

Caracterización arqueométrica de la cerámica común producida en la villa romana de Sa Mesquida (Mallorca)

E. TSANTINI

J. BUXEDA I GARRIGÓS

M.A. CAU ONTIVEROS*

Equip de Recerca Arqueomètrica de la Universitat de Barcelona (ERAUB), Dept. de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia, c/ Baldiri Reixac, s/n, 08028 Barcelona (Catalunya) eraub@trivium.gh.ub.es

* ICREA, Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats/Universitat de Barcelona.

M. ORFILA PONS

Departamento de Prehistoria y Arqueología, Universidad de Granada, Facultad de Filosofía y Letras, Campus Universitario La Cartuja, s/n, orfila@ugr.es

En la villa romana de Sa Mesquida, situada en el oeste de Mallorca, se han localizado hasta la fecha un horno y dos escombreras que indican la producción de cerámica común en el yacimiento. El presente artículo expone los resultados de la caracterización arqueométrica por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y microscopía óptica mediante lámina delgada. El estudio permite determinar el grupo de referencia de la producción del taller para su posterior utilización en trabajos de difusión y comercio cerámico. A su vez, constituye el primer grupo de referencia sobre cerámica romana producida en la isla. Se constata también la existencia de algunas contaminaciones y alteraciones que presenta la cerámica calcárea cocida a alta temperatura.

PALABRAS CLAVE

ROMA, MALLORCA, CERÁMICA COMÚN, ARQUEOMETRÍA, GRUPO DE REFERENCIA, PROVENIENCIA, PRODUCCIÓN, ANÁLISIS QUÍMICO, ANÁLISIS MINERALÓGICO, CONTAMINACIONES, ALTERACIONES

In the Roman Villa of Sa Mesquida, located on the west site of Majorca, one kiln and two kiln damps have been found, indicating the existence of coarse ware production on the site. The subject of this paper is to present the results of the archaeometrical characterization of the locally produced ceramics, by means of X-ray fluorescence, X-ray diffraction and Optical Microscopy by thin section analysis. The study enabled, on the one hand, the characterization of the reference group of the kiln site production, which is, to date, the first identified reference group of Roman ceramics on the island. On the other hand, it has also enabled the identification of some alteration and contamination problems, which are detected in the high- and over-fired calcareous ceramics.

KEY WORDS

ROME, MAJORCA, CERAMICS, COARSE WARE, ARCHAEOMETRY, REFERENCE GROUP, PROVENANCE, PRODUCTION, CHEMICAL ANALYSIS, MINERALOGICAL ANALYSIS, CONTAMINATION, ALTERATION.

1. Introducción

La villa romana de Sa Mesquida se halla en la bahía de Santa Ponça (Calvià), en el oeste de la isla de Mallorca (fig. 1), a unos 450 m de la actual línea de costa, en una llanura litoral de unos 5 km² enmarcada por una serie de elevaciones rocosas. El yacimiento parece ser que fue documentado ya a finales del siglo XIX, aunque no sería hasta 1976 cuando, a raíz de unas obras efectuadas en la zona que afectaron a una parte de la villa, se recuperaron algunos restos cerámicos. En 1984, con motivo de la construcción de una superficie comercial en el solar, se inició una excavación de urgencia que acabaría convirtiéndose en programada (Vallespir *et al.*, 1987). Actualmente, el yacimiento está dividido en dos sectores, el primero en el que han aparecido restos de habitaciones y un segundo en donde se halla ubicada una cisterna.

