6): 13, 26, 27, 29, 32, 47.

- *ouliers*: 14, 15, 19, 21, 33.

El coeficient de correlació cofenètica presenta un valor de 0.87 que demostra la poca distorsió que el dendrograma ofereix respecte de la matriu de distàncies inicial, alhora que reflecteix la jerarquització existent entre les dades. Cal assenyalar, però, que l'ús del mètode aglomeratiu del centroide presenta diversos problemes metodològics, ja que no presenta la propietat de la invariància monòtona al no respectar la desigualtat ultramètrica (Cuadras, 1981, pp. 442 i ss.). Això té com a conseqüència la possibilitat que es produeixin inversions (Com les produïdes al fusionar-se l'I<sub>c</sub> 11 amb l'agrupació de la seva l'esquerra, o la de l'I<sub>c</sub> 44 en fusionar-se amb l'agrupació de la seva esquerra). El mètode del centroide transforma les distàncies inicials en distàncies ultramètriques (du) segons la fórmula

$$du(h_k, h_i \cup h_j) = (n_i/n) d(h_i, h_k) + (n_j/n) d(h_j, h_k) - ((n_i n_j)/n^2) d(h_i, h_j),$$

on  $n = n_i + n_j$ . Així, les distàncies ultramètriques són funció de tres membres:

$$du(h_k, h_i \cup h_j) = f[d(h_i, h_k), d(h_j, h_k), d(h_i, h_j)].$$

La incorporació d'aquest tercer membre  $d(h_i, h_j)$  és la responsable de la fallida en la invariància monòtona del mètode. Malgrat tot, hem escollit el treballar principalment amb aquest mètode degut al caràcter marcadament explorador que presenta el treball que realitzem. A aquest nivell, el mètode del centroide, calculant les distàncies a partir dels centroides de les agrupacions que apareixen en el procés de fusió, té una traducció en una representació geomètrica (Sneath i Sokal, 1973, pp. 234 i ss.) que el fa, al nostre entendre, idoni per a la tasca exploradora. A més, les inversions no han de suposar en tots els contextos un resultat indesitjable del procés aglomeratiu (Sneath i Sokal, 1973, pp. 278 i ss.).



L'ús d'una subcomposició que inclogui només els components  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$  i  $\text{V}$ , transformada a logaritmes de raons emprant el  $\text{SiO}_2$  com a divisor, eliminant així els components  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , dóna una matriu de covariàncies de logaritmes de raons amb una traça de 0.492137, que representa el 39.16% de la variabilitat inclosa en la composició completa. El dendrograma resultant de l'AA amb la distància euclidiana i el mètode aglomeratiu del centroid, realitzat amb el programa Clustan, ofereix (Figura 15) uns resultats interessants. En primer lloc, l'agrupació GA, que havíem vist que estava fortament influïda pels valors alts dels  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ , dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ , es manté sense canvis apreciables. Igualment, l' $I_c$  33, molt influït per un valor alt en els  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  es manté com a *outlier*. El primer canvi remarcable el trobem en arribar a la fusió que s'ha produït entre les agrupacions GB i GE. Aquesta segona, fortament influïda pels valors dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  i, en menor mesura, pels dels  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ , ha perdut les dimensions que l'allunyaven de la resta de composicions. Els  $I_c$  15 i 19 conserven el seu caràcter d'*outliers*, si bé la posició de l' $I_c$  19 s'ha vist modificada en gran mesura degut a la supressió dels valors dels  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ . L'agrupació GC es manté com abans. Malgrat això, l' $I_c$  31, pertanyent a l'agrupació GB, se li ha incorporat, produint-se una mala classificació per a aquest  $I_c$ . L' $I_c$  14, un cop suprimit els valors dels  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  presenta una composició propera a l'agrupació GD. Aquesta, es manté com en l'AA anterior. Finalment, l' $I_c$  21 conserva un marcat caràcter d'*outlier* degut a que els valors anormalment baixos els presenta en els  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  i, especialment, en els  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ . El coeficient de correlació cofenètica és de 0.74.

Finalment, si respecte de la subcomposició anterior se suprimeixen els components  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ba}$  i  $\text{Sr}$ , conservant només els components  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Rb}$ ,

Zr i V, transformant a logaritmes de raons emprant el  $\text{SiO}_2$  com a divisor, s'obté una matriu de covariàncies de logaritmes de raons amb una traça de 0.119651, que representa únicament el 9.52% de la variabilitat inclosa en la composició completa. El dendrograma resultant de l'AA amb la distància euclidiana i el mètode aglomeratiu del centroide, realitzat amb el programa Clustan, ofereix (Figura 16), com era d'esperar, una forta reducció de la variabilitat, com queda reflectit en la reducció de la distància ultramètrica a la que es produeix la darrera fusió. Paral·lelament, s'ha produït una situació en la que ja no és possible reconèixer les agrupacions que havíem definit prèviament. Igualment, els  $I_c$  que ocupaven posicions marginals, i que definíem com a *outliers* a les agrupacions proposades, s'han integrat a l'homogeneïtat general. Només l' $I_c$  49 presenta una certa posició marginal respecta a la resta d' $I_c$ , degut als valors alts del  $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$ . El més significatiu d'aquest dendrograma és que permet verificar l'homogeneïtat que caracteritza els  $I_c$  analitzats d'Abella, confirmant així el caràcter monogenètic de la mostra. La variabilitat composicional està fortament lligada a la presència de certs vectors columnes que representen les fonts de màxima variació composicional. Una de les implicacions que aquest resultat té per nosaltres és que la transformació en logaritmes de raons suposa, a més dels avantatges teòrics ja exposats, l'ús d'una escala de mesura que no suposa diferències entre els elements majors, menors i traccs. El major pes que alguns vectors columnes presenten davant la resta depenen de variacions que responen a l'estructura de les dades. En la mesura que l'estructura revelada pugui ésser explicada satisfactòriament, haurem d'acceptar que el pes presentat pels vectors columnes no suposa cap problema per al treball d'exploració que estem realitzant. Finalment, cal remarcar que per a aquest dendrograma el coeficient de correlació cofenètica és de 0.69. El procés de pèrdua de significació del coeficient de correlació cofenètica creiem que cal posar-lo d'acord, més que amb una distorsió del dendrograma respecte de les distàncies

inicials, amb una pèrdua de jerarquia de les dades deguda a la desaparició de l'estructura, fortament lligada als vectors columnes que expressen una major variació composicional. En aquest sentit, és evident el perill de qualsevol mètode de treball que suposi una aproximació a cegues de les dades.

Arribats a aquest punt, no hem estat capaços encara d'explicar l'origen de l'agrupació GD. Si observem el gràfic bivariant  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$  (Figura 17) podem comprovar com una de les fonts de màxima variació respecte de l'agrupació GA, a la que s'aproximava en les dues primeres AA (Figura 14 i Figura 15) són els valors anormalment baixos dels  $\ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$ , que pot reflectir en la composició no transformada l'existència d'una valor de  $\text{SiO}_2$  lleugerament superior. El fet que els components crus de Zr i d'Y en aquesta agrupació presentin, respecte de l'agrupació GA, uns valors també lleugerament superiors, ens inclina a pensar la possible existència d'una petita diferència en els materials no plàstics, possiblement presents en major quantitat en l'agrupació GD.

Existeix, però, una qüestió que cal abordar abans de prosseguir el treball. Havíem manifestat que l'ús com a divisor d'un component que anomenaven estable tindria com efecte la introducció d'un valor baix de variació composicional que no provingués de la pròpia variació total de l'estructura de covariància. Aquesta afirmació, es veu experimentalment confirmada en la realització d'una AA emprant la mateixa subcomposició que en el primer cas (Figura 14). Utilitzant igualment la distància euclidiana al quadrat i el mètode d'aglomeració del centroid sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$  i  $\text{V}$ , transformada a logaritmes de raons emprant ara l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a divisor, s'obté un dendrograma (Figura 18) que és plenament consistent amb

l'obtingut emprant el component  $\text{SiO}_2$  com a divisor. Sense cap modificació que es pugui remarcar, hi ha només un lleugera diferència respecte de la situació de l' $L_1$  55, de l'agrupació GC, que presenta ara una posició lleugerament marginal, fusionant-se amb l' $L_1$  15, abans que els dos ho facin amb l'agrupació GC. Malgrat tot, resulta evident la repetibilitat dels resultats en utilitzar-se elements estables. El coeficient de correlació cofenètica pren ara el valor de 0.88, que és similar a l'obtingut amb l'ús del  $\text{SiO}_2$  com a divisor. Aquesta subcomposició presenta en la seva matriu de covariàncies de logaritmes de raons una traça de 0.993963, és a dir el 75.21% de la traça que, amb el mateix divisor, presenta la matriu de covariàncies de logaritmes de raons de la matriu completa. Aquest darrer valor és molt similar al de l'ús del  $\text{SiO}_2$  com a divisor, que era el del 73.45%. Per contra, utilitzant la mateixa subcomposició però emprant com a divisor el component Sr, l'AA amb la distància euclidiana al quadrat amb el mètode d'aglomeració del centroides ens proporciona un dendrograma (Figura 19) on les agrupacions definides no es mantenen. El dendrograma, àmpliament derivat per les fortes variacions relatives de l'Sr amb la resta de components, mostra lleugeres agrupacions o lleugeres posicions d'*outliers* que dibuixen les fonts de variació composicional que havíem definit. El coeficient de correlació cofenètica pren un valor molt baix, 0.65, que manifesta, al nostre entendre, aquesta deformació de l'estructura. En el present cas, la subcomposició presenta en la seva matriu de covariàncies de logaritmes de raons una traça de 3.953243, que representa el 59.12% del total de la composició total. Es manifesta així clarament no sols la necessitat de treballar emprant com a divisors els elements que es puguin definir com a estables, sinó el perill dels treballs que impliquin aproximacions a cegues. Tot això palesa l'efecte que el tractament asimètric de les dades pot tenir a l'atorgar un paper especial a un component que es converteix en divisor de totes les raons.

L'elecció del mètode aglomeratiu pot conduir, a l'igual que les diferències de subcomposicions, a resultats que no siguin consistents (veure per exemple Picon, 1984b; Pollard, 1986). En el nostre cas, la utilització del mètode UPGMA (Sneath i Sokal, 1973, pp. 230 i ss.) en l'AA presenta poques diferències respecte de l'ús del mètode del centroide. Realitzada una AA, utilitzant la distància euclidiana al quadrat, sobre la mateixa subcomposició que hem definit les cinc agrupacions, és a dir  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Ba$ ,  $Rb$ ,  $Zr$ ,  $Sr$  i  $V$ , transformada a logaritmes de raons emprant el  $SiO_2$  com a divisor, el dendrograma (Figura 20) és molt similar a l'obtingut inicialment (Figura 14). L'única diferència a remarcar és la incorrecta classificació de l' $L_c$  31 com a *outlier* de l'agrupació GC. Les principals diferències dels dos mètodes es deriven del càlcul de les distàncies ultramètriques. El mètode UPGMA transforma les distàncies inicials en distàncies ultramètriques ( $du$ ) segons la fórmula

$$du(h_k, h_l \cup h_j) = (n_l/n) d(h_l, h_k) + (n_j/n) d(h_l, h_j)$$

on  $n = n_l + n_j$ . Així, les distàncies ultramètriques són funció només de dos membres:

$$du(h_k, h_l \cup h_j) = f[d(h_l, h_k), d(h_l, h_j)].$$

Aquesta transformació és monòtona, no existint per tant problemes d'inversions. Malgrat tot, a diferència del mètode del centroide, no té una traducció clara en una representació geomètrica. En el present cas, però, el dendrograma obtingut, amb un coeficient de correlació cofenètica de 0.88, és molt similar a l'obtingut amb l'ús del mètode del centroide. El mètode de Ward (Sneath i Sokal, 1973, p. 241 i pp. 201 i ss.), a diferència dels mètodes del centroide i del mètode UPGMA, treballa a partir de la computació a cada nivell de fusió d'una, anomenada, funció objectiva, la suma de la suma de quadrats intra-grup. Així, una fusió només es produeix si suposa el mínim increment en la suma euclidiana dels quadrats, que és la suma dels quadrats de les distàncies de cada cas al centroide de l'agrupació a la que

pertany. La seva aplicació, en les mateixes condicions de subcomposició i de divisor que en el cas anterior, condueix a un resultat que, com es pot observar en el dendrograma corresponent (Figura 21), confon les agrupacions GC i GB, a més de no reconèixer els  $I_C$  que havíem definit com a *outliers*, excepte l' $I_C$  14. El seu coeficient de correlació, que és de 0.46, és extremadament baix i manifesta, en general, una forta distorsió del dendrograma respecte de les distàncies inicials, és a dir, en aquest cas, una mala adequació d'aquest mètode per produir una classificació vàlida.

Finalment, volíem oferir el resultat de l'AA, realitzada amb les mateixes condicions de subcomposició i de divisor que en els casos anteriors, emprant no ja una distància euclidiana sinó el coeficient del cosinus, junt amb el mètode aglomeratiu UPGMA. Aquest coeficient (Wishart, 1978) mesura l'angle del cosinus que formen respecte de l'origen els vectors direccionals als punts o als centres dels agrupaments i es computa per la fórmula

$$s_{ik} = (\sum_j (x_{ij} x_{kj})) / \{ \sum_j x_{ij}^2 \sum_j x_{kj}^2 \}^{1/2}$$

Definit d'aquesta manera, el coeficient del cosinus hauria de permetre identificar, amb certes reserves (Mommensen *et al.*, 1988), agrupacions que haguessin patit variacions que afectessin les seves concentracions absolutes, però no les seves concentracions relatives, com ara l'efecte de dilució proposat per diversos autors per a les matèries no plàstiques afegides pel ceramista. En el nostre cas, el dendrograma resultant (Figura 22) mostra una divisió de l'agrupació GA en dues sub-agrupacions i la classificació de l' $I_C$  31 en l'agrupació GC. Els resultats, que no són contradictoris amb les observacions que hem realitzat fins a aquest moment, evidencien, però, que les diferències que es produeixen entre les diverses agrupacions, especialment en el cas de la GE, així com en el cas de l' $I_C$  14, representen una separació dels vectors direccionals als  $I_C$  definits com a *outliers* i a les cinc agrupacions,

reflectint un separació d'una composició homogènia en la qual les diferències observables obeïen només a diferències absolutes, però no relatives.

