
II.1.- IDENTIFICACION DE LAS MATERIAS PRIMAS LITICAS Y DETERMINACION DE SUS ZONAS DE APROVISIONAMIENTO

En el capítulo anterior se ha comentado que uno de los objetivos prioritarios de este trabajo era perfilar una metodología apropiada para el estudio de la explotación de los recursos líticos en la Prehistoria. Evidentemente, en esta metodología el primer paso corresponde a la identificación y caracterización de los recursos explotados, así como al restablecimiento de sus zonas de aprovisionamiento.

Creemos que para la determinación de las zonas de aprovisionamiento de materias primas líticas es necesaria la aplicación de una metodología que incorpore sistemáticamente el uso de técnicas analíticas adecuadas para alcanzar los objetivos fijados previamente. Esta línea de investigación que aquí se plantea y desarrolla, contribuye juntamente con otras al estudio de la gestión de los recursos líticos en el marco de las relaciones sociales de producción existentes en los grupos humanos de la Prehistoria.

Tomando como punto de partida la propuesta de A. Vila (1987), los pasos fundamentales de esta metodología serán:

1.- *Identificación y caracterización petrológica de las materias primas líticas representadas en el conjunto arqueológico sujeto a estudio.*

En la aplicación que aquí presentamos, el conjunto lítico ha estado clasificado, a modo exploratorio, en diferentes grupos a partir de criterios litológicos y texturales, mediante su observación macroscópica. Posteriormente, ha sido analizado cada uno de estos grupos utilizando la microscopía de luz transmitida de manera sistemática, realizándose una sección delgada de cada una de las litologías identificadas. En los grupos más numerosos se ha extraído más de una muestra con la finalidad de confirmar la homogeneidad y validez de los mismos. *A posteriori*, en función de los resultados obtenidos, se han producido algunas modificaciones y redefiniciones de los tipos establecidos. En total se han realizado 76 secciones delgadas de restos líticos arqueológicos.

Al mismo tiempo, se han pesado todos los restos arqueológicos para poder cuantificar, mediante otro parámetro distinto al número de restos, la frecuencia con que se halla representada cualquier tipo de materia prima.

2.- Localización de aquellos afloramientos geológicos en posición primaria y/o secundaria susceptibles de haber sido utilizados como zonas de aprovisionamiento de las rocas identificadas en el primer paso, y análisis de los materiales documentados.

En primer lugar, a partir de la consulta de la bibliografía específica y con la ayuda de los mapas temáticos correspondientes, se ha elaborado una relación de aquellas formaciones geológicas en las que es posible hallar representadas las rocas identificadas previamente a partir de los materiales arqueológicos. En principio, al documentarse en lugares cercanos a la Font del Ros litologías similares a las representadas en el yacimiento, las zonas a prospeccionar se limitaron al ámbito de la cuenca drenada por el curso alto del río Llobregat.

A continuación, se han recorrido las formaciones seleccionadas para realizar un muestreo de las litologías que aparecían representadas, visitando tanto aquellos afloramientos que están en posición primaria (las litologías se hallan en su contexto geológico original) como los que están en posición secundaria (las litologías se encuentran desplazadas de su contexto geológico original debido a procesos de génesis glacial, aluvial, etc.).

En las formaciones en las que los materiales se encontraban en posición primaria se ha realizado una ficha-inventario para poder recoger de manera sistemática y precisa los datos referentes al tipo de rocas que allí aparecen. Los aspectos que se han tenido en cuenta son la situación e identificación del afloramiento, los tipos de rocas que se documentan, su contexto geológico, la morfología de los bloques, la cantidad y calidad relativa de los mismos, su dificultad de extracción, el tipo de alteración que presentan, los rasgos macroscópicos, el tipo de análisis practicados y los resultados obtenidos de los mismos. Esta ficha ha sido elaborada partiendo de la que realizó A. Masson (1979; 1981) para los afloramientos de rocas silíceas del macizo Central francés, con algunas modificaciones a partir de la ficha de B. Malissen (1977) y otras realizadas por el autor.

Respecto los afloramientos en posición secundaria, es necesario precisar que una área importante de la zona prospectada está cubierta por facies de conglomerados relacionadas con los ciclos de transgresión-regresión marina de la antigua cuenca marina surpirenaica (Guimerà *et al.*, 1992; Santanach *et al.*, 1986).

La región prepirenaica del área estudiada también fue afectada, localmente y de forma atenuada, por una morfogénesis de tipo glacial (Clotet, Gallart & Tricart, 1985). Hemos descartado los diferentes tipos de depósitos glaciales como zonas potenciales de aprovisionamiento de materias primas ya que estos depósitos tienen poca representación y se localizan dentro del Pirineo axial, más allá del límite norte de la zona estudiada.

Respecto a los depósitos ligados a la dinámica de los cursos fluviales se pueden diferenciar dos tipos de formaciones (Peña, 1991). Un primer grupo está constituido por las formaciones aluviales localizadas a los lados de los cursos fluviales, formando

terrazas más o menos extensas con depósitos muy heterométricos constituidos básicamente por gravas, cantos y bloques que pueden llegar a tener más de un metro de diámetro. En un segundo grupo están representados los materiales torrenciales asociados a conos de deyección, similares a los depósitos anteriores pero con una matriz más abundante y un aspecto más caótico.

Hemos realizado recuentos en todos estos depósitos en posición secundaria, tanto a nivel cualitativo como cuantitativo, para valorar los tipos de materias primas que se hallan representadas y la frecuencia con que éstas aparecen siguiendo la propuesta de P.H. Shelley (1993).