La excavación del primer sector puso de manifiesto la existencia de una serie de habitaciones de dimensiones similares (de unos 2,5 × 3 m), dispuestas en torno a un espacio descubierto, en el que se halla situado un pozo (fig. 1, B), apreciándose una habitación de mayores dimensiones al sur de estas estructuras (fig. 1, H.I). Hasta el momento, se han podido individualizar un total de seis estancias. En este sector del yacimiento, se encontraron evidencias de la producción de cerámica común, básicamente dos vertederos y restos de un horno (fig. 1, A). Hay que destacar también la aparición, en la denominada habitación VI (figura 1, H.VI), de un depósito de planta rectangular (fig. 1, C) que presenta un pequeño escalón y una concavidad para la acumulación de residuos. Algunos resultados parciales sobre el yacimiento pueden verse en diferentes publicaciones (Vallespir *et al.*, 1987; Orfila, 1993; Orfila *et al.*, 1996; Cau, 2003). Aunque falta finalizar la excavación y emprender una interpretación global del conjunto a partir de todas las evidencias recuperadas, el análisis preliminar de los materiales permite suponer que el yacimiento fue ocupado al menos durante el siglo I d.C. (Vallespir *et al.*, 1987: 11-12), si bien los niveles de abandono de algunas habitaciones parecen demostrar que su destrucción tuvo lugar ya entrado el siglo II d.C. Por lo que se refiere a la fecha fundacional aún no se dispone de datos concluyentes, puesto que la excavación se ha limitado a una excavación en extensión sin agotar la estratigrafía existente. En cualquier caso, los resultados de la excavación de la estructura XX (fig. 1, E.XX), durante la campaña de 1997, permiten estimar que la villa se encontraría ya en funcionamiento en algún momento de finales del siglo I a.C.

La excavación de la cisterna, en el segundo sector del yacimiento, permitió documentar que había sido utilizada como vertedero durante el Bajo Imperio y la antigüedad tardía. En su interior, se pudo recuperar un importante lote de cerámicas tardías que ha sido objeto de diversos estudios (Orfila, 1988, 1989; Orfila y Cau, 1994; Cau, 2003).

El hallazgo del horno y los restos asociados a la producción de cerámica común constituyen un dato de suma importancia, puesto que las evidencias de actividad alfarera durante la antigüedad en Mallorca son casi inexistentes. De hecho, la única referencia a un cen-