La contrastació dels resultats obtinguts fins el moment, especialment els provinents de l'AA, amb l'ACP permeten veure que les conclusions que s'obtenen són, com havíem suposat, consistents. L'ACP ha estat realitzada, amb el programa BMDP (Dixon 1983), sobre la subcomposició  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$  i  $\text{V}$ , transformada a logaritmes de raons emprant el  $\text{SiO}_2$  com a divisor. Aquest ACP s'ha realitzat, sense rotació, sobre la matriu de covariàncies de logaritmes de raons, amb traça de 0.923129 que és, com havíem vist en l'AA, el 73.45% de la traça que, amb el mateix divisor, presenta la matriu de covariàncies de logaritmes de raons de la matriu completa. A la Taula 7 es poden observar els coeficients de les quatre primeres components principals, que expliquen el 90.6% de la variància. Els valors dels coeficients permeten comprovar com la primera component principal (C1), que explica el 42.19% de la variància, presenta l'oposició de  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ , de  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  i de, especialment,  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ , atret per +C1, d'una banda i de  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , atret per -C1, de l'altra. L'associació entre els tres vectors columnes atrets per +C1 l'havíem ja posada en relleu anteriorment. Igualment, havíem destacat l'oposició existent, especialment, entre  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  i  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , que es tradueix en el valor  $\tau_{ij}$  més alt de la taula de variació composicional. La segona component principal (C2), que explica el 27.84% de la variància, presenta uns coeficients que oposen els  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , atrets per +C2, als  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , atrets per -C2. Igualment, +C2 atreu, en menor mesura, els  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ ,  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$  i els  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ . La tercera component principal (C3), que explica el 15.46% de la variància, presenta una oposició entre els  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$ , atrets per +C3, i els  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ . Finalment, la darrera component principal

que considerem, la quarta (C4), que explica el 5.11% de la variància, presenta únicament una atracció vers +C4 dels  $\ln(K_2O/SiO_2)$  i dels  $\ln(Rb/SiO_2)$ . La representació dels  $I_C$  en els eixos definits per la C1 i la C2, que expliquen el 70.03% de la variància, permeten observar (Figura 23) una situació que confirma les indicacions fins ara realitzades. Atret per +C1 i, en menor mesura, per +C2 se situa un grup compacte compost pels  $I_C$  de l'agrupació GA que havíem definit anteriorment. Els alts valors en  $\ln(Sr/SiO_2)$ ,  $\ln(Ba/SiO_2)$  i  $\ln(CaO/SiO_2)$ , juntament amb uns valors normals en  $\ln(Na_2O/SiO_2)$ , són els responsables principals d'aquesta agrupació. Una altra agrupació que apareix perfectament identificada és la GD, prop de l'origen dels eixos, però en l'eix +C2. A diferència de l'anterior, l'agrupació GC se situa al llarg de l'eix -C2, manifestant no només el no presentar valors alts en els  $\ln(Sr/SiO_2)$ ,  $\ln(Ba/SiO_2)$ ,  $\ln(CaO/SiO_2)$  i  $\ln(Na_2O/SiO_2)$ , sinó, especialment, la seva pobresa respecte a aquests darrers. L'agrupació GB, ocupa una situació similar a la GC, però no tant atreta per -C2. La seva situació s'ha d'interpretar com de pobresa en els  $\ln(Sr/SiO_2)$ ,  $\ln(Ba/SiO_2)$  i  $\ln(CaO/SiO_2)$ , per l'oposició a l'agrupació GA, i de valors més alts en els  $\ln(Na_2O/SiO_2)$  que la GC. Finalment, l'agrupació GF, reflectint, com la GB, una pobresa en els  $\ln(Sr/SiO_2)$ ,  $\ln(Ba/SiO_2)$  i  $\ln(CaO/SiO_2)$ , manifesta una gran riquesa en els  $\ln(Na_2O/SiO_2)$ , si bé amb fortes diferències entre els diversos  $I_C$ , fet que és consistent amb l'alt valor que prenien la distància ultramètrica en la seva fusió, en l'AA. Cal assenyalar, a més, que les diferències internes entre aquests  $I_C$  es veuen accentuades per l'existència de tres  $I_C$  que presenten valors anormalment baixos en els  $\ln(K_2O/SiO_2)$ , atret pel -C2. La situació dels diversos *outliers*, queda clara, especialment per l' $I_C$  14, fortament atret per +C1, degut al seu valor anormalment alt en els  $\ln(P_2O_5/SiO_2)$ .

La repetició de l'ACP anterior però efectuant ara una rotació varimax de les



components principals obtingudes porta a una situació lleugerament diferent. En la Taula 7 apareixen les quatre primeres components principals, que expliquen el 90.68% de la variància. La primera component principal (C1), que explica el 37.72% de la variància, presenta uns coeficients que mostren una oposició entre els  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , atret per +C1, i els  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ ,  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  i  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ , atrets per -C1. La segona component principal (C2), que explica el 31.74% de la variància, presenta uns coeficients on els  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ ,  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$  i  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  es mostren atrets per +C2. La tercera component principal (C3), que explica el 15.17% de la variància, segons els seus coeficients, és una component que respon quasi exclusivament a l'atracció per +C3 dels  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$ . Finalment, la quarta component principal, que explica l'11.05% de la variància, presenta uns coeficients que mostren una oposició entre els  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  i els  $\ln(\text{Rb}/\text{SiO}_2)$ , atrets per +C4, d'una banda, i els  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ , atrets per -C4, de l'altra. La representació dels  $I_C$  en els eixos definits per la C1 i la C2, que expliquen el 64.46% de la variància, permeten observar (Figura 24) una situació lleugerament diferent a l'anterior. Si bé s'observen clarament les agrupacions GE, atreta per +C1, i GA, atreta per +C2, la resta d'agrupacions, així com els  $I_C$  definits com a *outliers* se situen en un núvol en el quadrant -C1/-C2 on no se separen nítidament els grups. La resta de representacions gràfiques en altres eixos no millora la situació. La interpretació que cal fer d'aquests resultats és que la rotació varimax, que tendeix a elevar els pesos més alts i rebaixar els pesos més baixos, deixant pocs de magnitud intermitja, en la mesura en que això és possible en un marc de referència ortogonal, traçarà les components vers un grup proper perquè això eleva la variància dels pesos factorialment al quadrat per a la component. Així, s'observa clarament com les components defineixen millor quins vectors columnes, i per exemple en el cas de la C2 quines de les seves combinacions, són responsables de les direccions de màxima variància. Malgrat això, el resultat de representar

els  $I_C$  presenta una estructura menys definida. Únicament aquelles agrupacions que són les responsables de les altes variàncies de les components definides apareixen clarament associades a les components i clarament definides en l'estructura.

Resulta, doncs, evident que l'ACP realitzat, sense rotació de les components, permet retrobar l'estructura indicada en els treballs anteriors. La informació sobre els coeficients de les components permet comprendre millor el paper dels vectors columnes que presenten màximes variàncies, i que ja havien estat identificats per la matriu de variació composicional. Finalment, la representació gràfica dels  $I_C$  en els eixos de les dues primeres components principals mostra una estructura similar a la que presentaven les dades de l'AA en les quals havíem definit les diverses agrupacions. Les dues tècniques aporten dues informacions complementàries i consistents que posen clarament en relleu l'estructura existent en la matriu de dades composicionals, un cop feta la seva transformació en logaritmes de raons.

Si repetim ara l'ACP, sense rotació, però utilitzant una subcomposició que inclogui només els components  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Ba$ ,  $Rb$ ,  $Zr$ ,  $Sr$  i  $V$ , transformada a logaritmes de raons emprant el  $SiO_2$  com a divisor, eliminant així els components  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$  i  $K_2O$ , treballarem amb una matriu de covariàncies de logaritmes de raons amb una traça de 0.492137, que representa el 39.16% de la variabilitat inclosa en la composició completa. Aquesta nova ACP hauria de produir uns resultats similars a la segona AA (Figura 15). La Taula 7 presenta les tres primeres components principals, que expliquen el 88.98% de la variància. La primera component principal (C1), que explica el 70.33% de la variància, presenta uns coeficients dels  $\ln(Sr/SiO_2)$ ,  $\ln(Ba/SiO_2)$  i  $\ln(CaO/SiO_2)$ , atrets per  $+C1$ , que s'oposen als  $\ln(V/SiO_2)$  i  $\ln(Rb/SiO_2)$ , atrets per  $-C1$ . La segona

component principal (C2), que explica el 9.98% de la variància, presenta una oposició entre  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ , atret per +C2, i  $\ln(\text{Rb}/\text{SiO}_2)$ , atret per -C2. Finalment, la tercera component principal (C3), que explica el 8.67% de la variància, presenta únicament una atracció vers +C3 dels  $\ln(\text{V}/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ . La representació gràfica dels  $I_c$  en els eixos de les dues primeres components principals mostra (Figura 25) uns resultats similars als del dendrograma de l'AA equivalent (Figura 15), però amb certes diferències. Si bé s'identifiquen les diverses agrupacions definides, s'observa com les agrupacions GB i GE formen ara un únic núvol. Malgrat això, una observació més acurada permet identificar a l'agrupació G6 en l'extrem més allunyat de l'origen en el quadrant -C1/-C2, clarament en oposició als valors alts en els  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ , que es veuen atrets cap el quadrant +C1/+C2. L'altra gran diferència ve donada per la fragmentació que pateix la GC, que podria arribar a confondre's en algun moment amb la GD. D'altra banda, la situació d'algun  $I_c$  concret es veu modificada. En general, s'observa, com en l'AA, una major dificultat per a interpretar l'estructura. Les dues informacions, si bé complementàries, no són ara igualment consistents com ho eren amb l'anterior subcomposició.

Finalment, la repetició de l'ACP anterior però amb la realització d'una rotació varimax de les components ens permet veure uns resultats similars als anteriors. En efecte, a la Taula 7 es donen les tres primeres components principals, que expliquen el 89% de la variància i que, en termes generals, no difereixen gaire de les anteriorment exposades. La principal diferència que es dona és que les noves components tendeixen a aproximar-se més a unes direccions de variància màxima que les fan dependre més clarament de certs vectors columnes. La primera component principal (C1), que explica el 58.12% de la variància, és ara una component de la combinació dels  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$ ,  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$  i  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ , atrets per

+C1. La segona component principal (C2), que explica el 18.49% de la variància, està ara fortament lligada als  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ , atret per +C2, i als  $\ln(\text{Rb}/\text{SiO}_2)$ , atret per -C2. Finalment, la tercera component principal (C3), que explica el 12.39% de la variància, presenta uns coeficients on els  $\ln(\text{V}/\text{SiO}_2)$  i els  $\ln(\text{Rb}/\text{SiO}_2)$  presenten una atracció vers +C3. La representació gràfica dels  $I_c$  en els eixos de les dues primeres components principals ofereix (Figura 26) un resultat, a grans trets, similar a l'ACP anterior sense rotació. El resultat segurament més diferenciat és el que afecta als  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  que mostra un comportament diferenciat de la GE vers la GB, encara que continuen pròximes, i que mostra algun  $I_c$  de l'agrupació GA amb un comportament singular.

Així, es comprova finalment com els resultats obtinguts amb l'AA i l'ACP són comparables i com les components ofereixen una informació sobre la variabilitat composicional que és consistent amb la ressaltada per la matriu de variació composicional. Abans, però, de continuar val la pena incidir en que la pèrdua de variància que ha suposat aquesta segona subcomposició en l'ACP ha posat de relleu el paper dels  $\ln(\text{Rb}/\text{SiO}_2)$ . Aquests, presenten uns coeficients amb les components principals aparegudes ara que cal posar en relació al paper de l' $I_c$  30 que presenta un valor en aquest vector columna, i en la component Rb crua, anormalment baix. Val a dir que aquest mateix  $I_c$  presenta un valor igualment anormalment baix en els  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , malgrat estar classificat en l'agrupació GA.

Com un darrer pas, que no creiem necessari en aquest cas però que hem decidit incloure per tal d'il·lustrar, bàsicament, la teoria estadística derivada dels treballs d'Aitchinson, hem realitzat una Anàlisi Discriminant. Degut al reduït tamany de les agrupacions resultants, ens hem decidit, donat que l'interès és purament il·lustratiu, a unificar

les agrupacions GB i GE, que en aquesta anàlisi denominarem senzillament GB. L'anàlisi l'hem realitzada, amb el programa BMDP (Dixon, 1983), utilitzant la composició completa, transformada a logaritmes de raons emprant el  $\text{SiO}_2$  com a divisor. L'anàlisi s'inicia amb una anàlisi de la variància (ANOVA) pas a pas per tal d'identificar les variables amb més poder discriminant<sup>(70)</sup>, que en aquest cas són:  $\ln(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$ ,  $\ln(\text{MnO}/\text{SiO}_2)$ ,  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ ,  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  i  $\ln(\text{V}/\text{SiO}_2)$ <sup>(71)</sup>. En la Taula 8 es donen els coeficients de les funcions de classificació, així com els valors corresponents a una distribució F amb 5,37 graus de llibertat per les quatre agrupacions dos a dos. A la Taula 9 es donen les distàncies de Mahalanobis als centroides de les quatre agrupacions. Aquestes distàncies, a més de corroborar la correcta classificació dels  $I_C$  a les agrupacions considerades, permet veure, per als  $I_C$  definits com a *outliers*, l'existència d'una sèrie de distàncies que presenten un valor baix. Finalment, dins de l'anàlisi discriminant es calculen les variables canòniques, amb les variables que han estat separades per tenir un major poder discriminant, que ofereixen una major correlació entre combinacions lineals de les variables abans indicades i combinacions lineals de variables utilitzades per indicar la pertanyentça a les agrupacions. A la taula 8 poden veure's els coeficients de les tres primeres variables canòniques. La representació gràfica dels  $I_C$  en els eixos definits per les dues primeres variables canòniques, que expliquen el 87,16% de la dispersió total, mostren la correcta separació de les quatre agrupacions<sup>(72)</sup>

---

<sup>70</sup>. - En realitat, a partir del primer pas l'anàlisi es transforma en una anàlisi de la covariància (ANCOVA), realitzant-se llavors l'ANOVA sobre els residus.

<sup>71</sup>. - Degut a les agrupacions que hem definit per a aquesta anàlisi, és normal que entre els vectors columnes més discriminants no apareguin els  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  ni els  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ , ja que aquests eren els responsables de la discriminació de l'agrupació GE.

<sup>72</sup>. - Voldríem insistir en que la utilització de les quatre agrupacions és deguda al nostre desig de treballar amb agrupacions que no resultin excessivament petites per a una anàlisi discriminant. L'interès no resideix tant en els resultats, ja que en realitat el treball ha revelat una estructura que conté cinc agrupacions i cinc *outliers*, sinó en el marc teòric.

(Figura 27).

L'anàlisi discriminant (Cuadras, 1981, pp. 475 i ss.) ens introdueix en els aspectes distribuicionals de les agrupacions definides. La necessitat de buscar una classe de distribucions que puguin ésser utilitzades com a formes paramètriques és una necessitat en el treball arqueomètric. Més enllà del treball de reconeixements de patrons, aquesta necessitat és imperiosa en el treball d'associació de patrons. Sovint, entre els diversos autors que treballen en arqueometria de ceràmiques, s'assumeix que els patrons composicionals de les diverses agrupacions que defineixen s'associen a distribucions normals D-dimensionals, que es troben en l'espai  $R^{D(73)}$ . Malgrat aquestes assumpcions, hem vist com les dades composicionals, degut a la restricció de suma la unitat, tenen com a espai mostral  $S^d$ . Només la transformació

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

permet treballar sobre un espai real. El problema és ara el de definir una funció de densitat normal multidimensional que permeti treballar amb els logaritmes de raons. En el cas que es pugui assumir que una composició  $x$  de D-parts té una distribució normal logística aditiva  $L^d(\mu, \Sigma)$ , llavors  $y$  tindrà una distribució normal multidimensional  $N^d(\mu, \Sigma)$ . Evidentment, aquesta assumpció haurà d'ésser oportunament comprovada per a cada conjunt de dades i caldrà fer modificacions als procediments estadístics en els casos en que no es pugui mantenir aquesta assumpció. Malgrat això, en aquells casos en que aquesta assumpció sigui correcta, es podrà treballar amb la composició de logaritmes de raons  $y$  dins d'un espai  $R^d$  i sota les

---

<sup>73</sup>. - Alguns altres autors assumeixen, per contra, que les dades es troben associades a distribucions log-normals D-dimensionals. Aquest autors utilitzen doncs les transformacions logarítmiques de les seves dades per tal d'aconseguir una associació a una distribució normal D-dimensional (veure per exemple Bieber *et al.*, 1976).

assumpcions de normalitat multivariant (Aitchinson, 1986, pp. 113 i ss.). La funció de densitat d'una normal multivariant (Cuadras, 1981, pp. 38 i ss.) té la forma

$$f(x_1, \dots, x_n) = (2\pi)^{-n/2} |C|^{-1/2} \exp\{-1/2(x-M)'C^{-1}(x-M)\},$$

on  $M$  és el vector de mitjanes i  $C$  la matriu de covariàncies. En el cas d'una composició de logaritmes de raons en que es pugui assumir que la composició segueix una distribució normal logística additiva, la forma de la distribució normal multidimensional serà:

$$f(y) = (2\pi)^{-d/2} |\Sigma|^{-1/2} \exp\{-1/2(y-\mu)'\Sigma^{-1}(y-\mu)\} \quad (y \in R^d)$$

Aquesta facilitat que ofereix la transformació en logaritmes de raons ve recolzada pel fet que, malgrat el tractament asimètric de les D-parts, es comprova la invariabilitat a les permutacions de la variància generalitzada

$$|\Sigma_p| = |\Sigma|$$

i de la forma quadràtica

$$(y_p - \mu_p)'\Sigma_p^{-1}(y_p - \mu_p) = (y - \mu)'\Sigma^{-1}(y - \mu).$$

Aquestes propietats no les posseeix la transformació en logaritmes de raons centrats, havent d'ésser modificat per al seu ús (Aitchinson, 1986, pp. 96 i ss. i pp. 115 i ss.). Cal recordar, a més, que aquesta mateixa forma quadràtica que apareix en la funció de distribució normal multivariant apareix en la fórmula de la distància de Mahalanobis. Aquestes propietats distribucionals, així com la invariabilitat a les permutacions amb l'ús de la transformació per logaritmes de raons, es mantenen en l'anàlisi canònica de components (Aitchinson, 1986, pp. 202 i ss.).