Finalmente hemos analizado varias de las muestras recogidas en cada uno de los afloramientos. Dentro de los límites impuestos por el tipo de trabajo a realizar, se ha intentado analizar el mayor número posible de muestras de cada afloramiento para conseguir una mayor representatividad del mismo que permita eliminar los accidentes, aislar los errores y poder cuantificar estadísticamente los resultados obtenidos (Terradas, Plana & Chinchón, 1991). En total se han realizado 60 secciones delgadas de las muestras recogidas así como 25 análisis de difracción de rayos X.

3.- *Contrastación entre los resultados obtenidos en las dos etapas anteriores con el objetivo de confirmar con seguridad el origen geológico y geográfico de las materias primas representadas en el conjunto arqueológico.*

En esta fase se contrastan los resultados obtenidos a partir de los análisis realizados con los materiales arqueológicos y los obtenidos durante las prospecciones. Esta contrastación es la que nos ha permitido atribuir cada una de las muestras seleccionadas entre el conjunto de restos líticos arqueológicos a una o varias posibles zonas de aprovisionamiento. Los resultados obtenidos en esta etapa serán los que nos permitirán establecer una dinámica o estrategia de aprovisionamiento de materias primas líticas por parte de los grupos humanos que ocuparon la Font del Ros durante el IXº milenio BP.

La distancia a la que se hallan las posibles zonas de aprovisionamiento de materias primas respecto al asentamiento ha sido medida en kilómetros y en cantidad de tiempo empleado en la realización del trayecto. Este cálculo se ha realizado siguiendo los parámetros de una de las aplicaciones del *Site Catchment Analysis* (Gilman & Thornes, 1985).

En la última de estas fases, con la atribución de las muestras procedentes del yacimiento arqueológico a la posible zona de origen, es cuando se puede cometer un mayor número de errores que pueden contribuir a que no se llegue a determinar cuáles fueron las zonas de aprovisionamiento de materia prima, o que esta interpretación se realice de manera equivocada, interpretando erróneamente las estrategias de aprovisionamiento practicadas. Por este motivo, es necesario que los datos obtenidos a partir de los análisis practicados sean claros y concisos, y que éstos sean representativos de la realidad que estamos estudiando.

Estos factores dependerán de la técnica analítica utilizada y del rigor con que ésta haya sido aplicada.

El tipo de análisis a realizar debe de estar basado en criterios objetivos y no arbitrarios, que sean transmisibles y a la vez perceptibles del mismo modo en que éstos han sido transmitidos. Por este motivo no estamos en absoluto de acuerdo con la práctica, lamentablemente tan generalizada, de caracterizar las rocas objeto de estudio únicamente a partir de su observación macroscópica (Demars, 1982). Esta se fundamenta en criterios que dependen en gran parte de la apreciación de la persona que realiza el estudio (color, transparencia, brillo, superficie, etc), que no responden a caracteres unívocos ni objetivos.

Nosotros creemos que no es necesario realizar este tipo de aproximación ya que, afortunadamente, existe toda una serie de técnicas de análisis que se basan en criterios objetivos. El uso de estas técnicas es propio de otras ciencias como la mineralogía, la cristalografía y/o la petrología, y su aplicación a materiales arqueológicos no es en absoluto mayoritaria, estando únicamente representada por ciertos autores y/o estudios en zonas concretas.

Estas técnicas presentan diferencias importantes entre ellas ya que no todas se basan en los mismos parámetros de análisis. Entre las más importantes debemos citar las que se basan en el análisis petrológico (microscopía de luz transmitida), en el análisis de aquellos aspectos significativos a nivel cualitativo (catodoluminiscencia, SEM o microscopía electrónica, etc.), o bien en la cuantificación del contenido geoquímico de la muestra (emisión espectrográfica, activación neutrónica, absorción atómica, ICPAES o espectrometría atómica de plasma inducido, difracción de rayos X, medidas isotópicas, curvas de termoluminiscencia, etc.).

No describiremos aquí las características de estas técnicas, ya que la mayoría de ellas no se utilizan en este trabajo. Las características generales sobre su funcionamiento y la aplicación de las mismas ya han sido publicadas en otros trabajos (Elorza, 1992; Kempe & Templeman, 1983; Masson, 1979; Terradas, Plana & Chinchón, 1991). Lo que sí debe matizarse es que ninguna de estas técnicas es mejor que las otras, sino que la elección de cualquiera de ellas debe realizarse en función de la naturaleza del material objeto de estudio, de la infraestructura disponible y de los objetivos que se persigan. Es más, en función de estas variables, se puede practicar una aplicación combinada de varias de estas técnicas ya que en algunos aspectos son complementarias. Por tanto es necesario conocerlas y saber cuál o cuáles deben ser aplicadas en cada ocasión.

Los resultados de este trabajo se basan en los obtenidos a partir del estudio de las muestras mediante la microscopía de luz transmitida. La elección de esta técnica se debe a que creemos que es perfectamente apropiada para aislar diferentes tipos de rocas y caracterizarlas en base a sus componentes y las relaciones geométricas de los mismos. A partir de la observación microscópica de estas muestras hemos seleccionado una serie de atributos y

variables que han sido recogidos sistemáticamente y que se hallan explicitados en el apartado III.2.3 de este trabajo. Al mismo tiempo, las características de esta técnica permiten el estudio de cualquier tipo de recurso mineral y sus condiciones de aplicación (destrucción de una cantidad no muy importante de la muestra, acceso a laboratorios donde se puedan realizar las preparaciones y disponibilidad de microscopio polarizante) nos eran propicias.

Hemos complementado los resultados obtenidos mediante esta técnica con otros conseguidos a partir de la realización de análisis por difracción de rayos X. Hemos seleccionado esta técnica porque es un buen complemento de la anterior, sobre todo en el análisis de las fases opalinas y de las impurezas o minerales extraños en las muestras de rocas silíceas.

También se han realizado algunas observaciones macroscópicas cuando lo hemos considerado oportuno, como por ejemplo la presencia de restos de la roca caja en rocas silíceas.