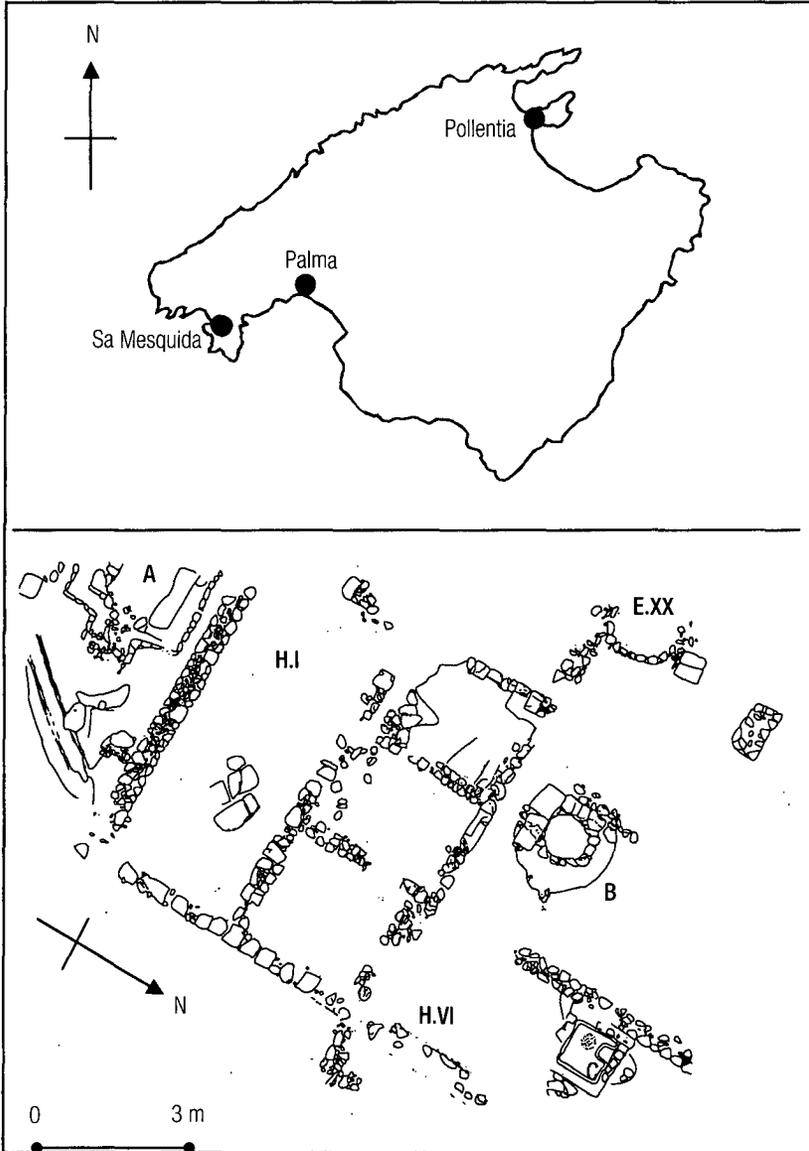


Fig. 1. Mapa de situación y croquis de la villa romana de Sa Mesquida.

- A: restos del horno
- B: pozo
- C: depósito
- H.I: habitación I
- H.VI: habitación VI
- E.XX: estructura XX

tro de producción insular que se conocía era el hallazgo de un horno y dependencias anejas aparecidas en las excavaciones antiguas de la ciudad romana de *Pollentia* (Alcúdia, Mallorca) llevadas a cabo por Llabrés e Isasi en 1931 en el área conocida como Camp d'en França (Llabrés e Isasi, 1934). Estas estructuras fueron vueltas a cubrir como era costumbre en las excavaciones de aquella época.

Los restos de Sa Mesquida constituyen pues los únicos vestigios de una producción cerámica disponibles en la actualidad. El estudio tipológico de la cerámica común producida en el yacimiento está en curso y será publicado en otro lugar. Paralelamente, se ha procedido a su caracterización arqueométrica con el fin de establecer el grupo de referencia de la producción de este alfar que debe jugar un papel fundamental en la investigación de la cadena operativa cerámica común de época romana en la isla, así como en futuros estudios de producción, distribución y consumo de estas cerámicas en territorio insular. Los resultados de esta caracterización son el objeto del presente artículo.

2. Los restos de producción cerámica en la villa romana de Sa Mesquida

Las primeras evidencias de una producción de cerámica común en el yacimiento se obtuvieron a principios de los años 90 del siglo xx con el hallazgo de una escombrera de material cerámico desechado y los restos de un horno. Posteriormente, en la campaña de 1997, apareció una segunda escombrera. Entre los restos cerámicos de estas escombreras aparecían piezas con claros signos de sobrecocción, piezas deformadas y gran cantidad de fragmentos de tipología diversa acumulados en una pequeña depresión del terreno (fig. 2).

El horno (fig. 1, A), situado al sur del muro meridional de la denominada Habitación I (fig. 1, H.I), está cortado por el muro de una propiedad actual. Los restos conservados permiten observar una planta cuadrangular con muros dobles de adobe, con una primera estructura externa que en su interior presenta una segunda estructura de muros de una anchura superior (fig. 3). Todo parece indicar que nos encontramos frente a un horno de planta rectangular del que se ha conservado el *praefurnium* y una pequeña parte de la cámara de combustión. La parte posterior del horno habría sido dañada por la construcción moderna contigua al solar del yacimiento.

Cabe señalar también la presencia de un depósito, conocido desde inicios de las campañas de excavación, que siempre se había relacionado con tareas de transformación de productos alimenticios (fig. 1, C). Sin embargo, la aparición del horno y las escombreras, así como la presencia de piletas muy similares en el alfar romano de Villamanta en Madrid (Zarzalejos, 2002), por ejemplo, permiten plantear ahora que



Fig. 2. Fotografía de las escombreras localizadas en 1991 (izquierda) y 1997 (derecha).

este depósito estuviera en realidad directamente relacionado con la producción cerámica.