La possibilitat de treballar amb una funció de densitat normal multivariant en un espai real,  $d$ -dimensional, converteix a la transformació en logaritmes de raons en una eina estadística útil. Ens resulta sorprenent, doncs, l'insuficient ressò que aquests aspectes teòrics

han tingut en aquells autors que han utilitzat en alguna mesura les propostes d'Aitchinson. És a partir d'aquest marc teòric que es pot assumir una teoria estadística que creiem vàlida per a les dades composicionals<sup>74</sup>.

El resultat del treball estadístic sobre les dades composicionals provinents de l'anàlisi química ens ha permès el definir cinc agrupacions (Taula 10), dins d'una composició homogènia d'una mostra monogenètica, que reflecteixen direccions de variabilitat en la composició que determinen la variació total de l'estructura de covariància. A més d'aquestes agrupacions, definim l'existència de cinc *outliers* a partir de cinc  $l_c$  que mostren unes particularitats composicionals diferents a les que es presenten en les cinc agrupacions. Una dada que no queda reflectida en la Taula 10 i que cal retenir és que la PAF presenta, igualment, uns valors diferenciats per cada agrupació:

- GC: 10.86% ( $\pm 2.02$ )
- GD: 9.37% ( $\pm 0.64$ )
- GA: 7.45% ( $\pm 1.82$ )
- GB: 3.64% ( $\pm 1.17$ )
- GE: 3.07% ( $\pm 1.21$ ).

Els valors de la PAF per als *outliers* són de 12.77% per l' $l_c$  14, 7.52% per l' $l_c$  15, 8.21% per l' $l_c$  19, 5.36% per l' $l_c$  21 i 16.27% per l' $l_c$  33.

#### 5.4.2.2.2. Difracció de Raigs X.

---

<sup>74</sup>. - A aquest respecte, mantenim les nostres reserves als treballs que han advocat per les assumpcions de normalitat multivariant, introduint càlculs probabilístics (per exemple Bieber *et al.*, 1976; Pollard, 1986; Vitali i Franklin, 1986; Neff *et al.*, 1988a; Neff *et al.*, 1988b; Harbottle, 1991).



La composició mineralògica dels 53  $I_c$  fou determinada per DRX (Cullity, 1977; Dent Glasser, 1977; Wishton, 1987), utilitzant un difractòmetre per a mostres en pols Siemens D-500. Les mesures s'han fet sobre els espècimens anteriorment descrits, compactant mecànicament la pols que es troba en un tamany de gra idoni. S'ha treballat amb la radiació K del Cu (longitud d'ona = 1.5406 Å), amb un monocromador de grafit en el feix difractat i una potència de treball d'1.2 kW (40 kV, 30 mA), mesurant a  $1^\circ 2\theta/\text{min}$  (tamany de pas =  $0.05^\circ 2\theta$  i temps = 3 s) de  $4$  a  $70^\circ 2\theta$ . Els difractogrames obtinguts, en el seu interval entre  $5$  i  $45^\circ 2\theta$ , es troben en l'Annex 2, havent-se fet les avaluacions emprant el paquet de programes DIFFRAC/AT, que inclou el banc de dades del *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

L'estudi dels difractogrames de DRX (Annex 2), permet realitzar una separació dels  $I_c$  en cinc categories segons les fases cristzlines observades i que denominem segons les lletres majúscules amb que les identifiquem (Figura 28):

- KF: Correspon a aquells  $I_c$  que en el seu difractograma apareixen clarament els feldspats alcalins (KF). Les fases que es troben són el quars (Q) ( $\text{SiO}_2$ ), com a fase principal, la calcita (C) ( $\text{CaCO}_3$ ), com a segona fase, els fil·losilicats (l), segurament de la família de les il·lites-muscovites, i els feldspats alcalins, com a fases minoritàries. Els  $I_c$  que presenten aquesta composició són: 11 (que presenta a més una fase molt minoritària de maghemita (M) ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )), 24 (que presenta a més una fase molt minoritària d'hematites (H) ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )), 25, 46 (amb una fase molt minoritària d'hematites) i 49 (amb una fase molt minoritària d'hematites).

- KF-G: Correspon a aquells  $I_c$  que presenten, junt als feldspats alcalins, una fase de gehlenita (G) ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ). Les fases que es troben són el quarz, com a fase principal, la calcita i la gehlenita, com a segones fases, els feldspats alcalins, els piroxens (D), les plagiòclassis (A), els fil·losilicats i l'hematites com a fases minoritàries. Els  $I_c$  que presenten aquesta composició són: 38, 53 i 56.

- G: Correspon a aquells  $I_c$  que no presenten feldspats alcalins i que, per contra, presenten la gehlenita com a segona fase. Les fases que es troben són el quarz, com a fase principal, la gehlenita, com a segona fase, la calcita, com a tercera fase, els piroxens, les plagiòclassis, l'hematites i els fil·losilicats, com a fases minoritàries. Els  $I_c$  que presenten aquesta composició són: 1 (on els piroxens són la tercera fase, mentre que la calcita és la quarta), 3 (on els piroxens són la tercera fase, mentre que la calcita és la quarta), 4, 5 (on la calcita és la segona fase, mentre la gehlenita és la segona), 6, 7, 8, 9 (on els piroxens són la tercera fase, mentre que la calcita és la quarta), 10, 12, 16, 17, 30 (on els piroxens són la tercera fase, mentre que la calcita és la quarta), 34 (on els piroxens són la tercera fase, mentre que la calcita és la quarta), 35, 36 (on possiblement encara es conservin els feldspats alcalins), 39, 42 (on la calcita és la segona fase, mentre que la gehlenita és la tercera) i 55 (on la calcita és la segona fase, mentre que la gehlenita és la tercera; a més, podria presentar feldspats alcalins). Totes aquests  $I_c$ , excepte el 42 i el 55, presenten a més un pic de difracció que no ha pogut ésser identificat. Aquest pic se situa a  $28.58^\circ 2\theta$  ( $d=3.12 \text{ \AA}$ ).

- D/A: Correspon a aquells  $I_c$  que presenten com a segona fase el piroxens o les plagiòclassis. Les fases que es troben són el quarz, com a fase principal, els piroxens i les plagiòclassis, com a segones fases, la calcita, la gehlenita i l'hematites, com a fases

minoritàries. Els  $L_c$  que presenten aquesta composició són: 18 (no presenta gehlenita), 22, 28, 31, 41 (presenta una fase minoritària de fil.losilicats), 44 (presenta una fase minoritària de fil.losilicats), 45 (presenta una fase minoritària de fil.losilicats), 50 (presenta una fase minoritària de fil.losilicats), 52 (presenta una fase minoritària de fil.losilicats) i 54 (presenta una fase minoritària de fil.losilicats).

- L: Correspon als  $L_c$  que presenten leucita (L) ( $KAlSi_2O_6$ ). Presenten com a fases principals els piroxens i les plagiòclassis, i com a fases minoritàries, amb valors variables, la leucita, l'analcima (An) ( $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ ), la calcita i el quarz. Els  $L_c$  que presenten aquesta composició són: 13, 26, 27, 29, 32, 43 (que no presenta analcima i que presenta una fase de quarz com a principal i una de calcita com a tercera), 47.

En aquestes agrupacions hem inclòs tots els  $L_c$  que havíem inclòs en les agrupacions definides per la composició química. Únicament l' $L_c$  48 n'ha quedat al marge. La seva composició, que té com a fase principal el quarz, la calcita com a segona fase i els fil.losilicats la gehlenita, l'hematites, els piroxens, les plagiòclassis i els feldspats alcalins com a fases minoritàries, presenta certes diferències a les categories establertes.

Pel que fa als  $L_c$  definits com a *outliers* per la seva composició química, les seves composicions mineralògiques són:

- 14: Presenta una composició típica de la categoria KF-G. No s'ha identificat cap fase que es pugui correspondre amb el seu valor anormalment alt de  $P_2O_5$ .

- 15: Presenta una composició típica de la categoria G, però possiblement amb una fase minoritària de feldspats alcalins.

- 19: Presenta una composició similar a les de la categoria L però sense analcima. A més, presenta com a fase principal la calcita. Igualment, presenta dos pics molt intensos que no han pogut ésser identificats. Aquests pics es troben a  $28.64^{\circ}2\theta$  ( $d=3.1145 \text{ \AA}$ ) i  $34.32^{\circ}2\theta$  ( $d=2.6106 \text{ \AA}$ ). Tampoc no s'ha pogut identificar cap fase que es pugui correspondre amb els seu valor anormalment alt de  $K_2O$ .

- 21: Presenta una composició atípica ja que, malgrat poder-se associar a una composició similar a les de la categoria KF-G, la calcita és només una fase minoritària. Probablement, la baixa intensitat dels pics de fases cristal·lines que contenen Ca s'hagi de posar en relació amb el seu valor anormalment baix en CaO.

- 33: Presenta una composició típica de la categoria KF, però amb unes fases de calcita i de fil·losilicats amb pics més intensos que en aquesta categoria.

Vàries són les conclusions que es poden extreure de les composicions observades:

i- Existeix una tendència a correspondre's les agrupacions definides per la composició química amb les categories establertes segons la composició mineralògica. Així, l'agrupació GC es correspon amb la categoria KF, a excepció de l' $I_c$  48 que presenta una composició particular i de l' $I_c$  55, que se situa en la categoria G, si bé amb certes peculiaritats respecte dels altres  $I_c$ . L'agrupació GD es correspon perfectament amb la categoria KF-G.

L'agrupació GA es correspon amb la categoria G, excepte l' $I_c$  11, que presenta una composició similar a la categoria KF però amb la particularitat d'ésser l'únic  $I_c$  que presenta maghemita. L'agrupació GB es correspon a la categoria D/A, excepte l' $I_c$  42 que pertany a la categoria G, si bé amb certes peculiaritats respecte dels altres  $I_c$ , i l' $I_c$  43 que pertany a la categoria L, si bé amb les fortes peculiaritats d'ésser l'única que presenta com a fase principal el quarz i que no presenta analcima. Finalment, l'agrupació GE es correspon perfectament amb la categoria L.

2- Les categories establertes, que guarden una certa correspondència amb les diverses agrupacions definides, guarden, conseqüentment, una correspondència clara amb els valors de la PAF. L'ordre en que han estat exposades les diferents categories (KF, KF-G, G, D/A i L) és el mateix ordre que presenta la mitjana aritmètica, de major a menor, de la PAF per a les diverses agrupacions. Això cal posar-ho directament en relació a les intensitats que presenten els pics de fil·losilicats i de calcita. Ambdues fases impliquen pèrdues, de grups hidròxils i de diòxid de carboni especialment, que són els responsables dels valors de la PAF.

Per comprovar la possible relació de l'existència d'aquestes diferents composicions mineralògiques amb l'existència de diferents rang de temperatura de cocccions, es procedí a realitzar un experiment de recocció emprant l' $I_c$  25. L'elecció d'aquest  $I_c$  es va fer perquè es podia assumir que les composicions que presentaven els  $I_c$  25 i 33, aquest darrer presentant a més la PAF més alta de la mostra, es podien relacionar amb les més baixes temperatures de cocció. L' $I_c$  33 va ésser desestimat pel seu caràcter d'*outlier*. Sobre els espècimens preparats anteriorment<sup>(79)</sup> i emprant un difractòmetre Siemens D-500, equipat

---

<sup>79</sup>. - La seva preparació està ja explicada en l'explicació de la rutina de FRX.

amb cambra d'alta temperatura i PSD, i treballant amb la radiació K del Cu (longitud d'ona = 1.5406 Å), es realitzà una experiència prenent les mesures a temperatura ambient (TA), 600, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 i 1100°C, utilitzant una raó d'augment de temperatura de 100°C/h i després d'una hora d'estabilització en cada temperatura preestablerta abans de la mesura, mesurant de 0°2θ a 78°2θ (tamaño de pas = 0.05°2θ i temps de 20 s per °2θ) i treballant sempre en atmosfera oxidant. Els resultats permeten obtenir una informació sobre les transformacions de les fases primàries i l'aparició de les fases de cocció (Maggetti, 1981), proporcionant una escala de temperatures de cocció equivalents (Roberts, 1963; Picon, 1973) en les que es produeixen les transformacions.

El primer difractograma d'aquesta experiència (Figura 29), pres a temperatura ambient, coincideix perfectament amb el que ja havíem obtingut (Figura 28 i Annex 2), presentant quarz, calcita, fil·losilicats i feldspat potàssic. No es detecta cap transformació fins els 700°C. A aquesta temperatura s'observa una davallada de la calcita i l'aparició de l'òxid de calci (CaO). Aquesta transformació es completa a 750°C, on ja no es detecta la presència de la calcita i on el CaO arriba a la màxima intensitat dels seus pics. A 800°C es detecta la possible aparició de la gehlenita i dels piroxens, així com l'inici del descens del CaC i un inici de descens dels fil·losilicats. A 850°C es detecta l'aparició de l'hematites, l'aparició segura de la gehlenita i dels piroxens, la possible aparició de les plagiòclasis i la continuació del descens dels fil·losilicats. A 900°C es detecta la continuació del descens dels fil·losilicats, l'increment de l'hematites, la possible desaparició dels feldspats alcalins, un descens del CaO, un increment de la gehlenita i, menor, dels piroxens i l'aparició segura de les plagiòclasis. A 950°C es detecta la continuació del descens dels fil·losilicats, la segura desaparició dels feldspats potàssics, la segura desaparició del CaO, l'increment màxim de la

gehlenita i un lleuger increment de les plagiòclassis. A 1000°C s'observa un lleuger descens del quarz, la possible desaparició dels fil·losilicats i de l'hematites, una disminució de la gehlenita i un fort increment dels piroxens i de les plagiòclassis. A 1050°C es detecta una disminució del quarz i la possible desaparició de la gehlenita. Finalment, a 1100°C es detecta una disminució del quarz, la segura desaparició de la gehlenita, un increment dels piroxens i de les plagiòclassis i la segura aparició de la leucita.