Como se observará a lo largo de este trabajo, dentro de la caracterización de los diferentes recursos líticos explotados por los grupos humanos que ocuparon la Font del Ros durante el IX^o milenio BP, las rocas silíceas han tenido un tratamiento preferencial respecto al resto de recursos. Esta trato deferencial está motivado por varias razones:

- su representación en la UA -SG- alcanza el 43,23 % de los restos recuperados, lo que la convierte en el tipo de materia prima más representada en número de efectivos.
- la distribución dentro del área de estudio de formaciones litológicas con rocas silíceas es bastante dispersa, afectando tanto afloramientos en posición primaria como secundaria, lo que nos ofrece más alternativas y/o posibilidades de explotación en detrimento del resto de recursos, que aparecen de forma agrupada en afloramientos en posición secundaria.
- a nivel metodológico, su caracterización presenta más dificultades que la del resto de rocas debido a un tardío desarrollo del estudio de este tipo de litologías. Este retraso todavía es más manifiesto en la literatura arqueológica referente a las rocas silíceas explotadas por los grupos humanos en la Prehistoria. En este sentido, este trabajo pretende ser una humilde aportación metodológica que contribuya a una mejora del tratamiento analítico de este tipo de litologías.

II.1.1.- TECNICAS UTILIZADAS

II.1.1.1.- La microscopía de luz transmitida⁽¹⁾

El uso de esta técnica permite la identificación de diferentes tipos de rocas a partir de su composición (identificación y caracterización de los minerales que la constituyen) y de las relaciones geométricas (textura y estructura) de sus componentes. A estos criterios, básicamente de índole descriptiva, se les unen las características genéticas cuando éstas puedan ser deducidas a partir de las paragénesis minerales, composición química, forma y estructura del afloramiento, etc.

La identificación y caracterización de los minerales se realiza a partir del estudio de una serie de parámetros que se basan en la respuesta diferencial de los minerales al ser atravesados por un haz de luz. Estas constantes ópticas son estudiadas mediante el microscopio polarizante.

Las preparaciones microscópicas se realizan a partir de muestras litológicas cortadas con una sierra de diamante hasta alcanzar un grosor aproximado de unos 5-10 mm. A continuación, estos cortes se montan sobre unos soportes de vidrio esmerilado de 48x28x1 mm y se cortan otra vez con el objetivo de obtener una sección inferior a 1 mm de grosor. Esta sección se rectifica, se desbasta y se pule con abrasivos hasta alcanzar un grosor aproximado de unas 30 μ . Estos son los rasgos básicos de la preparación de secciones delgadas a partir de muestras litológicas para su observación mediante la microscopía de luz transmitida. No obstante, el modo de preparación de las mismas es bastante variable en función de la infraestructura disponible.

El **microscopio polarizante** o *petrográfico* se diferencia de los microscopios convencionales o *biológicos* por tener una platina giratoria y disponer de dos filtros polarizantes (el polarizador y el analizador), además de otros accesorios idóneos para la identificación de minerales (lente de Bertrand, cuñas y láminas ópticas).

El polarizador o nicol inferior está situado bajo la platina y transmite luz plana polarizada que vibra en dirección N-S, mientras que el analizador o nicol superior está por encima de

⁽¹⁾ Las preparaciones microscópicas estudiadas en este trabajo han sido realizadas por J. Ques, del Servei d'Anàlisi Arqueològiques de la Universitat Autònoma de Barcelona. El estudio de las mismas ha sido realizado en el Laboratori d'Arqueologia de la Institució Milà i Fontanals del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) en Barcelona, bajo la supervisión de la Dra. M.A. Bustillo del Museo Nacional de Ciencias Naturales del C.S.I.C. en Madrid.

Las muestras que presentaban restos de carbonatos han sido teñidas con una solución de Ferrocianuro potásico en ácido clorhídrico para poder diferenciar la calcita de la dolomita.

la platina y sólo permite la transmisión de la luz que vibra en dirección E-O. La lente de Bertrand, la cuña de cuarzo y las láminas de λ y de $\frac{1}{4} \lambda$ se insertan en la hendidura situada bajo el analizador. Normalmente, se trabaja con tres objetivos acromáticos para obtener un aumento bajo (3,2x o 4x), medio (10x o 20x) o alto (43x o 45x) de la sección delgada. Los oculares más utilizados son los de 5x y 10x.

Las observaciones microscópicas se realizan con tres tipos de luz:

- las observaciones con **luz paralela** o plana se realizan sin insertar el analizador (nicoses paralelos), manteniendo la muestra iluminada mediante luz plana polarizada procedente del polarizador.
- las observaciones con **luz ortoscópica** o cruzada se realizan con el analizador insertado (nicoses cruzados), siendo la dirección privilegiada del analizador perpendicular a la del polarizador.
- las observaciones con **luz conoscópica** se realizan con el analizador insertado (nicoses cruzados), el condensador insertado y subido al máximo, el objetivo de mayor aumento y la lente de Bertrand incorporada.

A continuación presentamos algunos de los parámetros más usados para la identificación de los minerales. Obviamente, no se exponen con profundidad las distintas propiedades que se intentan estudiar en cada parámetro ni qué minerales son más diagnósticos para cada una de ellas. Estos datos se pueden consultar en manuales de mineralogía óptica como los de F.D. Bloss (1985), P.F. Kerr (1972) o W.S. Mackenzie y C. Guilford (1980), entre otros.

La mayoría de estas propiedades ópticas que se citan a continuación dependen del índice de refracción, que se determina por el cambio de velocidad que experimenta la luz al pasar de un medio a otro.