La cerámica producida en el taller puede considerarse como una cerámica común de «pasta» fina, mayoritariamente no decorada o en algunos casos con decoración a ruedecilla. La tipología muestra un repertorio en el que destaca la presencia mayoritaria de jarras de tipología diversa, algunas con bocas trilobuladas, vasos bitroncocónicos, recipientes abiertos de dimensiones relativamente grandes, tipo lebrillo, páteras, tapaderas y pebeteros, conformando una tipología de cerámica común romana con claros paralelos en diversas áreas del Imperio.

Por lo que se refiere a la cronología de la producción, en las estratigrafías de la villa aparecen materiales del horno en los niveles de abandono de algunas de las habitaciones, niveles que se fechan en el siglo II d.C. No obstante, los datos obtenidos en la última campaña de 1997, centrados en la Estructura XX (fig. 1, E.XX), parecen permitir asegurar la presencia de estos materiales ya en fechas más tempranas, en torno al cambio de era. Por el momento, una cronología de siglo I-II d.C. parece la más plausible.



Fig. 3. Vista de los restos del horno de cerámica localizado.

3. Marco geológico

La zona de Santa Ponça, donde se localiza el yacimiento, es un área de predominio calcáreo, con un zócalo calcarenítico. El yacimiento se asienta en este zócalo sobre el que se depositaron materiales cuaternarios. Los terrenos colindantes se han configurado mayoritariamente por aportes cuaternarios, pudiéndose distinguir varias áreas de arenas eólicas, limolitas y arcillas rojas, o arenas de playa en las proximidades del mar. Hacia el sur, en dirección al cabo de Cala Figuera, extensas zonas de limolitas y arcillas rojas dan paso, hasta llegar al mar, a una gran extensión de eolianitas («marés»). Las elevaciones rocosas más próximas que enmarcan el territorio están constituidas mayoritariamente por calizas y dolomías tableadas, margas y areniscas. Una amplia zona al norte del yacimiento está

dominada por conglomerados, arcillas, limos y calizas. Un sector que se intercala entre esta amplia zona y las primeras estribaciones de Ses Rotes Velles, está dominado por margas y calizas con sílex, y por calizas nodulosas. En definitiva, se trata de un terreno esencialmente sedimentario (ITGE, 1991a, 1991b).

4. Muestreo y rutina analítica

Para la caracterización arqueométrica fueron muestreados aleatoriamente sesenta individuos cerámicos procedentes del vertedero localizado en 1991, que incluyen los principales tipos identificados (fig. 4). Las muestras obtenidas de cada uno de los individuos pesaban al menos 10 g. Tras desprender mecánicamente sus capas superficiales, fueron pulverizadas y homogenizadas en un molino de bolas con celda de carburo de tungsteno.

La composición química del material ha sido determinada por Fluorescencia de Rayos X (FRX). Una descripción detallada de la rutina y las condiciones analíticas pueden verse en Hein *et al.* (2002). La cuantificación se ha realizado con un espectrómetro Philips 2400 con fuente de excitación de Rh utilizando una recta de calibración configurada con 60 patrones (Estándares Geológicos Internacionales). Así, han sido determinados los siguientes elementos: Fe₂O₃ (como Fe total), Al₂O₃, MnO, P₂O₅, TiO₂, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, SiO₂, Ba, Rb, Mo, Th, Nb, Pb, Zr, Y, Sr, Sn, Ce, Co, Ga, V, Zn, W, Cu, Ni y Cr. Igualmente se ha calculado la pérdida al fuego (PAF) a partir de calcinaciones a 950°C durante 3 h de 0,3 g de espécimen.