Paral·lelament, cal prendre en consideració les dades aportades per l'estudi de les argiles del Pla d'Abella<sup>76</sup>. Aquest, s'ha fet a partir de 12 mostres recollides en el pla. Posteriorment a un treball de recerca sobre la possible existència actual o recent de ceramistes tradicionals, l'única activitat ceràmica detectada fou l'existència de forns per a la fabricació de materials de construcció que varen estar en activitat, en alguns casos, fins els anys 50 d'aquest segle. L'estat de conservació d'aquests forns, en algun cas, era força bo i es conservaven clarament les seves estructures així com les argileres. A més es reconeixien les zones d'assecat i s'observaren alguns dipòsits de materials. Els forns localitzats (Figura 30) són: el forn de Can Roses, el forn de Can Reig, el forn de la Casa Nova i el forn del Molí de Can Feliu. Es prengueren mostres d'argiles en (Figura 30) l'argilera del forn de la Casa Nova (1), en el Camp dels Forns (2), on se situen els forns romans que estudiem nosaltres, en els marges dels camins del centre del Pla d'Abella (3 a 11) i en l'argilera del forn de Can Reig (12).

Les mostres d'argiles foren estudiades analitzades en DRX, amb les rutines ja

---

<sup>76</sup>.- Aquest estudi sobre les argiles es troba encara en un nivell molt poc desenvolupat. Donem però les dades que posem fins el moment i que poden ésser interessants en el present treball.

descriu anteriorment per a la seva composició de roca total i de fracció fina. Per a fer les preparacions es van quarterar les mostres, moltant-les en un molí d'anelles durant 30 s. D'aquests espècimens es van realitzar les preparacions en pols per a la roca total. La rutina d'anàlisi és la mateixa que la descrita per als L<sub>c</sub> d'Abella. Per a la separació de la fracció fina, es varen disgregar 80.5 gr d'espècimens barrejats amb aigua destil·lada, fins a arribar a un pes de 284 gr, agitant-se les mostres durant 20 h, aproximadament. Després es procedí al seu centrifugat, durant 20 minuts a 2500 revolucions per minut. Un cop agitats i centrifugats, es treu l'aigua i amb una espàtula es pren la fracció fina de l'argila (sedimentada en darrer lloc) rebutjant la fracció argila més grollera. Amb aquests espècimens es va realitzar la preparació en pols de la fracció fina. La rutina d'anàlisi és la mateixa que la descrita per als L<sub>c</sub> d'Abella. Per a la preparació dels agregats orientats, la fracció fina de l'argila es posa en un tub de vidre, afegint-se-li aigua destil·lada. Posteriorment, es tapa el tub i s'el col·loca en un agitador de tubs (Vortex Genie Mixer) durant uns segons fins a aconseguir la dissolució de la fracció argila amb l'aigua. Finalment, amb una pipeta es posa l'espècimen damunt d'un vidret fins a cobrir-ne tot el camp. De les preparacions en agregats orientats se'n fan tres, per facilitar la identificació de les argiles (Thorez, 1976): una primera natural, és a dir sense cap procés ulterior, una segona on els espècimens s'escalfen a 50-60°C barrejant-se'ls amb un dissolvent orgànic, etilè-glicol en el nostre cas, que provoca l'expansió de certes argiles, i una tercer calcinant l'espècimen a 550°C, que provoca la transformació d'algunes argiles. En el cas dels agregats orientats, la rutina d'anàlisi és la mateixa que la descrita per als L<sub>c</sub> d'Abella, però les mesures s'han pres únicament entre 2 i 20°2θ.

Succintament, els resultats ofereixen una presència important de quars i calcita, una



presència menor de feldspats potàssics i, possiblement, de glaucoclassis, una presència possible, en algunes de les mostres, de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) i la presència, només en la fracció fina, de goethita ( $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ ). Les espècies minerals identificades són de la família de les il·lites-muscovites, en un cas (mostra 10) amb un component esmectític, i de la família de les clorites, aquestes darreres presentant alguns cops una estructura inerestratificada. Per a facilitar una millor idea de les diferències de proporcions relatives d'aquestes dues famílies d'argiles en les diferents mostres, així com dels seus continguts de quars i de calcita, tant en la fracció fina com en la roca total, donem els gràfics corresponents als valors de la Taula 11, on les il·lites han estat semi-quantificades per les comptes per segon (CPS) del seu pic de 10 Å, les clorites pel de 7 Å, el quars pel de 4.26 Å i la calcita pel de 3.03 Å. Hem de remarcar que aquestes semi-quantificacions són suficients per quant només ens interessin les proporcions relatives per tal de poder comparar els comportaments entre les diverses mostres preses i entre les diverses fraccions, roca total i fina, de cada mostra. Els resultats de l'observació d'aquests gràfics mostren en totes les mostres unes proporcions relatives entre il·lites i clorites variables segons la mostra (Figura 31). En relació a la suma de les intensitats d'il·lites i clorites a partir de les intensitats en CPS dels difractograms d'agregats orientats, que són les que utilitzarem en les proporcions relatives que donarem a continuació, la presència de quars i de calcita en la fracció de roca total ofereix una estabilitat remarcable pel quars, però una gran diferència per la calcita (Figura 32). En la fracció fina aquestes diferències de la calcita es veuen molt menys accentuades. Igualment la separació existent entre el quars i la calcita ha disminuït. Si bé ambdues fases han baixat la seva presència relativa davant les fases d'argiles, la calcita ha tingut un descens relativament major (Figura 33). La Figura 34 recull aquest descens de la proporció relativa de la calcita respecte de les fases d'argiles, a més de la seva tendència a disminuir les diferències entre les diferents

mostres estudiades. La Figura 35 presenta la disminució de la proporció relativa del quar respecte de les fase d'argiles, sempre molt menor a la de la calcita, així com la relativa estabilitat d'aquesta proporció entre les diverses mostres. Finalment, les proporcions relatives entre el quar i la calcita, en roca total i en fracció fina, ofereixen (Figura 36) diferències importants entre les diferents mostres.

Amb aquestes dades, plantejem la possibilitat que s'hagin d'atribuir les diverses categories establertes de composició mineralògica, a través de la DRX, a diversos rangs de temperatura que es poden estimar per les temperatures de cocció equivalents que ens dona l'experiment de recocció (Maggetti, 1981; Heimann i Maggetti, 1981; Maggetti, 1982; Heimann, 1982a; Jornet, 1987; Maggetti *et al.*, 1984; Heimann, 1989; Pradeli, 1993). La primera transformació que observem, entre 600 i 750°C, és la dissociació de la calcita (Figura 29), que es produeix segon l'equació



La temperatura a la que es produeix aquesta dissociació depèn fortament del  $\text{CO}_2$  de l'atmosfera, constituït pel procedent de la pròpia calcita, el de la la matèria orgànica de l'argila i el del combustible del forn<sup>77</sup>. Aquesta dissociació porta a l'aparició del CaO, altament reactiu, que passa a combinar-se amb d'altres elements de l'argila. En argiles il·litiqües calcàries les fases de cocció a que es dona lloc són la gehelenita, que es forma en primer lloc, i l'anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), que és una plagioclasi típica d'alta temperatura. La presència de cations de  $\text{Mg}^{2+}$ , juntament amb els de  $\text{Ca}^{2+}$ , reaccionant amb la sílice lliure:

---

<sup>77</sup>- Cal pensar que en aquests experiments de recocció es treballa amb energia elèctrica. Així doncs, la combustió real en un forn utilitzant algun tipus de llenya com a combustible, que en oxidar-se produeixen  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , hauria portat a un retardament de la dissociació.

coadueix a l'aparició del diòpsid  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , en temperatures superiors a  $900^\circ\text{C}$ , així com també pot portar a l'aparició de qualsevol terme de la solució sòlida de les melilites, a les que pertany la gehlenita. Aquestes transformacions es poden contrastar amb les fases de cocció que apareixen en el nostre experiment de recocció (Figura 29) on s'aprecia la formació de gehlenita, possiblement ja a  $800^\circ\text{C}$  i segurament ja a  $850^\circ\text{C}$ , de piroxens, en el mateix rang de temperatures, i de plagiòclasis, possiblement a  $850^\circ\text{C}$  i segurament a  $900^\circ\text{C}$ . Aquestes aparicions coincideixen amb el descens del CaO, que ha arribat al seu màxim increment a  $750^\circ\text{C}$ , amb la dissociació total de la calcita. L'estudi de les argiles del Pla d'Abella ha permès comprovar com les argiles estan constituïdes per una barreja d'il·lites i de clorites. A més, en alguns casos s'ha detectat la presència possible de dolomita. Aquestes dades, a més d'ésser coherents amb els valors de MgO trobats en l'anàlisi química, permeten interpretar els piroxens possiblement com a diòpsid, malgrat les dificultats de la seva identificació per DRX. Igualment, el coneixement de les reaccions d'altres temperatures i de transformacions de fases permet plantejar la possibilitat que la plagiòclasi present sigui l'anortita. La gehlenita arriba a tenir un increment màxim a  $950^\circ\text{C}$ , després de la total reacció del CaO. Per contra, els piroxens i les plagiòclasis han tingut un increment molt baix. La gehlenita, degut al seu caràcter metastable en unes composicions com les que presenten les ceràmiques d'Abella, es transforma per damunt dels  $1000^\circ\text{C}$ , combinant-se amb altres elements de l'argila donant piroxens i plagiòclasis. Igualment, les dades de l'experiment de recocció (Figura 29) mostren com la gehlenita decreix la seva intensitat fins a la seva desaparició possiblement a  $1050^\circ\text{C}$  i segurament a  $1100^\circ\text{C}$ . Aquest decreixement ve paral·lel al creixement dels piroxens i de les plagiòclasis fins el seu màxim a  $1100^\circ\text{C}$ . Malgrat tot, en aquells casos en que la temperatura no hagi pujat de manera suficient, o no hagi estat mantinguda durant suficient estona en la seva temperatura màxima per tal que el

CaO hagi reaccionat, el CaO reaccionarà fixant l'aigua i el diòxid de carboni de l'aire, per les reaccions:



Aquest procés de recarbonatació pot produir l'aparició d'una calcita secundària que no significa cap aport extern<sup>(78)</sup>.

A partir de l'experiment de recocció, els feldspats alcalins, dels que no en podem identificar la fase present, són estables fins els 900°C, aproximadament (Figura 29), dades consistents amb les establertes en altres treballs. Aquesta desaparició afegirà potassi com a flux al sistema.

Els processos anteriorment descrits, són paral·lels del decreixement constant de les il·lites fins a la seva desaparició possiblement a 1000°C i segurament a 1050°C (Figura 29). En general, pateixen un procés de deshidratació vers els 130°C i de deshidroxilació vers els 400-650°C. Aquests processos, però, no comporten la pèrdua de la seva cristal·linitat. Entre 800 i 850°C s'assiteix a una compactació ràpida de l'estructura que suposa la introducció de distorsions en una estructura que, malgrat tot, manté l'ordre cristal·lí. Finalment, les il·lites desapareixen en temperatures per sobre dels 950°C. Aquestes dades es contrasten, doncs, perfectament amb les obtingudes. A mesura que es produeix aquesta dissociació hi ha més alúmina i sílice de gra fi per a entrar en reacció amb el CaO, per formar els calcio-silicats

---

<sup>78</sup>.- En aquest procés de recarbonatació, cada pas implica un augment de volum (2 vegades en la primera reacció i 2.2 en la segona). Si el CaO que queda sense reaccionar presenta un tamany de gra suficient, la seva recarbonatació pot fer esclatar la superfície, produint els punts de calç.

(com el diòpsid) i els calcioalumino-silicats (com l'anortita i la gehlenita).

L'hematites hauria de cristal·litzar dels hidròxids corresponents, possiblement la goethita en el nostre cas, a partir dels 400°C. Malgrat tot, en ceràmiques calcàries i en coccions oxidants la seva cristal·lització es veu deturada fins els 700°C, presentant-se ja ben cristal·litzada als 850°C. Aquestes dades són igualment consistents amb les obtingudes en l'experiment de recocció (Figura 29), en el qual observem la desaparició de l'hematites possiblement a 1000°C i segurament a 1050°C. Aquest comportament d'inhibició del creixement dels cristalls d'hematites, fins a obtenir formes pobrament cristal·lines que no poden ésser detectades per DRX, ha estat descrit en argiles calcàries, associat a la formació d'alumino-silicats càlcics, com el diòpsid, capaços d'incloure ions de ferro en les seves xarxes cristal·lines (Maniatis *et al.*, 1981).

El quarz, presenta unes reduccions progressives des de 1000°C, fins a arribar al seu mínim a 1100°C (Figura 29). L'alliberament de sílice que això suposa permetrà la formació de més diòpsid i anortita en reaccionar amb la gehlenita.

Finalment, a 1100°C es detecta l'aparició segura d'un feldspatoid potàssic, la leucita (Figura 29). Aquesta fase, creiem, deurà cristal·litzar a partir de l'enriquiment en potassi d'una fase vítria a partir dels feldspats alcalins i de la il·lita. D'ésser cert això, implica l'existència d'una fase vítria amb un contingut en potassi d'un 19.14%. Val a dir a aquest respecte que, una fase vítria molt rica en potassi, amb continguts fins a més del 20%, ha estat descrita per a les ceràmiques calcàries (Lefevre, 1989 citat a Picon, 1991).

A partir d'aquestes dades<sup>79</sup>, les temperatures de cocció equivalents que proposem per a les diferents categories establertes en DRX són:

- menys de 850°C per la categoria KF, especialment per a l'I<sub>c</sub> 25 que no presenta la cristallització de l'hematites. En aquesta categoria, però, cal diferenciar l'I<sub>c</sub> 11, amb la presència de maghemita i el color negre de la seva pasta i del seu vernís. Aquest I<sub>c</sub> presenta una cocció reductora/reductora, en la qual la maghemita pot procedir d'una reoxidació d'una magnetita mal cristallitzada. La seva temperatura podria correspondre al mateix rang de temperatures degut al manteniment de la il·lita, que en coccions reductores es transforma a temperatures més baixes (Heimann, 1989).

- al voltant dels 850°C per a la categoria KF-G. Pel manteniment dels feldspats potàssics i l'aparició de les fases de cocció gehlenita, piroxens i plagiòclasis.

- al voltant dels 950°C per a la categoria G, podent arribar dels 900 als 1000°C. Fortament caracteritzada pel desenvolupament fort de la gehlenita, la presència d'hematites i l'absència de feldspats potàssics.

- entre 1000 i 1050°C per a la categoria D/A. Caracteritzada especialment pel fort desenvolupament dels piroxens i de les plagiòclasis, junt amb la disminució o desaparició

---

<sup>79</sup>- El fet que el treball sobre les argiles del Pla d'Abella no estigui finalitzat ens limita en les conclusions del nostre treball. Si bé els resultats provisionals ens aporten dades que poden ésser interessants en la interpretació dels difractogrames planteja igualment alguns problemes que no podem resoldre com el de quins processos de transformació han seguit les clorites i la dolomita, si és que eren presents, i el de la possible existència d'una plagiòclasi primària que no detectem.

de l'hematites i de la gehlenita.

- vers els 1100°C per a la categoria L. Caracteritzada per la forta davallada del quarz, la desaparició de la gehlenita, els forts increments de piroxens i plagiòclasis i l'aparició de la leucita. Degut a les particularitats de l'I<sub>c</sub> 43, potser calgui interpretar aquest I<sub>c</sub> com pertanyen al rang inferior de la categoria.

- la temperatura de cocció equivalent de l'I<sub>c</sub> 48, del que n'havíem assenyalat la manca d'una composició diferenciada a les categories proposades, deu situar-se possiblement vers els 850 o 900°C, a jutjar per les fases que s'hi aprecien.