- **Color de transmisión y Pleocroísmo:** Propiedad que tienen algunos minerales para absorber de distinta manera la luz según su dirección de propagación dentro del cristal. La observación se realiza sin el analizador y girando la platina, lo que provoca un cambio de posición del mineral respecto al plano de polarización de la luz incidente. Los minerales pueden ser unicroicos, dicroicos o tricicroicos según el número de clases distintas de color pleocroico que presenten.
- **Hábito:** Forma externa de los granos minerales individualizados, en función del desarrollo relativo de sus caras.
- **Exfoliación:** Tendencia de ciertos minerales a romperse en direcciones determinadas, produciendo superficies planas que son caras reales o posibles del mineral. Algunos minerales sólo se separan de forma ocasional o se rompen a través de los planos de macla, constituyendo lo que se puede denominar como partición que, en algunas muestras, se puede distinguir de la exfoliación. La exfoliación puede presentarse en direcciones alargadas o bien en una, dos, tres, cuatro o seis direcciones.

- **Relieve:** Es la sensación de levantamiento o hundimiento que presenta un mineral respecto al resto de minerales que lo rodean. Depende del valor relativo de los respectivos índices de refracción. Tomando el índice del báltamo del Canadá como referencia, los minerales pueden tener un relieve positivo (índice más alto) o negativo (índice más bajo).
- **Birrefringencia o doble refracción:** Fenómeno que presentan muchos minerales al desviar los rayos de luz que los atraviesan en dos direcciones. Esta propiedad viene determinada por la máxima diferencia posible entre todos los valores que pueden tener los índices de refracción. Esta observación se realiza con luz ortoscópica. Se llaman minerales ópticamente isótropos o no birrefringentes aquellos minerales a través de los cuales la luz tiene siempre el mismo comportamiento, sea cual sea su dirección de vibración. En cambio, son anisótropos o birrefringentes aquellos minerales a través de los cuales la luz tiene un comportamiento variable según las diferentes direcciones de vibración. Son isótropos los minerales que cristalizan en el sistema cúbico, mientras que el resto son minerales anisótropos.
- **Color de interferencia o color de polarización:** Es el color que presentan los minerales birrefringentes cuando se observan con luz ortoscópica. Este color se debe a la acción diferencial del analizador sobre los componentes de la luz blanca y depende de tres factores: de la orientación de su indicatriz, de su espesor y de su birrefringencia. Conociendo el grosor de la sección delgada se puede reconocer el mineral a partir de su color de interferencia mediante las tablas de Michel-Levy.
- **Extinción:** Se observa con luz ortoscópica y se basa en el hecho de que existe una posición determinada en la que la presencia conjunta del mineral y de los polarizadores impide totalmente el paso de la luz, produciéndose una extinción luminosa. Esta extinción puede ser recta, oblicua u ondulante. En el caso de la extinción oblicua se puede medir el ángulo de extinción.
- **Figuras de interferencia:** Se observan mediante luz conosópica, pudiendo ser uniaxiales o biaxiales.
- **Signo óptico:** Puede ser positivo o negativo y se mide mediante la cuña de cuarzo y la lámina de λ .

Las rocas son agregados de minerales y, por tanto, la condición necesaria para su reconocimiento es la identificación de las especies mineralógicas que las componen. Esto no es suficiente para la identificación de la roca por lo que también será preciso determinar qué tipo de relación presentan los minerales entre sí, tanto desde el punto de vista cuantitativo como desde las relaciones espaciales y los contactos recíprocos. De esta manera, para el reconocimiento del tipo de roca será necesario establecer estudios más profundos a partir de:

- identificación del número y del tipo de minerales presentes.
- determinación de sus relaciones espaciales, es decir: el tamaño, la forma, el grano, la orientación recíproca y el tipo de contactos. El conjunto de estas propiedades define la textura de la roca.
- determinación de las relaciones cuantitativas entre los minerales (modo de la roca en cuestión).
- eventualmente, determinación de la composición química de la roca.

En general, las rocas se pueden dividir en tres grandes grupos (ígneas, sedimentarias y metamórficas) según el tipo de proceso que las ha originado (magmático, sedimentario y metamórfico respectivamente). Los criterios seguidos para la identificación específica de cada roca son los que se encuentran recogidos en atlas de petrología (Adams, Mackenzie & Guilford, 1984; Heinrich, 1980; Mackenzie, Donaldson & Guilford, 1982; Yardley, Mackenzie & Guilford, 1990).

II.1.1.2.- La difracción de rayos X⁽²⁾ (Plana, 1987)

La difracción de rayos X es una técnica de análisis física que obtiene información de la muestra a partir de su estructura cristalina. Esta técnica se basa en el presupuesto de que la estructura cristalina refleja la constitución interna de una sustancia determinada, puesto que las propiedades físicas y la forma de los cristales de esta sustancia son una consecuencia de su estructura.

Uno de los fenómenos de interacción de los rayos X con la materia cristalina es la difracción de estos rayos producida por los planos reticulares que forman los átomos del cristal, consiguiendo de esta manera la identificación de cualquier materia cristalina a partir de su espectro de difracción. Este espectro se registra en un diagrama que consta de la superposición de los diferentes espectros correspondientes a cada una de las sustancias cristalinas que forman la muestra. Cada componente estará representado en el diagrama con una intensidad proporcional a la cantidad en la que esté presente en la preparación.

⁽²⁾ Estos análisis han sido realizados en los laboratorios del Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) en Barcelona, bajo la supervisión del Dr. F. Plana.

El aparato utilizado ha sido un difractómetro de polvo SIEMENS D-500, utilizando una radiación de CuK_α (1,5405 Å), con monocromador de grafito y detector de centelleo Na I (Ti). Para cada muestra se realizó un barrido de 4 a 60° 2θ a una velocidad de 1° por minuto. Todas las muestras fueron pulverizadas y cribadas por debajo de las 100 μ. Del polvo resultante se tomó una cantidad de 100 mg que se filtró con filtros Millipore HAWP, dispersando la muestra con una cubeta de ultrasonidos.