La composición mineralógica ha sido estudiada por Difracción de Rayos X (DRX), utilizando los especímenes anteriores, mediante un difractómetro Siemens D-500 equipado con un monocromador de grafito en el haz difractado y una potencia de trabajo de 1,2 kW (40kV, 30mA) y trabajando con la radiación K α del Cu ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). Las mediciones se han realizado entre 4 y 70°2 θ con una medida de paso 0,05°2 θ y un tiempo de medición de 3 s. Además, el individuo MCF012 fue seleccionado para un experimento termodiffractométrico, utilizando el difractómetro Siemens D-500 equipado con una cámara de alta temperatura. En este experimento, varios difractogramas fueron tomados a temperatura ambiente, 700, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 y 1100°C. La temperatura se elevó a razón de 100°C h⁻¹ y se mantuvo durante 1 h antes de la toma de cada espectro. Las evaluaciones de las fases cristalinas presentes han sido realizadas con la ayuda del paquete de programas DIFRACT/AT de SIEMENS que incluye la base de datos del *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Finalmente, y tras una primera evaluación de los resultados obtenidos por FRX y DRX, ocho individuos (MCF001, MCF007, MCF008, MCF012, MCF017, MCF018, MCF022, MCF025 y MCF045) fueron seleccionados para su estudio por microscopía óptica de polarización mediante lámina delgada. Para ello, cada espécimen cerámico fue