- pel que fa als *outliers*: l'I<sub>c</sub> 14 presenta una composició similar a la de la categoria KF-G, per la qual cosa estimem una temperatura de cocció equivalent vers els 850°C. L'I<sub>c</sub> 15 presenta una composició similar a les de la categoria G, presentat igualment el pic de 28.58°2θ (d=3.12 Å). L'I<sub>c</sub> 19, malgrat la presència de dos pics molt intensos que no han pogut ésser identificats a 28.64°2θ (d=3.1145 Å) i 34.32°2θ (d=2.6106 Å), presenta una composició similar a les de la categoria L, estimant-se la seva temperatura de cocció equivalent vers els 1100°C. L'I<sub>c</sub> 21 presenta una composició similar a les de la categoria KF-G, si bé amb una calcita atípicament baixa. La seva temperatura de cocció equivalent pot estimar-se al voltant dels 850°C. Segurament, el valor baix que presenta la PAF, respecte dels de la categoria KF-G, es deu a la pobre presència de calcita en aquest I<sub>c</sub>. Finalment, l'I<sub>c</sub> 33 ofereix una composició que sols permet estimar una temperatura de cocció equivalent inferior als 600°C. Val la pena assenyalar que la baixa temperatura de cocció equivalent estimada a partir de l'absència d'òxids de ferro i de la forta intensitat de pics de fil·losilicats

i de la calcita és plenament consistent amb el seu valor en la PAF, el més alt de la mostra.

#### 5.4.2.2.3. Microscòpia òptica.

L'estudi mineralògic per microscòpia òptica de polarització ha permès contrastar les dades obtingudes<sup>(80)</sup>. La preparació de les làmines primes s'ha fet a partir d'un tac de ceràmica rebaixat fins a un gruix de 30 µm en el qual el quars presenta un color d'interferència gris-blanc de primer ordre. Els tacs varen ésser adherits al portamostres mitjançant Loctite i llum de raigs ultraviolats, essent posteriorment rebaixats amb una talladora-rectificadora Struers mod. Discoplan TS. Finalment, les làmines foren acabades a mà mitjançant abrasiu en pols Carburundum 1000. Per a evitar problemes d'adherència de les ceràmiques i la formació de bombolles, es procedí a la impregnació d'aquestes amb una barreja de resina Epoxi, estirè i catalitzador aplicada pel sistema de gota a gota a pressió ambient.

Les observacions han estat realitzades amb un microscopi Olympus BH-2 equipat amb objectius de 4X, 10X, 20X i 40X i oculars 10X, treballant-se entre 40 i 400 augments. Les interpretacions s'han fet seguint els criteris propis de la microscòpia òptica (Heinrich, 1970; Bloss, 1970; Jones, 1987; Nesse, 1986) i tenint en compte els caràcters específics de la petrografia ceràmica (Courtois, 1976; Echallier, 1983a; Echallier, 1987; Whitthead, 1989; Williams, 1990).

---

<sup>80</sup>. - El treball de microscòpia òptica, amb la preparació de mostres i la seva interpretació, ha estat realitzat per M.A. Cau, membre com nosaltres de l'ERAUB, sobre els  $L_c$  que hem considerat més interessants i després de discutir la problemàtica que es presentava.



**Els resultats obtinguts són els següents:**

- Categoria KF: s'han estudiat els L<sub>c</sub> 24 i 25, ambdós de l'agrupació GC. La matriu presenta un to marronós, amb gran quantitat de laminetes de fil·losilicats, quars, feldspat alcalí i calcita primària. Alguns romboedres de calcita presenten macles, possiblement de tensió mecànica produïdes durant la confecció de la làmina.

- Categoria G: s'han estudiat els L<sub>c</sub> 1, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 16, 35 i 39, pertanyents tots ells a l'agrupació GA. La matriu és ataronjada, rica en inclusions de quars alotriomorfo ben distribuïdes, algunes seccions de fil·losilicats, plagiòclassis, quars policristal·lí i minerals opacs. Apareixen petites seccions paral·leles amb partició que s'han interpretat com a gehlenita. Apareix també gran quantitat de calcita en geodes reemplaçant por, així com calcita microgranular produint zones tacades, similars a les anomenades *patching zone* (Prag *et al.*, 1974, p. 158).

- Categoria D/A: s'han estudiat els L<sub>c</sub> 18, 22, 28 i 41, pertanyents tots ells a l'agrupació GB. La matriu pren un to de tendència verdosa, d'aspecte vitrificat, en la que les inclusions són menys abundants que en la categoria G. Aquestes inclusions són alguns cristalls de quars alotriomorf, plagiòclassis hipidimorfes amb macles polisintètiques i possiblement traces de piroxens. Destaca l'abundant presència de calcita reemplaçant por i dispersa per la matriu.

- Categoria L: s'han estudiat els L<sub>c</sub> 13, 26, 27 i 29, pertanyents tots ells a l'agrupació GE. La matriu té un to verdós uniforme, amb escasses inclusions de quars i plagiòclassis. S'observa una gran quantitat de calcita. L'aspecte de la matriu a nícols paral·lels és el d'una

matriu contínua vitrificada en la que destaca la pobra presència de minerals.

L'estudi per microscòpia òptica permet veure els canvis que presenta la matriu, així com la fàbrica en general, en funció de l'increment de temperatura, estimat a partir de la DRX (Figura 37). S'assisteix a una disminució progressiva de les laminetes de fil·losilicats, a la formació de gehlenita, piroxens i plagiòclasis, així com a la vitrificació de la matriu i la reacció de les inclusions a mesura que s'incrementa la temperatura. Cal remarcar, però, que no ha estat possible detectar la presència de la leucita ni de l'analcima, fases presents ambdues en la categoria L, probablement per haver cristal·litzat en forma criptocristalina, cosa que impediria la seva detecció per microscòpia òptica.

El treball de microscòpia òptica, en posar de relleu les transformacions de la matriu, ens permet introduir un altre element a prendre en consideració: el color de la pasta. Si bé el color de la pasta és un tema que tractarem amb més profunditat en el capítol 8, on estudiem la caracterització macroscòpica d'aquestes ceràmiques, voldriem ara destacar que, d'acord amb el que han observat varis autors per a les ceràmiques calcàries, s'observa una tendència al canvi dels colors seguint una evolució de tons marrons a ataronjats, passant després a tons groguencs per arribar finalment a tons verdosos (Picon, 1973; Maniatis *et al.*, 1981; Heimann, 1989). Per posar en relació les dades fins ara obtingudes que assenyalen una important variació en les temperatures de cocció equivalents (de menys de 800°C a vers uns 1100°C) hem realitzat una AA amb el coeficient de Gower<sup>(81)</sup> sobre quatre variables (Taula

---

<sup>81</sup>. - Aquest coeficient, que permet l'ús de variables mixtes, ha estat relativament poc utilitzat en els treballs amb materials arqueològics (veure per exemple Rice i Saffer, 1982; Phillip i Ottaway, 1983).

12). La primera variable és la presència d'una pic de fil·losilicats a 10 Å. Aquesta variable és una variable dicotòmica on 0 indica l'absència i 1 la presència. La segona variable és el color de la matriu, a partir d'una observació macroscòpica. Aquesta variable és una variable nominal on hem considerat les següents categories:

1 Ataronjat	2 Rogenc	3 Marro
4 Verdós	5 Groguenc	6 Fosc
7 Groguenc-fosc	8 Ataronjat-fosc	9 Marro-groc
10 Ataronjat-groc	11 Ataronjat-marro	12 Rogenc-marro-fosc
13 Rogenc-fosc	14 Rogenc-marro	15 Marro-fosc
16 Ataronjat-groc-fosc	17 Ataronjat-marro-fosc	18 Ataronjat-verd-fosc
19 Ataronjat-verd	20 Verdós-fosc	

La tercera variable, contínua, és la raó D/Q, semi-quantificada a partir de les intensitats en comptes per segon dels seus pics a 3 Å i 4.26 Å respectivament. Finalment, la quarta variable, també contínua, és el valor de la PAF. L'AA amb el coeficient de Gower ha estat realitzat amb el programa Clustan (Wishart, 1978) i el dendrograma resultant mostra (Figura 38) l'existència de 17 agrupacions, 7 d'elles amb un únic  $I_c$ . El fet més remarcable és la forta heterogeneïtat que mostra el dendrograma i que nosaltres posem en relació directa amb l'ampli rang de temperatures de cocció equivalents que han resultat amb una àmplia diversitat de variacions entre els diferents  $I_c$  d'una mostra monogenètica com la que estudiem. A partir de les mitjanes aritmètiques de la PAF i la raó D/Q de les 17 agrupacions resultants hem realitzat un gràfic de doble entrada (Figura 39) en el qual es dibuixa una funció similar a una hipèrbole. En ella es reconeixen les agrupacions 11, 3, 7 i 13 com les dels  $I_c$  amb temperatures de coccions més baixes i amb valor de PAF més alts. Els  $I_c$  d'aquestes agrupacions corresponen als de la categoria KF, més els *outliers* 33 i 14. Les agrupacions 1, 4 i 10, formada pels  $I_c$  de les categories KF-G, G, l' $I_c$  48 i els *outliers* 15 i 21 ocupen una zona amb escàs desenvolupament de piroxens i valors mitjans de PAF. Les agrupacions 16, 3, 12, 5, 9 i 7, formades pels  $I_c$  de la categoria D/A, excepte els  $I_c$  43 i 26 de la categoria L, ocupen el colze de la funció, amb valors una mica més elevats de piroxens i més

baixos de PAF. Finalment, les agrupacions 6, 14 i 17, formades per  $I_C$  de la categoria L, ocupen l'extrem de la funció amb valors més alts de piroxens. Només l'agrupació 15, que correspon a l'*outlier* 19, surt clarament d'aquesta funció. Per aquest  $I_C$ , però, ja havíem notat que la seva composició tot i semblar-se a la de la categoria L presentava una calcita molt elevada, que es reflectia en un valor alt en la PAF. Aquest gràfic, ens permet acceptar l'existència d'una funció d'increment de temperatura que ha ocasionat les diferències observades en la composició mineralògica, transformant-se les fases primàries i apareixent fases de cocció i, possiblement, una fase vítria amorfa rica en potassi. Igualment, seria funció indirectament d'aquest increment de temperatura i directament de la mineralogia resultant els canvis de coloracions que s'aprecien en els  $I_C$  d'aquesta mostra.

#### 5.4.2.2.4. Microscòpia electrònica de rastreig.

L'estudi de les microestructures i de l'estadi de sinterització (Tite i Maniatis, 1975a; Maniatis i Tite, 1979; Maniatis i Tite, 1981; Tite *et al.*, 1982a; Tite *et al.*, 1982b) s'ha realitzat per Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER) (Wishon, 1987; Goodhew i Humphreys, 1988), sobre fractura fresca. En els treballs realitzats a Grècia<sup>82</sup>, s'ha utilitzat un microscopi Phillips-SEM 515 treballant amb una tensió de 25 kV i equipat amb un aparell de Microanàlisi per Energies Dispersives de Raigs X (MER-EDX) EDAX PV 9900

---

<sup>82</sup>.- Part d'aquestes observacions, incloent totes les que suposen experiments de recoccions, han estat fetes durant la nostra primera estada al *Laboratory of Archaeometry* d'Aghia Paraskrevi (Grècia). A partir d'aquesta estada, vàrem adoptar com a metodologia pròpia l'estandaritzar les observacions a uns augments constants (530X i 2020X), amb un revelat de les fotografies a 9x13, per tal de poder tenir una perfecta comparabilitat entre els resultats. Els  $I_C$  indicats amb un asterisc havien estat estudiats abans d'aquesta estada sense cap estandarització de la magnificació i amb un revelat a 18x24. Per aquest motiu no hem inclòs cap  $I_C$  d'aquests en les figures que il·lustren aquest apartat del treball.

equipat amb el programa Super Q d'EDAX que computa les correccions ZAF sense estàndards. Les ceràmiques, adherides al portamostres amb grafit col·loidal, han estat recobertes per una capa de carbó en una atmosfera d'alt buit. Els experiments de recoccions s'han realitzat, mitjançant un Hereus Furnace amb programa de control, en atmosfera oxidant, amb una raó d'ascens de temperatura de 200°C/h des de la temperatura ambient, mantenint la temperatura màxima durant 1 h i amb un refredament lliure<sup>(8)</sup>. En els treballs realitzats a Barcelona, s'ha utilitzat un microscopi Stereoscan S-120 (Cambridge Instruments). Les ceràmiques, adherides al portamostres amb plata col·loidal, han estat recobertes igualment per una capa de carbó en una atmosfera d'alt buit. Els individus estudiats i els resultats obtinguts són els següents:

- Categoria KF: 11, 24\*, 25\* i 46. De l'I<sub>C</sub> 11 s'ha estudiat la seva microestructura com a I<sub>ECER</sub> i després de les recoccions a 950, 1080 i 1150°C. De l'I<sub>C</sub> 46 s'ha estudiat la seva microestructura com a I<sub>ECER</sub> i després de la recocció a 850°C. Tots aquests I<sub>C</sub> pertanyen a l'agrupació GC, excepte l'I<sub>C</sub> 11, que pertany a l'agrupació GA. Els I<sub>ECER</sub> corresponents a l'agrupació GC presenten tots ells una microestructura similar, quasi sense presentar les transformacions ocasionades per l'expulsió del CO<sub>2</sub> procedent de la dissociació de la calcita primària i que confereix a les ceràmiques calcàries una microestructura cel·lular molt característica. Per contra, la microestructura revela la persistència de les laminetes d'argiles. No s'observen superfícies suaus, pròpies de l'inici de la sinterització, per la qual cosa se situen en un estadi de NV (no vitrificació/vitrificació inicial) (Figura 40). La recocció de l'I<sub>C</sub> 46 a 850°C mostra ja l'aparició de la microestructura cel·lular fruit de la dissociació de la

---

<sup>(8)</sup>.- Cal precisar que per a l'estudi d'un I<sub>C</sub> després de la seva recocció cal practicar una nova fractura fresca, ja que les fractures practicades abans de la recocció es comporten de manera diferent a com ho fa la matriu ceràmica.

calcita primària, així com l'inici de la vitrificació (VI-V, estadi de vitrificació inicial o de transició a la vitrificació continuada) amb l'aparició de superfícies suaus, colls de connexió i l'arrodoniment dels angles. S'aprecien igualment l'existència de nòduls de microagregats que en la seva microanàlisi mostren tenir una composició de Ca i que s'interpreten com a calcita secundària de recarbonatació del CaO procedent de la dissociació de la calcita primària i que no ha reaccionat (Figura 40). La temperatura de cocció equivalent estimada a partir de la caracterització microestructural i de l'estadi de sinterització d'aquests  $I_C$  se situa clarament per sota dels 850°C. Per la seva banda, l' $I_C$  11 mostra una microestructura de no vitrificació o vitrificació inicial que, degut a les condicions reductores-reductores de la seva cocció, permet estimar una temperatura de cocció equivalent similar o lleugerament inferior a la dels  $I_C$  de l'agrupació GC. Els resultats de l'experiment de recocció són similars als dels  $I_C$  1 i 6, de la categoria G, que seran exposats més endavant, amb la total oxidació de la seva matriu i la quasi total oxidació del seu vernís.