La presencia de cristales únicos es un caso excepcional, por lo que normalmente la mayoría de sustancias forman un agregado cristalino o policristalino, en el que un gran número de las propiedades físicas dependen de la orientación y del tamaño de sus cristales. Por este motivo en estos agregados se estudian dos propiedades: el tamaño y la orientación de los cristales.

Una de las técnicas difractométricas desarrolladas para el estudio de los materiales policristalinos y amorfos es el método del polvo cristalino. Como su nombre indica, este método requiere la pulverización de la muestra para llevar a cabo su análisis, debido a que el polvo proporciona la totalidad de orientaciones posibles de los cristales. Al mismo tiempo, la muestra y el detector de la radiación difractada se desplazan para obtener las diferentes posiciones en las que haya líneas de mayor intensidad según la ley de Bragg.

Los estudios mediante difracción de rayos X implican la interpretación del diagrama de difracción respecto a los valores del ángulo de Bragg en los que existe difracción. Al trabajar con polvo cristalino, existirán numerosos conos de difracción representando cada uno de los planos de una familia. Estos conos de difracción pueden ser registrados por cámaras que utilicen películas fotográficas sensibles o bien mediante técnicas difractométricas que lleven incorporado un detector apropiado para el tipo de radiación difractada.

Uno de los elementos que puede distorsionar el diagrama es el tamaño de las partículas que forman el polvo cristalino, ya que éste condiciona la nitidez de la línea o anillo de difracción. Por este motivo, debe de homogeneizarse el tamaño de los granos que componen la muestra. Generalmente, un tamaño de cristal inferior a las 50μ es suficiente para obtener una buena nitidez en el diagrama.

Otro efecto importante se produce cuando no existe una distribución al azar de los cristales, sino que entre éstos existen orientaciones preferenciales. Esto provoca la intensidad no uniforme de las líneas o anillos de difracción y la alteración de la intensidad difractada de un anillo o línea respecto a otro. Para evitar este problema es frecuente la utilización de una cubeta de ultrasonidos para obtener una deposición controlada del polvo cristalino que constituye la muestra.

Como ya se ha dicho, los conos de difracción de rayos X pueden ser registrados por cámaras con películas fotográficas o mediante técnicas difractométricas con un detector apropiado para el tipo de radiación difractada. En este trabajo sólo se hablará del registro de los conos de difracción mediante técnicas difractométricas, ya que es el registro que aporta mayor precisión y el que nosotros hemos utilizado, mientras que las técnicas con cámaras se destinan a aquellas preparaciones para las que no se requiera una gran precisión o de las que no se disponga de mucha cantidad de muestra.

El diagrama obtenido a partir de un polvo cristalino se basa en el principio de la difracción, que normalmente se expresa mediante la ecuación de Bragg. Esta ecuación indica que sólo existe difracción cuando una familia de planos reticulares se hallan inclinados en un ángulo

θ determinado respecto a un haz de rayos X incidente. El polvo cristalino ideal contiene varios millares de pequeños cristales orientados al azar, por lo que muchos de ellos estarán convenientemente situados para que haya difracción, y de este modo, muchos espaciados difractarán produciendo varios anillos de difracción.

Existe una gran variedad de instrumentos comerciales. Las diferencias fundamentales existentes entre los diferentes tipos de difractómetros se basan en el modo de relación del ángulo de la muestra con el haz incidente (θ) y en el ángulo del detector respecto al haz incidente (2θ).

Se pueden distinguir dos tipos de análisis: cualitativo y cuantitativo.

La base del **análisis cualitativo** mediante difracción de rayos X radica en que cada polvo cristalino proporciona un diagrama de difracción característico. Su identificación va casi siempre acompañada por la comparación sistemática del diagrama obtenido con otros ya conocidos de distintos compuestos inorgánicos, especialmente minerales, que se pueden encontrar en las fichas editadas por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS, 1984). El índice *X-ray Powder Data File* contiene cerca de 30.000 compuestos cristalinos convenientemente tabulados. Para la identificación del diagrama obtenido, se deben elegir los valores d (distancia que separa los planos atómicos del retículo) que corresponden a las intensidades mayores. Posteriormente, se buscan los valores d elegidos en el índice *X-ray Powder Data File* así como el tipo de distribución que presentan los átomos en los planos atómicos del retículo. Estas dos propiedades son características y únicas para cada especie mineral. La verificación se realiza comparando el diagrama obtenido con las fichas seleccionadas a partir de un índice, que se halla dividido en sustancias orgánicas e inorgánicas, y dentro de estas últimas se encuentran las especies minerales. Actualmente, la realización de este proceso se realiza mediante fichas de comparación registradas en bancos de datos sobre soporte magnético, hecho que simplifica y agiliza este trabajo.

El **análisis cuantitativo** mediante difracción de rayos X consiste en la determinación de la cantidad de cada una de las sustancias cristalinas presentes en la muestra a partir de medidas sobre las intensidades difractadas. A pesar de que la intensidad difractada sea proporcional a la cantidad presente para una especie determinada, la intensidad no es una función lineal de la composición, siendo necesaria la realización de análisis comparativas de la muestra desconocida con patrones conocidos (rectas de calibración preparadas a partir de mezclas estándar) siguiendo la metodología de F.M. Chung (1974).