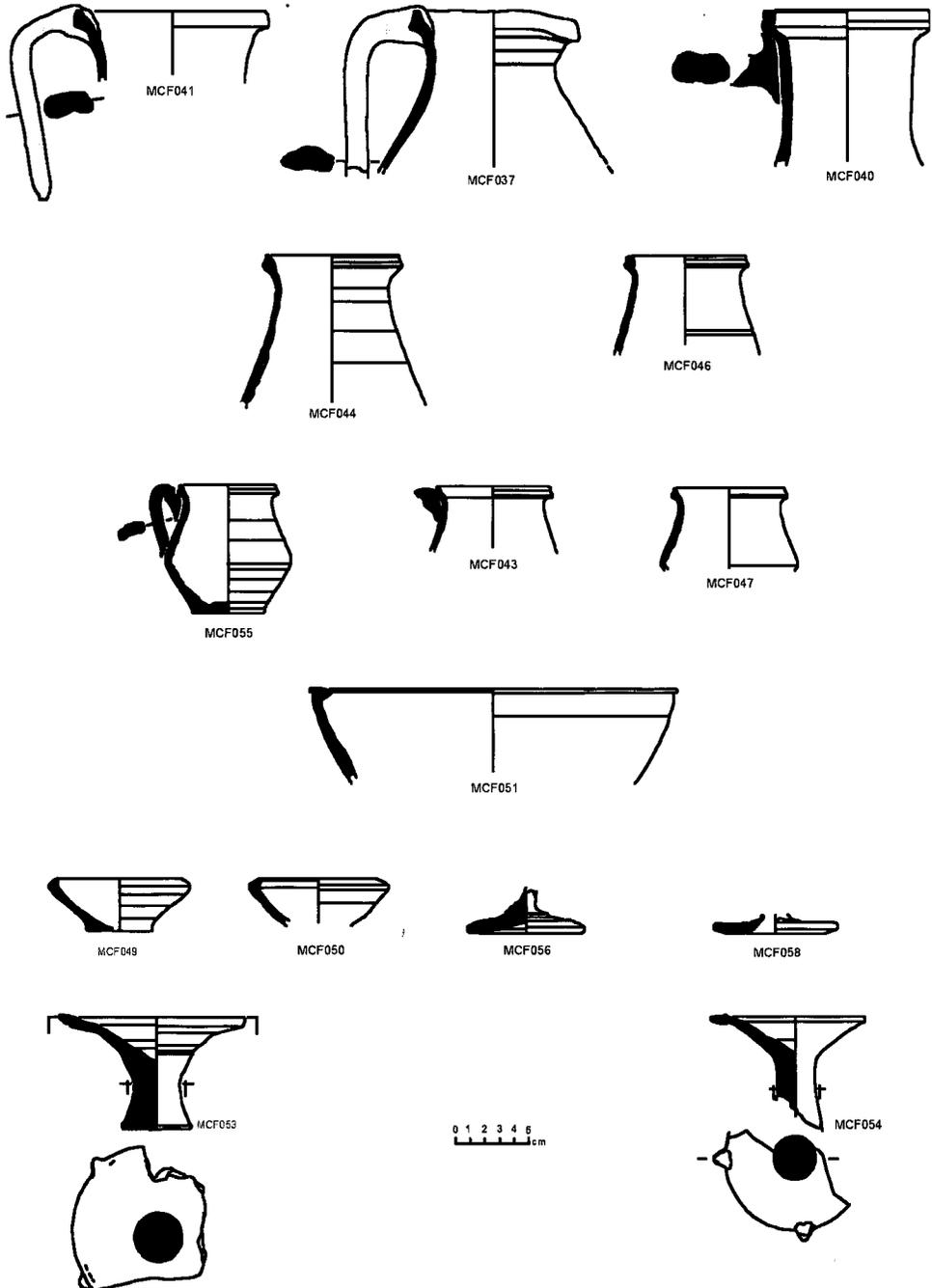


Fig. 4. Lámina resumen de los tipos representados entre el material analizado de la escombrera de 1991 del taller de Sa Mesquida.

impregnado con resina sintética, una de sus caras pulidas para ser después adherida sobre un portaobjetos y desvastada mediante una desvastadora Struers Discoplan TS. Las láminas delgadas fueron ultimadas a mano mediante abrasivos hasta alcanzar un espesor de 30 μm . Las observaciones fueron realizadas con un microscopio Olympus BX41 equipado con objetivos de 4, 10, 20, 40 y oculares de 10X, trabajando entre 40 y 400 aumentos.

5. Resultados y discusión

La composición química

Los resultados del análisis químico por FRX han sido tratados con técnicas estadísticas siguiendo las consideraciones de Aitchison sobre datos composicionales (Aitchison, 1986, 1992; Buxeda, 1999a, 1999b), aplicando la transformación en logaritmos de razón según

$$\mathbf{x} \in S^d \rightarrow \mathbf{y} = \log \left(\frac{\mathbf{x}_D}{x_D} \right) \in R^d,$$

donde S^d es el simplex d-dimensional ($d=D-1$) y $\mathbf{x}_D=(x_1, \dots, x_d)$. Los componentes Mo, Sn, Pb, Co y W no han sido considerados debido a indeterminaciones, imprecisiones y contaminaciones durante el proceso de preparación analítico de los especímenes.

La matriz de variación composicional (MVC) (tabla 1) permite cuantificar la variación total (vt), investigar el origen de esta variabilidad (Buxeda, 1999a, 1999b; Buxeda y Kilikoglou, 2003) y también obtener una estimación sobre el posible carácter monogénético o poligénético del conjunto de individuos analizados. La variabilidad que cabe esperar para la cerámica perteneciente a un mismo grupo de referencia debe ser baja, especialmente si toda la cerámica pertenece a la misma fábrica. En este caso la vt es 0.766226 y puede considerarse relativamente alta para una muestra monogénética como se supone en el presente estudio. Como puede observarse en la matriz de variación composicional (tabla 1), la mayor parte de la variabilidad composicional se debe a la contribución de unos pocos componentes, como el Na_2O ($vt/\tau_i = 0,187328$), Cu ($vt/\tau_i = 0,195099$), K_2O ($vt/\tau_i = 0,310801$), MnO ($vt/\tau_i = 0,315192$), CaO ($vt/\tau_i = 0,368737$), Rb ($vt/\tau_i = 0,400419$), Sr ($vt/\tau_i = 0,425903$) y Ga ($vt/\tau_i = 0,489051$), para los cuales el valor de la vt es inferior al 0,5 (es decir, inferior al 50 %). Una simple observación de los valores de la matriz de variación composicional permite constatar, además, que el valor más elevado es el que

Tabla 1. Matriz de variación composicional.