- Categoria G: 1, 3, 6 i 55°. Dels  $I_C$  1 i 6 s'ha estudiat la seva microestructura com a  $I_{CER}$  i després de les recoccions a 950, 1080 i 1150°C. Tots els  $I_C$  pertanyen a l'agrupació GA, excepte l' $I_C$  55, que pertany a l'agrupació GC. La microestructura de tots els  $I_{CER}$  presenta una microestructura cel·lular, típica del resultat de la dissociació de la calcita primària i l'expulsió del CO<sub>2</sub>. L'estadi de sinterització correspon a un estadi de vitrificació continuada, amb l'existència de zones suaus, amb colls de connexió i angles arrodonits, que presenten un desenvolupament major que en l' $I_C$  46 recuit a 850°C (Figura 41). Els experiments de recocció no mostren cap canvi en la microestructura i l'estadi de sinterització després de la

recocció a 950°C<sup>84</sup>. La recocció a 1080°C mostra però un canvi clar en l'estadi de sinterització, amb un augment clar de les zones suaus que indiquen una extensió de la vitrificació, si bé la microestructura no es veu modificada (Figura 41). La recocció a 1150°C mostra ja una modificació profunda de la microestructura, que deixa d'ésser cel·lular, tendint ara a densificar-se i a mostrar poros de major tamany, però amb una menor connexió entre ells. La densificació de la matriu respon a l'aparició d'un estadi de sinterització de vitrificació total, si bé no completament desenvolupat (Figura 41). La temperatura de cocció equivalent que pot estimar-se per als  $I_{ECER}$  se situa al voltant dels 950°C, si bé cal es pot suposar que aquest rang pot ésser tant ampli com de 850°C, en que apareix la microestructura cel·lular en l'experiment de recocció de l' $I_C$  46, a una temperatura situada entre 950-1080°C, temperatures entre les que cal suposar l'inici de l'increment de la vitrificació a partir dels experiments de recocció.

- Categoria D/A: 18\*, 28\* i 31. Tots els  $I_C$  pertanyen a l'agrupació GB. Les seves microestructures i l'estadi de sinterització no es diferencien dels apreciats per als  $I_C$  de la categoria G. La seva temperatura de cocció equivalent estimada ha de situar-se, doncs, per sota dels 1080°C i, a partir de la caracterització microestructural i de l'estadi de sinterització, en el mateix rang que la categoria G.

- Categoria L: 13, 26\*, 29\* i 32\*. Tots els  $I_C$  pertanyen a l'agrupació GE. Les seves microestructures mostren en tots els casos la densificació de la matriu, amb la conseqüent pèrdua de la microestructura cel·lular i l'aparició de poros de major tamany i menys

---

<sup>84</sup>.- Sí que hi ha un canvi notable entre l' $I_C$  11 recuit a 950°C i aquest mateix con a  $I_{ECER}$ , però no entre els resultats de les seves recocccions i les dels  $I_C$  1 i 6.

interconnectats. L'estadi de sinterització correspon en tots els casos al de la vitrificació total, si bé s'observen diferències importants degut, especialment, a la vitrificació total que mostra l' $I_c$  13, en el qual es produeix una fusió del propi vernís vers l'interior de la matriu, essent així l' $I_c$  per al qual cal pensar en una temperatura de cocció màxima. A partir de la comparació amb els experiments de recocció dels  $I_c$  1 i 6, estimem la seva temperatura de cocció equivalent per damunt dels 1080°C per a tots els  $I_c$  estudiats i per damunt dels 1150°C per l' $I_c$  13.

Els resultats oferts per l'estudi per MER de la mostra d'Abella revela una clara evolució de les microestructures i de l'estadi de sinterització que és funció indirecta de la temperatura de cocció i funció directa dels canvis mineralògics esdevinguts. Els canvis observats, així com les temperatures de cocció equivalents estimades, són consistents amb els observats a partir de la caracterització mineralògica per DRX i per microscòpia òptica. L'única divergència observada respon a l'estimació d'un rang de temperatura de cocció equivalent similar per a les categories G i D/A que presentaven uns rangs de temperatura de cocció equivalent estimada diferents a partir de la caracterització mineralògica. Aquests resultats, però, són consistents amb els trobats per altres autors que observen la inhibició d'increment de l'estadi de sinterització i de transformacions de les microestructures en les ceràmiques calcàries entre 850 i 1050°C, degut, segons interpreten, a la formació de calcio- (i/o magnesi) silicats.

Un darrer treball realitzat ha estat l'estudi de les inclusions d'ait número atòmic mitjà, per MER-EDX utilitzant el detector d'Electrons Retrodispersats (MER-EDX-ER). Aquesta tècnica ja ha estat utilitzada per altres autors (veure per exemple Tite *et al.*, 1982b; Maniatis



*et al.*, 1983a), si bé, que nosaltres coneguem, no ha estat utilitzada de manera sistemàtica per a trobar inclusions d'alt número atòmic mitjà. Aquest detector construeix una imatge en la qual la brillantor és directament proporcional al número atòmic mitjà, permetent identificar les inclusions amb nombre atòmic més elevat que la matriu argilosa en la qual els minerals de les argiles i les fases principals (quars, calcita, feldspats i piroxens) presenten uns valors per als números atòmics mitjans al voltant de 10 (Jones, 1987). Un cop detectades, aquestes inclusions poden ésser microanalitzades per Energies Dispersives de Raigs X. Per a fer aquestes determinacions, s'ha treballat al *Laboratory of Archaeometry* d'Aghia Paraskevi, amb la instrumentació ja exposada anteriorment, realitzant preparacions de seccions polides de les ceràmiques incloses en motlles de reina, adherides al portamostres amb grafit col·loidal i recobertes amb una capa de carbó en atmosfera d'alt buit. Els  $I_C$  examinats han estat: 1 (categoria G, agrupació GA), 11 (categoria KF, agrupació GA), 13 (categoria L, agrupació GE), 31 (categoria D/A, agrupació GB) i 46 (categoria KF, agrupació GC). Els resultats mostren per a tots els  $I_C$ :

- l'aparició infreqüent de partícules petites (de fins a 2  $\mu\text{m}$  de diàmetre) que presenten una composició variable, però mostrant sempre un pic intens de P i varis pics de terres rares. La semi-quantificació d'una d'aquestes inclusions, que presenta un tamany major de l'habitual (2x4  $\mu\text{m}$ ), dona la següent composició, expressada com a elements: P (10%), La (10.5%), Ce (19.8%), Pr (1.6%), Nd (7.2%), Sm (0.8%), Th (1.3%). Igualment, s'hi observa, expressats com a elements: Mg (1.1%), Al (3.4%), Si (5.4%), S (0.2%), K (0.5%), Ca (4%) i Fe (1.6%). Aquests darrers elements s'interpreten com a senyal de la matriu, degut a la petita dimensió de la partícula analitzada. Aquestes partícules s'interpreten com a monacita, fosfat de terres rares, de composició general  $\text{PO}_4(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})$  (número atòmic mitjà 37.3),

però altament variable. Tots els elements de les terres rares hi poden ésser presents, però el Ce és usualment el més abundant, seguit de Nd, La, Sm i Pr, no necessàriament en aquest ordre, on, entre d'altres elements, el Th pot presentar-se en substitucions. Aquest mineral és relativament resistent a l'erosió (Phillips i Griffen, 1981).

- l'aparició molt freqüent de partícules de ferro, amb un tamany al voltant dels 10  $\mu\text{m}$  en l'eix més llarg. S'interpreten com a òxids de ferro (número atòmic mitjà de l'hematites: 20.6).

- l'aparició relativament freqüent de partícules de titani, amb un tamany al voltant dels 5  $\mu\text{m}$  en l'eix més llarg. S'interpreten com a òxids de titani (número atòmic mitjà del rutil: 16.4).

- l'aparició de partícules de Cu i Zn, en formes allargades irregulars, sovint amb unes mesures aproximades de 5x1  $\mu\text{m}$  i que generalment es presenten en petites agrupacions de varies partícules disperses, sense cap contacte físic, en la matriu, formant agrupacions allargades. La semi-quantificació per MER-EDX de quatre d'aquestes partícules dona un valor a la raó Cu/Zn, dels seus valors expressats com a elements, d'1.705, amb un valor màxim d'1.85 i un valor mínim d'1.45. En la partícula de major tamany, els valors d'aquests dos elements arriben al 80.1% del total. Així, interpretem la resta d'elements que es detecten (Al, 1.8%; Si, 13%; S, 1.5%; Cl, 0.1%; K, 0.2%; Ca, 2.2%; Fe, 1%) com a senyal de la matriu. Aquestes partícules no han pogut ésser interpretades, però creiem que és possible que es puguin posar en relació amb l'existència d'afloraments de coure propers al Pla

d'Abella<sup>(85)</sup>.

- l'aparició poc freqüent de partícules de Fe i Ti, que interpretem com a possibles òxids (número atòmic mitjà de la ilmenita: 19).

Cal precisar, finalment, que mitjançant aquesta tècnica no ha estat tampoc possible trobar la leucita ni l'analcima (número atòmic mitjà 10.4). Aquests minerals, doncs, tan sols han pogut ésser observats per DRX.

#### 5.4.2.3. Conclusions.

La mostra d'I<sub>C</sub> d'Abella estudiada correspon a una mostra monogenètica, com havíem hipotetitzat en treballar a N<sub>1</sub>. Malgrat la diversitat de tipus ceràmics (TS Hispanica, motlles de TS Hispanica i tubs d'extracció de forns) s'observen unes característiques constants i una homogeneïtat composicional que permeten inferir l'existència d'una única pasta. Malgrat tot, com ha quedat clarament exposat al llarg de l'apartat anterior, aquesta pasta es veu diversificada en quatre fàbriques:

- la primera fàbrica (F<sub>1</sub>) correspon a la categoria KF definida en DRX per la no cristallització de cap fase de cocció, excepte en alguns casos dels òxids de ferro. En microscòpia òptica, la seva matriu presenta com a característica la riquesa de laminetes de fil·losilicats, feldspat alcalí i calcita primària. En MER, la seva microestructura ofereix

---

<sup>85</sup>.- Comunicació personal de Santiago Riera, membre de l'equip excavador d'Abella i que va participar en la prospecció arqueològica del Pla d'Abella. Igualment, la propera població de Rinier presenta una mina explotada ja en època prehistòrica (Serra i Vilaró, 1924a).

igualmente la presència de les laminetes de fil·losilicats i un estadi de sinterització de no vitrificació. El color que presenta la matriu dels  $I_c$  és marronós o, si han cristal·litzat els òxids de ferro, ataronjat. En el cas de l' $I_c$  11, degut a la seva cocció reductora-reductora, el color és fosc.

- la segona fàbrica ( $F_2$ ) a la categoria definida com a G en DRX, caracteritzada per la cristal·lització de fases de cocció corresponents a calcio-aluminosilicats i a calcio- o calciomagnesio-silicats, així com a la transformació dels feldspats potàssics. En microscòpia òptica ofereixen una matriu ataronjada on s'observen aquestes fases de cocció i on s'observa un canvi en la calcita, que es troba ara en forma geòdica i microgranular produint zones tacades. En MER, la seva microestructura apareix transformada a la forma cel·lular, presentant un estadi de sinterització de vitrificació continuada. El color és ataronjat, amb alguna excepció que presenta colors més groguencs.

- la tercera fàbrica ( $F_3$ ) correspon a la categoria definida com a D/A en DRX, caracteritzada per la possible transformació total dels fil·losilicats, de l'hematites i de la gehlenita, així com per un fort desenvolupament dels piroxens i de les plagiòclasis. En microscòpia òptica, s'observa una matriu de tendència verdosa i aspecte vitrificat, amb una reducció d'inclusions respecte de la categoria G. En MER, no s'observen canvis respecte a la categoria G. El color és generalment de tons molt pàl·lids o groguencs, si bé en algun cas hi ha algun  $I_c$  que presenta un to marronós.

- la quarta fàbrica ( $F_4$ ) correspon a la categoria definida com a L en DRX, caracteritzada per un fort descens del quarz i un increment dels piroxens i de les plagiòclasis que passen a

ésser les fases principals, excepte en un cas, així com la transformació definitiva de fil·losilicats, gehlenita i l'hematites i l'aparició de la leucita. En microscòpia òptica, la matriu té un aspecte verdós uniforme que ofereix un aspecte continuat i vitrificat, destacant-ne la poca presència de minerals. En MER, la matriu presenta una transformació, oferint un estadi de sinterització de vitrificació total, més o menys acusat, amb una microestructura que tendeix a la densificació, transformant-se la microporositat de multiplicitat de pors de petit tamany i interconnectats, típic de la matriu cel·lular, a uns pors de major tamany, però més dispersos en una matriu densa i amb tendència a presentar-se més tancats. El color és de tons grocs, grocs-verdosos o francament verds.

- la categoria definida com a KF-G en DRX pot ésser considerada com intermitja entre les categories KF i G, però el fet que els seus  $I_c$  corresponguin a l'agrupació GD, amb les característiques químiques que presenta, fa que es pugui considerar igualment com una possible pasta diferent a la considerada fins ara, si bé procedent sense cap dubte de la mateixa Z, tant per la similitud química com per els criteris de validació.

- Els  $I_c$  que presenten particularitats, com el 48, o que han estat definits com a *outliers* poden associar-se a aquestes fàbriques. Així, l' $I_c$  33 es pot associar a la categoria KF, sense presentar cap cristallització d'òxids de ferro. Els  $I_c$  14, 21 i 48 es poden associar a la categoria KF-G, o, més generalment, a una transició entre les categories KF i G. L' $I_c$  15 es pot associar a la categoria G. Finalment, l' $I_c$  19 es pot associar a la categoria L.

**Dues són les conclusions que s'extreuen d'aquest fet:**

- la primera conclusió és que l'aparició de les diverses fàbriques, procedents totes elles d'una mateixa pasta que hem estimat, s'ha produït com a funció de les transformacions mineralògiques i microestructurals induïdes per les diferents temperatures de cocció i que han estat estimades com a les següents temperatures de cocció: inferior als 850°C per a F<sub>1</sub>, al voltant dels 950°C per a F<sub>2</sub>, entre 1000 i 1050°C per a F<sub>3</sub> i vers els 1100-1150°C per a F<sub>4</sub>.

- la segona conclusió és que la inferència que les diferents fàbriques estimades procedeixen totes elles d'una única pasta estimada no hauria estat possible sense l'observació de les dades químiques. Així la no utilització de les dades químiques hauria hagut de dur a l'estimació de l'existència de quatre agrupacions amb diferències acusades, no presentant característiques comunes entre elles, excepte la confusió que es produeix entre F<sub>2</sub> i F<sub>3</sub> en la seva caracterització per MER. Les implicacions d'una tal comprensió errònia de la mostra estudiada hauria tingut implicacions imprevisibles per a les conclusions arqueològiques.

Existeix una darrera qüestió que cal prendre ara en consideració. Hem proposat una relació entre F<sub>1</sub> i categoria KF, F<sub>2</sub> i categoria G, F<sub>3</sub> i categoria D/A i F<sub>4</sub> i categoria L. Hem vist, igualment, l'existència d'una tendència a presentar-se els I<sub>c</sub> de l'agrupació GC en la categoria KF, els de l'agrupació GA en la categoria G, els de l'agrupació GB en la categoria D/A i els de l'agrupació GE en la categoria L. La diversificació d'una pasta en fàbriques degut al PT<sub>2</sub> no hauria de comportar canvis químics significatius, tret bàsicament de les variacions en la PAF, és a dir en les variacions dels compostos que afecten el valor de la PAF. En aquest sentit, hem vist també com el valor de la PAF es comportava de manera decreixent en l'ordre d'agrupacions GC, GA, GB i GE. Aquest fet és consistent amb que els I<sub>c</sub> d'aquestes agrupacions es corresponen, a trets generals, amb les categories de DRX en el

sentit en que s'aprecia un increment de la temperatura de cocció, que afectaria als fil·losilicats i a la calcita primària. Malgrat això, la correspondència que a través de les categories de DRX, i de les fàbriques en general, es pot establir entre les agrupacions químiques i la temperatura de cocció, és a dir, un altre cop, amb les transformacions mineralògiques i microestructurals que això implica -les fàbriques-, no hauria de produir les diferències composicionals observades.