Para la realización del análisis cuantitativo se eligen las líneas de mayor intensidad, siempre que éstas no se superpongan con otras, situación en la que se deberá elegir otra línea del espectro. Con frecuencia, es de gran utilidad añadir a la sustancia desconocida una cantidad controlada de la sustancia que debe de ser cuantificada (método de la adición). Todos los métodos para análisis cuantitativos están basados en la ecuación básica que relaciona las

intensidades de los rayos X difractados con las propiedades de absorción de mezclas de polvo cristalino. Bajo la premisa de que el polvo cristalino está compuesto por un gran número de cristales orientados al azar, y que la porosidad de este polvo es constante, la ecuación fundamental que relaciona la intensidad difractada con las propiedades de absorción es la siguiente:

$$I_{ij} = \frac{K_{ij} X_j}{\rho_j [X_j(\mu_j - \mu_m) + \mu_m]}$$

I_{ij} es la intensidad de una línea cualquiera i del compuesto j , X_j es la concentración del componente j , y ρ_j su intensidad. μ_j y μ_m son los coeficientes de absorción del componente j y de la matriz respectivamente, y K_{ij} es una constante que depende de las características del aparato, de la longitud de onda y de la estructura del componente j . Posteriormente, a esta ecuación se le debe corregir la radiación de fondo.

Todos los resultados referentes a difracción de rayos X que se presentan en este trabajo han sido obtenidos a partir de muestras de rocas silíceas.

II.1.2.- EL ESTUDIO DE LAS ROCAS SILÍCEAS

II.1.2.1.- Caracterización

Las rocas silíceas son aquellas que están constituidas mayoritariamente por minerales pertenecientes al grupo de la sílice. Estos minerales se encuentran como constituyentes mayoritarios (< 90 %) en algunas rocas sedimentarias, aunque también se pueden documentar en rocas ígneas y metamórficas, unas veces como subproductos de una actividad volcánica y otras como consecuencia de alteraciones edáficas (Bustillo, 1983). Si bien como se verá más adelante dentro de uno de los grupos de rocas silíceas estudiados se han documentado rocas ígneas con un contenido importante de sílice, en este apartado nos centraremos exclusivamente en aquellas rocas silíceas formadas en ambientes sedimentarios.

Dentro de estas rocas es frecuente encontrar de manera minoritaria granos de cuarzo detrítico así como relictos de carbonato de calcio, que junto con otros minerales constituyen las impurezas de las rocas silíceas, de gran utilidad para la diferenciación respecto otras rocas similares (Masson, 1979).

El origen de las rocas síliceas puede ser orgánico, químico o bioquímico, y se pueden formar tanto en ambientes marinos como continentales. Estas rocas se presentan asociadas a rocas carbonatadas (calizas y dolomías) y en menor número a yesos y arcillas. Podemos distinguir entre rocas síliceas primarias, cuando éstas se forman por la acumulación de componentes esqueléticos síliceos, y rocas formadas por la silicificación de un depósito. En este último caso, la sílice es de neoformación y se produce una sustitución iónica, reemplazando total o parcialmente las partículas del sedimento de este depósito, cabiendo la posibilidad de que se fosilicen algunas de sus estructuras sedimentarias primarias.

Los minerales de la sílice constituyen un grupo dentro de los tectosilicatos que han generado poco interés en Arqueología. Su estudio y caracterización de una manera precisa se puede situar en la década de los '70, con la aparición de cantidades significativas de depósitos síliceos en los sondeos del fondo marino realizados durante el proyecto norteamericano *Deep Sea Drilling Project*.

Entre estos minerales se pueden diferenciar el cuarzo alfa y los denominados minerales opalinos. Las características principales de estos minerales están resumidas en la tabla 1

MINERAL	SIGNO OPTICO	SISTEMA CRISTALINO	SIGNO DE ELONGACION	DRX
cuarzo	uniáxico positivo	romboédrico o hexagonal	+	cuarzo
calcedonita	biáxico positivo	hexagonal	-	cuarzo
cuarcina	biáxico positivo	hexagonal	+	cuarzo
lutecina	biáxico positivo	hexagonal	+	cuarzo
crystalita	uniáxico negativo	cúbico o hexagonal	-	crystalita
tridimita	biáxico positivo	ortorómbico o hexagonal		tridimita
ópalo A		amorfo		grado variable de organización cristalina

Tabla 1: Principales características ópticas y cristalográficas de los minerales de las rocas síliceas (según A. Masson -1979-, modificado)

Todas las características referentes al estudio microscópico de las muestras de las rocas síliceas han sido recogidas de manera sistemática en unas fichas de análisis realizadas en función de las rocas síliceas primarias y de las rocas síliceas formadas por silicificación.

II.1.2.2.- Los minerales de la sílice

El cuarzo alfa

El cuarzo alfa es el mineral mayoritario en las rocas silíceas y presenta diferentes texturas, pudiéndose diferenciar entre aquellos cristales que se pueden individualizar (texturas granulares) o no (texturas fibrosas) mediante la microscopía de luz transmitida (Arbey, 1980). Ambas texturas presentan un difractograma propio del cuarzo, pudiéndose diferenciar microscópicamente a partir de sus hábitos.

Como su nombre indica, las texturas granulares están compuestas por un mosaico de granos de cuarzo en el que los límites de cada cristal están bien marcados, pudiéndose aislar unos granos respecto a los otros. El tamaño de estos cristales es variable, diferenciándose entre los granos megacristalinos ($> 35 \mu$), mesocristalinos ($35-20 \mu$), microcristalinos ($< 20 \mu$) y criptocristalinos (tamaño del cristal prácticamente indeterminable). La variabilidad de estos granos estará en función de la naturaleza química, de la granulometría y de la estructura de la roca caja (Masson, 1979).

M.A. Bustillo (1976) diferencia dentro de estas texturas varios tipos de mosaicos: el sacaroide (cristales irregulares y difusos, produciendo una extinción "en aguas") y el agregado (cristales con contornos más rectilíneos, de mayor tamaño que en el caso anterior y extinción uniforme), que se puede llegar a confundir con las texturas propias de algunas cuarcitas sedimentarias. Un caso particular dentro de las texturas granulares serían las texturas granulares radiales, en las que los cristales no se presentan en mosaicos sino que se orientan entre sí formando rosetas y/o anillos en torno a un centro isótropo.