Durant la discussió dels resultats de l'apartat precedent hem obviat l'aparició d'una fase cristal·lina en els difracciogrames dels  $L_c$  de la categoria L, excepte l' $L_c$  43. Aquesta fase es l'analcima ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), una zeolita sòdica que es troba present en els sis  $L_c$  d'aquesta categoria que constitueixen l'agrupació GE. La pròpia composició d'aquesta fase posa de manifest l'origen secundari de la seva cristal·lització, especialment en mostres per a les quals la temperatura de cocció equivalent estimada és de vers els 1100-1150°C. La presència de zeolites ha estat descrita en diversos treballs, com a formant part de processos post-deposicionals. Noll (Noll, 1976 i Noll, 1978 citats a Walter, 1988; Noll, 1981) cita analcima/wairakita i garronita, depenent en el cas de l'analcima la seva presència de que les aigües de circulació siguin riques en sodi. Maggetti (Maggetti, 1981) troba igualment garronita/Ca-harmotome i wairakita/analcima en ceràmiques on la calcita secundària ha estat observada en microscòpia òptica. Sobre aquestes mateixes ceràmiques, els estudis experimental (Heimann i Maggetti, 1981) mostren que la descomposició de gehlenita durant l'enterrament en medis humits dona carbonats secundaris, per via de zeolites, en un procés i unes fases mineralògiques que depenen del  $\text{CO}_2$  i del pH. En concret, sense  $\text{CO}_2$  i amb àcid hùmic, amb sals de sodi, els resultats mostren la cristal·lització de l'analcima. Walter (Walter, 1988) identifica igualment les fases de zeolites analcima/wairakita i garronita (o Ca-

harmotome) en DRX, però no les identifica ni en MER-EDX, ni en microscòpia òptica. Seguint els treballs de Heimann i Maggetti (Heimann i Maggetti, 1981) creu que el seu origen es deu a la descomposició de la gehlenita, ja que la troba sempre en ceràmiques amb una temperatura de cocció estimada en el rang de 850-1050°C. Els seus treballs experimentals amb solucions riques en CO<sub>2</sub> donen com a resultat la cristallització de calcita i de zeolites. L'analcima/wairakite es veu com una neoformació cristal·lina per hidratació en medi humit. La garronita, per la seva part, necessita una rica presència de CO<sub>2</sub>, una aciditat elevada i l'existència d'una fase vítria, com les produïdes en les sobrecoccions. Altres autors han identificat igualment fases de zeolites, encara que no es tracti de l'analcima. Així, Grimanis i altres (Grimanis *et al.*, 1980) identifiquen la wairakita (Ca(Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>)O<sub>12</sub>·2H<sub>2</sub>O) en ceràmiques calcàries, amb un percentatge de CaO entre el 5 i el 7%. Aquestes ceràmiques presenten calcita secundària, segons identifiquen per microscòpia òptica. En totes les mostres on s'identifiquen la calcita secundària i la wairakita hi ha pics de gehlenita. Malgrat tot, aquests autors no fan cap referència a la presència d'aquesta fase de zeolites. Jorret (Jorret, 1982) identifica la garronita (NaCa<sub>2</sub>(Al<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>·13.5H<sub>2</sub>O) en diverses ceràmiques riques en CaO i per a les quals estima una temperatura de cocció de sobrecocció. Degut a que sempre es dona paral·lelament a la calcita, interpreta la garronita com a reacció de la gehlenita amb solucions riques en CO<sub>2</sub>. D'altres autors, sense identificar l'existència d'aquestes fases minerals, les han suposades. Així, Picon (Picon, 1987) identifica uns valors anormalment alts de Ba, que estiguin possiblement lligats a cristallitzacions de zeolites sobre la sílice alliberada en alterar-se la fase vítria. En un segon treball (Picon, 1991), el mateix autor identifica, en contextos filonians de baritina (BaSO<sub>4</sub>) fixacions de Ba i d'Sr, element que creu que pot estar associat al primer car la celestina (SrSO<sub>4</sub>) és isomorfa de la baritina i a més, malgrat la previsible presència molt escassa davant aquesta, és unes 150 vegades més soluble.



Com en el treball anterior, suposa que la seva fixació pot ésser a través de la cristallització com a zeolites. A més, planteja igualment la possibilitat que les fixacions de plom es facin a través també de la cristallització de zeolites, si es té materia lliure silicatada. Finalment, indica l'existència de fixacions de sodi, magnesi i estronci lligades a la lixiviació del potassi i del bari en ceràmiques sobrecuïtes. Aquestes fixacions creu que podrien donar-se igualment a través de la cristallització de zeolites a partir del material silicatat lliure. De manera similar, Schmitt (Schmitt, 1988) identifica en ceràmiques sobrecuïtes una lixiviació ràpida de la fase vitria, amb una conseqüent pèrdua de potassi i de bari i amb una fixació de sodi, magnesi i, en menor quantitat, de manganés. Aquestes fixacions les interpreta, com Picon, a través de la cristallització de zeolites alcalines, per recombinació amb el silici, l'alumini i el calci alliberats en l'alteració de la fase vitria. Igualment, creu possible que cristallitzin aquestes zeolites amb l'alteració de la gehlenita. En aquest supòsit, situa una cristallització de zeolites de Ba que es faria de manera lenta. Malgrat no observar, ni proposar, la presència de zeolites, altres autors (Lemoine *et al.*, 1981) han observat igualment una pèrdua de  $K_2O$ , potser associada a Rb i Cs, en sobrecuïcions fortes en peces molt calcàries per alteració de la seva fase vitria, que ha comportat una fixació de sodi, amb l'ió sílice format.

En el nostre cas, trobem l'analcima en tots aquells  $I_c$  de la categoria L de DRX, és a dir la  $F_4$ , que formen l'agrupació GE. En el gràfic de doble entrada Analcima- $\ln(Na_2O/SiO_2)$ , on l'analcima ha estat semi-quantificat a partir de les comptes per segon del seu pic de 5.59 Å, s'observa clarament (Figura 42) la relació existent entre el contingut relatiu de  $Na_2O$  i la intensitat dels pics de l'analcima, dibuixant-se una línia de regressió que es correspon a una correlació directa. A més, el gràfic que mostra en abscisses les categories establertes a partir de les fases cristal·lines identificades en DRX, i en ordenades el valor dels

$\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  (Figura 43) mostra clarament com els  $I_c$  de l'agrupació GE, que presenten analcima, tenen uns valors dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  molt més elevats que la resta d' $I_c$ , mentre que el valor de l' $I_c$  43 es pot considerar normal. Igualment, en aquest gràfic es pot observar un fet que ja havia estat observat en exposar els resultats de la caracterització química: els  $I_c$  corresponent a la categoria KF que pertanyen a l'agrupació GC presenten uns nivells dels  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  lleugerament inferiors als de la resta d' $I_c$ . Resulta doncs evident que sobre la major part dels  $I_c$  de la  $F_2$  s'ha produït una fixació de sodi, fruit de la cristallització de l'alcima. Aquesta cristallització es pot posar doncs en relació amb l'existència d'una sobrecocció severa. La no cristallització de l'alcima en l' $I_c$  43 pot venir derivat de que es tracti d'un terme mig entre les  $F_1$  i  $F_2$  ja que, tot i mostrar la cristallització de la leucita, amb la que definim aquesta categoria i finalment la  $F_4$ , presenta igualment un senyal de quars extraordinàriament elevat. Per la seva part, l' $I_c$  19, classificat com a *outlier*, que presenta una composició similar a la d'aquesta categoria, amb un contingut baix de quars, podent ésser considerada com a sobrecocció severa, no presenta tampoc cap cristallització d'alcima. Malgrat això, cal pensar que, com s'apreciava a l'histograma dels  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  (Figura 10), el seu valor de  $\ln(\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  era anormalment alt. A més, presenta en el seu difractograma dos pics intensos que no han pogut ésser identificats. Així doncs, cal pensar en la possibilitat que en un rang de sobrecocció severa, en el qual ha començat a cristallitzar un feldspatoid potàssic com és la leucita, possible:ment a partir d'una fase vítria que s'ha enriquit en potassi, bàsicament primer a partir de la descomposició dels feldspats alcalins i després amb la total descomposició dels fil·losilicats, la descomposició del quars hagi creat les condicions necessàries per, durant el període post-deposicional, permetre l'alteració de la fase vítria resultant, facilitant la cristallització de l'alcima. En el cas de l' $I_c$  els dos pics no identificats podrien correspondre igualment a una cristallització d'una fase secundària

potàssica, que explicaria el seu contingut anormalment alt en  $\ln(K_2O/SiO_2)$ . Malgrat tot, cal pensar igualment que els dos pics podrien correspondre a una fase de cocció. Igualment, cal pensar que el seu contingut anormalment alt en  $\ln(K_2O/SiO_2)$  pot deure's a d'altres causes, com ara una fixació de potassi propiciada per un enterrament en cendres. En aquest sentit, Dufournier (Dufournier, 1979) ha detectat fixacions de potassi per deposició en cendres en la graella del forn, així com també en treballs experimentals, en ceràmiques no calcàries. Igualment, Picon (Picon, 1985b) esmenta aquesta possibilitat. D'altra banda, Readhead i altres (Readhead *et al.*, 1988) han comprovat també la fixació d'ions de potassi dels fertilitzants durant l'enterrament. A més, Béarat (Béarat, 1990), ha indicat igualment una contaminació d'ús per contacte amb productes lieters. Una dada més que pot estar associada als problemes observats en aquest  $I_c$  que estem comentant és el valor anormalment baix observat en els  $\ln(Pb/SiO_2)$ .

Com hem vist, hi ha certs autors que associen l'existència de fixacions de sodi a l'alteració d'una fase vítria rica en potassi, que és lixiviat. El primer treball on se cita aquest procés correspon a Picon (Picon, 1976a), qui situa la lixiviació del potassi en un rang de sobrecocció forta, no molt forta, ja que en passar-se a una sobrecocció molt forta la fase vítria incorporaria més elements, no presentant una composició tant rica en potassi i essent més estable. Aquest mateix autor indicarà després la possibilitat que se li associï una pèrdua petita de Rb (Picon, 1991). També Lemoine i altres (Lemoine *et al.*, 1981) i Schmitt (Schmitt, 1989), citats anteriorment, esmenten aquest procés. En general, els treballs experimentals indiquen la possibilitat de la lixiviació del potassi, sempre depenent de les condicions de deposició i dels canvis produïts en l'estructura mineral i en la matriu (Segebadé i Lutz, 1980a; Segebadé i Lutz, 1980b). Així, són varis els treballs on s'han considerat

possibles els processos de lixiviació del potassi (Popham *et al.*, 1980; Lasfargues i Picon, 1982).

El gràfic de doble entrada categories de fases cristal·lines de DRX- $\ln(K_2O/SiO_2)$  mostra (Figura 44) com tres dels  $I_c$  d'aquesta matèria categoria L presenten valors inferiors en  $\ln(K_2O/SiO_2)$  a la resta d' $I_c$ , excepte el 30, fet que es pot interpretar en termes de lixiviació. Aquests  $I_c$  corresponen a aquells que presenten una major cristallització d'analcima, si exceptuem el de l' $I_c$  32 que és lleugerament superior al del 29. Igualment, els pics de la leucita cristallitzada durant la cocció són inferiors als de la resta d' $I_c$  de la categoria. Així doncs, es podria postular l'existència d'un rang dins de la sobrecocció severa on efectivament la fase vitria fos més alterable, produint-se una lixiviació de potassi i una consegüent cristallització d'analcima. Malgrat tot són variis els punts que no permeten acceptar aquesta interpretació:

- l'existència de l' $I_c$  43 suggereix que la cristallització de la leucita es produeix en un rang de temperatures inferior al de la formació d'una fase vitria rica en potassi alterable, lixiviant-se el potassi i propiciant la cristallització de l'analcima

- la cristallització de l'analcima es produeix igualment, si bé en menor quantitat, en aquells  $I_c$  on no s'observa una lixiviació del potassi.

Així doncs, cal pensar que la cristallització de l'analcima, a Ahella, és un procés independent de la lixiviació del potassi, encara que probablement associat a la descomposició del quarz. Per la seva banda, sembla existir una relació entre la lixiviació del potassi i una

menor senyal de cristallització de la leucita. Cal acceptar dues possibilitats: o la leucita es va alterar durant el període post-deposicional o durant la cocció la cristallització de la leucita ha estat inhibida, facilitant l'existència de condicions òptimes per a una lixiviació del potassi durant l'enterrament. El que sí sembla acceptable, en tot cas, és que aquesta lixiviació es produeix associada a una sobrecocció severa i, possiblement, a una major cristallització de l'analcima. La possible lixiviació del potassi en l' $I_c$  30, pertanyen a la categoria G, a la  $F_2$ , no pot ésser explicada de la mateixa manera. En aquest  $I_c$  observem un valor lleugerament inferior al de la resta d' $I_c$  en rubidi, probablement per haver estat igualment lixiviat. Cap element ens permet explicar satisfactòriament aquests processos i sols podem pensar en una alteració de la fase vítria existent en aquest rang i que deu d'haver incorporat el potassi procedent de la descomposició dels feldspats alcalins<sup>(66)</sup>.

Com ja ha quedat exposat anteriorment, alguns autors han suposat una relació entre la lixiviació del potassi i la del bari, ja que aquest possiblement substituiria al potassi en les argiles, entrant en la composició de la fase vítria després de la descomposició de les argiles, en les ceràmiques sobrecoctes (Schmitt, 1989; Picon, 1991).

En el nostre cas, el gràfic de doble entrada categories de fases cristal·lines de DRX- $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  mostra clarament (Figura 45) com els  $I_c$  de la categoria L, corresponent a les sobrecoccions severes, presenten uniformement un valor baix en els  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ . Aquest

---

<sup>66</sup> - Malgrat que presenta una pèrdua de potassi i una de rubidi, a més d'un color groc, típic en aquesta categoria, creiem difícil que es puguin reconèixer en aquestes dades els efectes de la utilització, voluntària o involuntària, d'una pasta calcària rica en clorur, especialment sòdics (veure per exemple Matson, 1971; Dufournier, 1982; Béarat *et al.*, 1989; Béarat, 1990; O'Brien, 1990). En aquest cas de clorurs sòdics, no s'hi observa el valor anormalment alt en sodi que ha estat descrit per alguns autors (veure per exemple Brooks *et al.*, 1974).

comportament no es dona, però, en l'L<sub>c</sub> 19. Malgrat tot, les dades sols es poden considerar indicatives que efectivament s'ha pogut produir algun procés d'aquest tipus.

El que sí és evident en el gràfic anterior (Figura 45) és la fixació de bari produïda en alguns dels L<sub>c</sub> de la categoria G, corresponents tots ells a l'agrupació GA. Les fixacions de Ba han estat descrites en la bibliografia, com a lligades a la seva incorporació per part de carbonats (Bieber, 1977; Olin *et al.*, 1978; Picon, 1987; Schmitt, 1989), a fosfats, especialment l'apatita (Freestone *et al.*, 1985; Béarat, 1950), a l'existència de filons de baritina (Picon, 1985b; Picon, 1987; Schmitt, 1989) i a l'aliteració de la gehlerita (Schmitt, 1989) o de la fase vítria (Picon, 1987; Schmitt, 1989). Alguns d'aquests autors han proposat igualment la possibilitat de la seva cristallització en fases de zeolites de bari (Picon, 1987; Schmitt, 1989). Igualment s'ha posat en relleu la seva concurrència amb fixacions de calci i d'estranci, degut a l'existència d'uns factors de porositat (temperatura de cocció) i característiques de pasta, calcària, ideals (Picon, 1987; Schmitt, 1989). Finalment, Walter i Besnus (Walter i Besnus, 1989) observen una fase en l'ACF que conté P, Ba, Mn, Cu i PAF a 110°C que interpreten com de pol·lució.

Alguns autors han descrit fixacions d'estranci possiblement associades a les de bari. Donat que la celestina (SrSO<sub>4</sub>) és isomorfa de la baritina, creuen que poden trobar-se associades en els filons de baritina. Encara que en aquests casos el bari és molt més abundant, la celestina és unes 150 vegades més soluble, podent-se així explicar una fixació d'aquest element present en petites quantitats (Picon, 1987; Picon, 1991). Igualment, s'ha plantejat la possibilitat de la seva fixació a través de la cristallització de zeolites (Picon, 1987; Picon, 1991). Una altra possible explicació és l'origen sedimentari en zones

d'evaporites on també hi ha guix (Picon, 1991).

Nosaltres, identifiquem igualment unes fixacions d'estronci paral·leles a les fixacions de bari. El gràfic de doble entrada categories de fases cristal·lines de DRX- $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  mostra clarament (Figura 46) com, a l'igual que les fixacions de bari, les fixacions d'estronci es produeixen en l' $I_c$  de la categoria G, F<sub>2</sub>, en tots aquells  $I_c$  que pertanyen a l'agrupació GA. Com era d'esperar, havent observat els corresponents histogrames dels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  i dels  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  i, igualment, els valors  $\tau_{\text{Ba}}$  i  $\tau_{\text{Sr}}$ , les fixacions d'estronci són molt més importants que les que es registren per al bari. Malgrat tot, s'observa igualment (Figura 46) com l' $I_c$  que presenta un valor més alt en els  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  és l' $I_c$  11, que pertany a la categoria KF, si bé s'inclou en l'agrupació GA. El fet que aquest  $I_c$  sigui l'únic que presenta una cocció reductora-reductora pot haver ocasionat, probablement, un mecanisme de fixació diferent al que hagi regit la fixació en els  $I_c$  de la categoria G. És difícil interpretar quin mecanisme pot haver ocasionat aquestes fixacions, però una dada que potser pugui resultar interessant és el fet que tots els  $I_c$  de la categoria G que presenten la fixació d'estronci presenten igualment un pic no identificat en DRX. Els  $I_c$  55 i 42, que no presenten aquesta fixació, no presenten aquest pic. Malgrat tot, val a dir que aquest pic no s'identifica en l' $I_c$  11. Únicament en el cas que es pogués acceptar que els mecanismes són diferents entre l' $I_c$  11 i els  $I_c$  de la categoria G que pertanyen a l'agrupació GA, es podria acceptar la relació entre aquest pic no identificat en DRX i la fixació d'estronci.

Així, actualment sols podem aportar dades que indiquen unes fixacions de bari i d'estronci en alguns  $I_c$  de la categoria G. Cal assenyalar que aquests  $I_c$  presenten com a característica la gehlenita, fase metaestable que, com hem vist, pot descomposar-se permetent

la fixació de noves fases secundàries. Com es veurà més endavant, tots els  $I_c$  de la categoria G presenten calcita secundària, fet que pot permetre pensar en una descomposició de la gehlenita. Aquesta descomposició, però, hauria d'haver estat parcial donat que els pics de gehlenita són molt intensos. Es podria pensar, igualment, en una alteració de la fase vítria existent en aquest rang de temperatures, però caldria establir bé quina composició té i quina composició pot tenir en el rang de temperatures de la categoria D/A, ja que cap dels  $I_c$  d'aquest rang presenten cap fixació. No podem doncs aportar cap explicació que sigui definitiva, però sí que és necessari que incidim sobre un punt que ens resulta clar. Si s'observen els gràfics de doble entrada que estem considerant, pels  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  (Figura 45) i pels  $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  (Figura 46), es pot comprobar com els  $I_c$  afectats per les dues fixacions no són tots els que presenten la fixació d'estronci. A més, el gràfic de doble entrada  $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  (Figura 11) posava ja en evidència que la relació que es podia establir era només relativa. Fins i tot, l'ACP podia reconèixer l'existència de dues components diferenciades, per bé que amb algun tipus de relació (Taula 7 i Figura 26). Així, cal acceptar que l'associació observada entre les fixacions d'estronci i de bari corresponen al fet que es produeixen mercès a unes determinades característiques favorables propiciades per la  $F_1$ , però que es deuen realitzar per mecanismes diferents.

D'altra banda, tots els  $I_c$  de la mostra presenten la calcita en els seus difractograms. La microscòpia òptica ha permès veure com la calcita primària només s'identifica en la categoria KF, mentre que en les categories G, D/A i L s'identifica una calcita secundària en forma de calcita microgranular produint zones tacades en la matriu i reemplaçant pors en forma de calcita geòdica.



L'existència de calcita secundària en la matriu de les ceràmiques arqueològiques és coneguda de fa temps, havent estat citada la seva presència en diversos treballs (Courtois, 1976; Grimanis *et al.*, 1980). Alguns autors han atribuït la seva cristallització a causes diverses:

- l'ús de la ceràmica a través de la difusió dels líquids que contenen el calci en solució, com l'aigua (Echallier, 1983b), o per haver contingut productes làctics no fermentats (Béarat, 1990).

- la recarbonatació del CaO, procedent de la descomposició de la calcita primària, que no ha reaccionat durant la cocció (Matson, 1971; Schneider, 1978).

- la recarbonatació per la descomposició de la gehlenita (Schneider, 1978; Maggetti, 1981; Heimann i Maggetti, 1981; Jornet, 1982).

- la difusió del calci extern contingut en els materials que es troben en contacte amb el material ceràmic, com ara els morters (Waddell i Fountain, 1984)

- l'existència, durant el procés post-deposicional, d'una aportació externa a partir de les solucions que el contenen i que precipitarien en la matriu (Prag *et al.*, 1974; Bieber, 1977; Olin *et al.*, 1978; Olin i Sayre, 1979; Popham *et alii*, 1983; Freestone *et al.*, 1985).

Alguns autors accepten en les seves dades l'existència d'aportació externa i de calcita secundària de recarbonatació (Perinet i Courtois, 1983; Picon, 1985b). També per

recarbonatació en part del CaO que no ha reaccionat i en part per la descomposició de la gehlenita (Maggetti *et al.*, 1974). Igualment, per recarbonatació, formant una calcita criptocristalina, amb una posterior redistribució, en el mateix por o en pors propers i conexas, en forma de geodes (Walter, 1988). Alguns cops, s'ha assenyalat la correlació inversa existent entre aquestes cristallitzacions i la temperatura de cocció estimada, degut a les condicions de fàbrica resultants (Freestone i Rigby, 1988)

En el nostre cas, la identificació de calcita primària en microscòpia òptica en la categoria KF i l'existència de calcita no només en un rang de sobrecoccions suaus, com correspon a la categoria D/A, sinó fins de sobrecoccions severes, com correspon a la categoria L, asseguren l'existència d'unes cristallitzacions secundàries de calcita. L'experiment de recocció estudiat en DRX mostrava (Figura 29) com a 900°C existia encara CaO que no havia reaccionat, mentre que a 950°C aquest ja havia reaccionat totalment. D'altra banda, la gehlenita es trobava segurament a 1000°C, s'havia possiblement descompost totalment a 1050°C i segurament a 1100°C. Així, podem suposar com a orígens potencials de la recarbonatació l'existència de CaO sense reaccionar per a l' $I_c$  de la categoria G, així com la descomposició de la gehlenita durant els processos post-deposicionals per a les categories G i D/A. Aquest darrer supòsit, però, xocant, com ja havíem indicat en el cas del bari i de l'estronci, amb l'existència d'uns pics intensos i clars de gehlenita. Malgrat tot, això no permet explicar la seva presència en els  $I_c$  de la categoria L. Si observem el gràfic de doble entrada categories de fases cristal·lines de DRX- $\ln(\text{Ca}/\text{SiO}_2)$  es veu (Figura 47) com, a més, els valors deis  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$  no són constants en totes les categories, sinó que ofereixen un valor més elevat en el cas de la categoria G. Això és consistent amb el que havíem observat en la matriu de variació composicional a través de l'estudi dels

corresponents valors  $\tau_1$ , però també amb els gràfics de doble entrada  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Sr}/\text{SiO}_2)$  (Figura 12) i  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ - $\ln(\text{Ba}/\text{SiO}_2)$  (Figura 13). Així, cal acceptar que com a mínim en la categoria G s'ha produït una aportació externa, que a suposat una fixació de calci relacionable amb la cristallització de la calcita secundària. Igualment, s'hauria d'acceptar per a l' $I_C$  19, que té un valor en els  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$  similar als  $I_C$  de l'agrupació GA (Figura 10), una aportació externa donada la forta intensitat dels pics de calcita i el seu valor anormalment alt de pèrdua al foc, que assumim derivats de la calcita secundària (Figura 39). Aquesta aportació externa que inferim de les dades que tenim, podria haver-se produït en tots, o en la major part, dels  $I_C$  si assumim que l'única explicació de la calcita secundària en els  $I_C$  amb sobrecoccions severes és l'aportació externa. Llavors haurem de concloure que la fixació de calci s'ha produït de manera preferent sobre els  $I_C$  de la categoria G,  $F_2$ , degut a que les característiques d'aquesta fàbrica proporcionaven les millors condicions per a les fixacions. Així doncs, podem concloure només que existeix una aportació externa que ha afectat exclusivament o especialment, exceptuant l' $I_C$  19, als  $I_C$  de la categoria G. Aquesta aportació externa s'ha realitzat, exclusivament o principalment, en el rang de temperatures de la categoria G, a l'igual que en el cas de les fixacions de bari i d'estronci.

La relació observada entre els fenòmens de fixació de bari, d'estronci i de calci sembla derivada més d'una coincidència en les condicions òptimes de fàbrica perquè es produeixin, facilitant així l'actuació de diversos mecanismes de fixació, que en un mecanisme únic per a totes tres fixacions o fins per a qualsevol mecanisme que expliqui les fixacions dos a dos, ja que malgrat la relació existent, els valors que s'obtenen no semblen obeir a un únic model de regressió lineal (Figura 11, Figura 12 i Figura 13).

D'altra banda, cal acceptar una multiplicitat de factors i mecanismes de cristallització de la calcita secundària observada, no sols per les implicacions sobre el paper de l'aportació externa, generalitzat o sols en la categoria G i l' $I_c$  19, sinó pels dos tipus de calcita secundària observada en microscòpia òptica, la microgranular formant taques en la matriu i la calcita geòdica reemplaçant porcs.

Un problema diferent el planteja l' $I_c$  21, donat que el seu valor en els  $\ln(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$  és anormalment baix (Figura 10). Donat que el medi de deposició és, en la referència estratigràfica que tenim, el mateix que per l' $I_c$  19, es fa difícil pensar en un procés de dissolució o de lixiviació de les fases continents de calci. Possiblement, calgui acceptar l'existència d'una altra pasta lleugerament més pobre en calci.

En l'estudi de la caracterització química havíem observat igualment l'existència d'un valor alt en el  $\tau_{\text{P}_2\text{O}_5}$  (Taula 6). En l'histograma corresponent als  $\ln(\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$  s'observa (Figura 10) l'existència d'un  $I_c$ , el 14, amb un valor anormalment alt en aquests valors. Aquest fet el posem també en relació amb una fixació de fòsfor.

Les fixacions de fòsfor són segurament les fixacions que han estat estudiades d'una manera més sistemàtica i des de més antic en el camp de l'arqueometria de ceràmiques arqueològiques. Els primers treballs corresponen a Duma, incloent ja la realització d'un seguit d'experiments (Duma, 1968a; Duma, 1968b; Duma, 1969). Els seus resultats estan sintetitzats i reunits en un treball posterior (Duma, 1972) en el qual destaca l'existència d'enriquiments de fòsfor per ús, amb uns gradients de contingut incrementant-se de dalt a baix associats a l'ús. Però hi troba, a més, casos amb patrons contraris que associa al

contacte entre la peça i matèria orgànica durant el període post-deposicional. Els experiments mostren que la major fixació es produeix en argiles cuites entre 600 i 800°C, on la seva estructura cristal·lina encara es preserva, però estant distorsionada i, per tant, més inestable i reactiva. Malgrat tot, no detecta cap fase mineralògica responsable de la fixació, suposant la seva criptocristal·linitat o fins el fet que es produeixin com a fase amorfa. A part dels treballs on senzillament s'ha detectat la presència d'aquestes fixacions de fòsfor (Schneider i Hoffmann, 1976; Freestone i Rigby, 1982; Picon i Ricq, 1986; Picon, 1989), altres autors han proposat mecanismes i condicions que a vegades han estat divergents amb els de Duma:

- com a indicador d'ús de fecals i orins en la preparació de l'argila (Rottländer, 1976).

- com a indicador d'ús (Walter, 1988; Béarat, 1990; Bollong *et al.*, 1993), amb diversos patrons segons l'ús i plantejant problemes a fixacions durant el període post-deposicional (Cackette *et al.*, 1987).

- durant el procés deposicional, en alguns casos en correlació directa amb la porositat, (Freestone *et al.*, 1985; Freestone i Rigby, 1988; Schmitt, 1989) i fins en clara oposició a una fixació durant l'ús o durant la preparació de l'argila (Schneider, 1978; Freestone *et al.*, 1994). Alguns autors han assenyalat específicament la possible influència dels adobs (Lasfargues i Picon, 1982; Walter i Besnus, 1989), de la descomposició dels ossos (Lemoine i Picon, 1982; Picon, 1985b; Walter i Besnus, 1989; Picon, 1991) o de l'alteració de la fase vítria (Picon, 1985b; Picon, 1991).

- proposant una coexistència de models d'ús i de processos post-deposicionals (Dunnell i

Hunt, 1990).

Malgrat tot, el que és una constant en tots els treballs és l'atribució de l'origen del fòsfor a la matèria orgànica i la forta relació existent entre les fixacions de fòsfor i les condicions de la fabrica i el medi, en especial el pH i la temperatura (veure especialment Duma, 1972; Freestone *et al.*, 1985; Béarat, 1990), així com la major incidència en les ceràmiques calcàries de baixa temperatura, generalment no gaire superior als 800°C.

A aquest respecte, cal que prenguem en consideració el fet que l'I<sub>c</sub> 14, l'únic on trobem una fixació de fòsfor, és l'únic que no prové del Camp dels Forns, sinó que prové de l'hàbitat de La Rectoria. Així, podem suposar que la fixació està lligada a una major riquesa en matèria orgànica, potser per contacte durant el procés post-deposicional o potser per precipitació a partir de solucions riques en fòsfor en les aigües de circulació dels estrats arqueològics continents de la matèria orgànica. Igualment, no podem descartar un origen en l'ús de la peça, ja que la TS Hispanica és una vaixela de taula. A l'igual que tots els autors que han estudiat les fixacions de fòsfor, no hem pogut trobar tampoc cap fase mineralògica responsable d'aquesta fixació. De totes maneres, cal destacar el fet que la temperatura de cocció equivalent estimada era de 850°C, la més baixa per a un problema de fixació en un I<sub>c</sub> d'aquesta mostra, si exceptuem l'I<sub>c</sub> 11 que presenta, però, una cocció reductora-reductora. Hem de destacar aquí que aquest I<sub>c</sub> presenta igualment un valor anormalment alt en els  $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$  (Figura 10) que no ha pogut ésser posat en relació amb la fixació de l'analcima, ni de cap altra fase mineral, i que no podem explicar amb les dades actuals. Igualment, presenta un valor dels  $\ln(\text{Cu}/\text{SiO}_2)$  anormalment alt.