Los mosaicos de tipo sacaroide y agregado no están asociados a ningún ambiente concreto de formación, originándose cuando las concentraciones de sílice son superiores a las necesarias para la formación de texturas fibrosas. Las texturas granulares radiales (rosetas y anillos) son propias de ambientes sulfatados.

Las texturas fibrosas o calcedonia están formadas por una asociación de fibras constituidas por cristales de cuarzo criptocristalino. Estas fibras pueden irradiar a partir de un centro en un conjunto de 360° y tomar un aspecto esferulítico o bien, crecer alrededor de una dirección formando pequeños arcos, tal como sucede en el relleno de huecos. En base a su elongación estas texturas se clasifican en calcedonita, cuarcina y lutcina (Bustillo, 1976).

En la calcedonita, los cristales de cuarzo se disponen con el eje perpendicular a la dirección de crecimiento de la fibra. Al microscopio polarizante presentan una elongación negativa. La variación de estos cristales de una manera regular a lo largo de una fibra da lugar a un nuevo tipo de calcedonita, denominada por algunos autores helicoidal. Esta es la textura fibrosa típica que se origina en las sustituciones de ambientes calizos, aunque también pueda

aparecer, con un tamaño menor, en ambientes sulfatados. Esta variedad de la calcedonita es muy rara y suele aparecer en los rellenos de los huecos.

En la cuarcina, el eje C de los cristales de cuarzo se dispone en la misma dirección de crecimiento que la de la fibra, sin que se puedan producir diferencias de birrefringencia entre las fibras o dentro de ellas. Al microscopio presenta una elongación positiva. Esta textura es más frecuente en los ambientes sulfatados que en los calizos.

En la lutecina, el eje C de los cristales de cuarzo forma un ángulo de 29° con la dirección de la fibra, dando lugar a formas similares a cristales hexagonales bipiramidales. La lutecina tiene, como la cuarcina, una extensión positiva al microscopio, y se diferencia de esta por la forma más alargada de las secciones y por la existencia de dos sistemas de fibras entrecruzadas que se extinguen siguiendo las zonas de elongación. Esta textura, aunque sea poco común, sólo aparece bien formada en las rocas silíceas de ambientes sulfatados, tanto como textura de sustitución como de recristalización.

Aunque no sean frecuentes, es posible la formación de formas mixtas en las que se den los dos tipos de elongación (positiva y negativa), restringidas a la cementación de huecos.

Los minerales opalinos

Los minerales opalinos corresponden a sílice natural hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$). Microscópicamente se presentan como minerales isótropos, con un color de transmisión marrón-amarillento y un marcado relieve negativo (Mackenzie & Guilford, 1980). A partir de su estudio mediante la difracción de rayos X se ha visto que presentan una débil ordenación estructural, aumentando su ordenación a medida que avanza el proceso de envejecimiento o de maduración del ópalo. A partir del estudio de J.B. Jones y E.R. Segnit (1971) han quedado establecidos tres grandes grupos estructurales: el ópalo A, el ópalo C-T (Cristobalita-Tridimita) y el ópalo C (Cristobalita).

El proceso de envejecimiento o de maduración ópalo-cuarzo es uno de los procesos que, junto con la cementación de los huecos y la recristalización del cuarzo, se dan en la diagénesis de las rocas silíceas. Este proceso recoge el paso de las fases más amorfas de la sílice (minerales opalinos) a las más cristalinas (cuarzo alfa) y está basado en una evolución lineal del ópalo A a ópalo C-T, y de éste a cuarzo alfa. La naturaleza de este proceso depende de dos variables, tiempo y temperatura, si bien también pueden intervenir otros factores como la composición química de las aguas intersticiales, el pH y la permeabilidad de los sedimentos, y la presión y movimientos tectónicos a que éstos son sometidos. Este proceso normalmente se produce en ambientes superficiales. Debe matizarse que no todo el cuarzo alfa presente en las rocas silíceas se produce por este mecanismo, sino que se pueden

originar texturas de cuarzo alfa directamente, sin que exista un proceso previo de envejecimiento de otros tipos de fases silíceas (Bustillo, 1980).

El **ópalo A** (semiamorfo, biogénico) se encuentra en algunos tipos de organismos vivos (diatomeas, radiolarios y silicoflagelados) sintetizado en sus caparazones, y en los tejidos de algunos vegetales, en forma de corpúsculos sólidos de sílice denominados fitolitos. También se puede formar de manera inorgánica, como consecuencia de alteraciones lateríticas en perfiles edáficos, y/o encontrarse en algunos tipos de rocas ígneas como las volcánicas (Bustillo, 1983).

En el diagrama de difracción de rayos X se manifiesta entre los 6 y 3 Å aproximadamente, con un máximo en torno a los 4,1 Å. Tiene una estructura muy abierta que encierra gran proporción de agua y que tiene cierta ordenación en capas. Su estructura es muy inestable con el tiempo y la temperatura y, a veces sólo por exposición aérea, transformándose en ópalo C-T y/o cuarzo.

El **ópalo C-T** (Cristobalita-Tridimita) se puede presentar al microscopio de varias maneras, de forma masiva formando parte mayoritaria de la roca o como cemento de una textura fibroradial. En cualquiera de estos casos presenta un relieve marcado y bastante isotropismo.

En el diagrama de difracción de rayos X se presenta en dos reflexiones: una más intensa que corresponde a la Cristobalita, entre los 4,05 y 4,11 Å, y otra más débil que corresponde a la Tridimita, cerca de los 4,30 Å. Esta fase intermedia entre el ópalo y el ópalo C corresponde a una interestratificación de cristobalita y tridimita que ha recibido diversas denominaciones (cristobalita poco cristalizada, cristobalita desordenada, cristobalita de baja temperatura, cristobalita, lussatita, entre otras), (Bustillo, 1980).

En este tipo de ópalos son características las estructuras bandeadas, que tienen su origen en los sucesivos aportes de la sílice que rellenan huecos y discontinuidades de la roca, ofreciendo una coloración diferente ya que las condiciones de porosidad, porcentaje de impurezas, etc. son distintas para cada banda. Otro tipo de bandeado de ópalo C-T son los llamados *anillos liesegang*, constituidos por una alternancia de ópalo y de restos de la roca inicial, en un proceso de reacción-difusión (Elorza, 1984).

El **ópalo C** (Cristobalita) se identifica en el diagrama de difracción por las reflexiones de la cristobalita en los 4,05 y 4,11 Å. Se distingue entre cristobalita desordenada, parcialmente ordenada y ordenada según la intensidad de su reflexión (Murata & Nataka, 1974).

Las texturas de los minerales opalinos, independientemente de la estructura cristalina que presenten en la difracción de rayos X, fueron definidas por L. Cayeux (1931) en un de los estudios petrográficos más completos que se han realizado sobre rocas silíceas. M.A. Bustillo (1976) las redefine como gelatinoide (con luz ortoscópica el ópalo no se mantiene completamente isótropo sino que presenta determinadas contexturas de birrefringencia),

perlítico-globular (en forma de perlas o glóbulos sin estructura interna a pesar de que, en algunas ocasiones, algunas de las envolturas presenten colores diferenciados y birrefringencia) e intraclástica o con diferenciaciones concéntricas (se manifiestan alrededor de elementos detríticos y sólo son observables con luz ortoscópica). Otra textura que se documenta, aunque no este bien estudiada, es la formada por una variedad fibrosa de cristobalita llamada lussatita. Esta disposición fibrosa es similar a la del cuarzo y se presenta formando tapizados en huecos de rocas silíceas opalinas.

Estos tipos de texturas no están asociadas a ningún tipo de ambiente concreto, sino que parece que todas ellas forman parte de un mismo proceso evolutivo que alcanza desde las texturas más uniformes hasta la aparición de ovoides plenamente formados, con una serie de etapas intermedias.

Determinación de los restos micropaleontológicos⁽³⁾

Como el resto de rocas sedimentarias, las rocas silíceas pueden contener restos de organismos fosilizados. Muchos de estos organismos, de origen animal o vegetal, han participado en la diagénesis silícea, sintetizando en sus caparazones y tejidos el ópalo A de las aguas ricas en sílice. De este modo, la presencia de microorganismos en rocas silíceas puede producirse en varias situaciones en función de su naturaleza química, del tipo de sedimento y de la diagénesis silícea:

- por acumulaciones de algunos tipos de organismos (diatomeas, radiolarios y silicoflagelados) con componentes esqueléticos silíceos que pueden originar rocas silíceas primarias como por ejemplo diatomitas o radiolaritas.
- mediante una silicificación selectiva de los microorganismos dentro de una roca caja determinada.
- en un proceso de silicificación de un depósito, pudiéndose conservar total o parcialmente los rasgos taxonómicos del organismo o bien desaparecer al no haberse litificado su estructura.

En algunos casos, cuando el estado de conservación de los microorganismos sea suficientemente satisfactorio como para proceder a su identificación, y cuando la muestra obtenida de éstos sea cuantitativa y cualitativamente representativa, se pueden llegar a diferenciar distintos tipos de rocas silíceas a partir de las asociaciones de restos micropaleontológicos documentadas.

⁽³⁾ La identificación genérica de los diferentes organismos ha sido realizada por el Dr. D. Gómez del Departament d'Estratigrafia i Geologia Històrica de la Universitat Autònoma de Barcelona.

En algunos trabajos, el estudio de las asociaciones de microfósiles de las muestras de rocas silíceas representadas en un yacimiento arqueológico ha permitido conocer la edad geológica de las muestras y, por tanto, adscribirlas a formaciones geológicas concretas (Mauger, 1983; 1984). Desgraciadamente, este tipo de adscripciones no se puede realizar siempre ya que algunos tipos de fósiles tienen una distribución geográfica y cronológica muy amplia, siendo además necesario un estudio previo de las asociaciones micropaleontológicas y de su posición estratigráfica en las distintas formaciones geológicas (Terradas, Plana & Chinchón, 1991).

Para intentar obtener una muestra más amplia del registro micropaleontológico presente en una roca determinada se puede someter la muestra a un tratamiento específico. Para ello es preciso pulverizar unos 20-25 g de la muestra para someter este polvo a varios ataques con ácido clorhídrico y fluorhídrico, se aclara con agua y se centrifuga, montando el polvo resultante sobre un soporte de cristal con glicerina. Una vez preparada la muestra, se estudia mediante la microscopía de luz transmitida con grandes aumentos (100-500x) en varias etapas: determinación de las especies, recuento del número de individuos por especies y estudio de las asociaciones teniendo en cuenta aquellas especies más diagnósticas, específicas de un medio geológico concreto (Mauger, 1984).

Obviamente, la identificación y clasificación de estos microorganismos estará en función del estado de conservación de sus rasgos morfológicos y atributos taxonómicos específicos.

En este trabajo, el estudio se ha realizado directamente sobre las secciones delgadas de rocas silíceas, realizadas según la técnica convencional. Más que la determinación específica de los organismos fosilizados y su adscripción geológica, lo que nos interesaba era descubrir las asociaciones micropaleontológicas representadas en los distintos tipos de rocas silíceas que nosotros habíamos establecido con la finalidad de contribuir, junto con los datos obtenidos a partir de la microscopía de luz transmitida y de la difracción de rayos X, a una mejor caracterización de estos tipos de rocas.