MCF	Fe2O3	Al2O3	MnO	P2O5	TiO2	MgO	CaO	Na2O	K2O	SiO2	Ba	Rb
Fe2O3	0.000000	0.004198	0.043435	0.021994	0.004098	0.032114	0.088577	0.120086	0.084129	0.001496	0.027617	0.069011
Al2O3	0.004198	0.000000	0.065012	0.015648	0.005087	0.025210	0.064126	0.122954	0.082847	0.004634	0.029747	0.060671
MnO	0.043435	0.065012	0.000000	0.093684	0.049233	0.100960	0.230453	0.190541	0.127723	0.042547	0.072991	0.137447
P2O5	0.021994	0.015648	0.093684	0.000000	0.024653	0.024724	0.055317	0.151150	0.088962	0.024945	0.025566	0.065507
TiO2	0.004098	0.005087	0.049233	0.024653	0.000000	0.036051	0.091900	0.123471	0.085424	0.003036	0.035062	0.070789
MgO	0.032114	0.025210	0.100960	0.024724	0.036051	0.000000	0.080292	0.167611	0.114969	0.033594	0.046946	0.090456
CaO	0.088577	0.064126	0.230453	0.055317	0.091900	0.080292	0.000000	0.193336	0.143156	0.093193	0.092819	0.092189
Na2O	0.120086	0.122954	0.190541	0.151150	0.123471	0.167611	0.193336	0.000000	0.381226	0.134905	0.205571	0.333641
K2O	0.084129	0.082847	0.127723	0.088962	0.085424	0.114969	0.143156	0.381226	0.000000	0.073451	0.053506	0.101861
SiO2	0.001496	0.004634	0.042547	0.024945	0.003036	0.033594	0.093193	0.134905	0.073451	0.000000	0.028211	0.061491
Ba	0.027617	0.029747	0.072991	0.025566	0.035062	0.046946	0.092819	0.205571	0.053506	0.028211	0.000000	0.046809
Rb	0.069011	0.060671	0.137447	0.065507	0.070789	0.090456	0.092189	0.333641	0.011861	0.061491	0.046809	0.000000
Th	0.008953	0.010323	0.052440	0.025315	0.013320	0.038315	0.083516	0.150538	0.070739	0.007863	0.024654	0.054468
Nb	0.004932	0.002638	0.063270	0.018517	0.007360	0.028042	0.064399	0.132606	0.077788	0.005242	0.028405	0.053792
Zr	0.009282	0.019722	0.027664	0.046457	0.011135	0.054246	0.135041	0.146885	0.086570	0.006684	0.044540	0.079055
Y	0.006899	0.007449	0.056264	0.020838	0.009172	0.035198	0.076117	0.163930	0.053203	0.004733	0.020585	0.039186
Sr	0.075068	0.053270	0.212195	0.043699	0.078854	0.063114	0.007982	0.184571	0.134891	0.079652	0.078482	0.083360
Ce	0.016481	0.019144	0.052018	0.045854	0.013857	0.052026	0.122102	0.142076	0.101857	0.015171	0.054007	0.090179
Ga	0.064547	0.046140	0.175653	0.043455	0.068527	0.056959	0.023295	0.193433	0.118973	0.067905	0.068982	0.067428
V	0.004838	0.009653	0.045662	0.031795	0.006919	0.037827	0.105189	0.129113	0.090512	0.005089	0.032290	0.074576
Zn	0.019262	0.014673	0.105764	0.026021	0.025086	0.038525	0.043608	0.149254	0.078277	0.022326	0.035375	0.049056
Cu	0.185085	0.159246	0.345421	0.137863	0.195237	0.153357	0.058855	0.315036	0.225172	0.194608	0.171046	0.153536
Ni	0.015286	0.009254	0.093214	0.019216	0.020061	0.029418	0.041652	0.140267	0.084651	0.017709	0.031878	0.052094
Cr	0.003520	0.004373	0.047387	0.021605	0.004865	0.029773	0.090858	0.118093	0.095443	0.004104	0.032933	0.076960
τ_i	0.910911	0.836020	2.430980	1.072786	0.983196	1.369725	2.077973	4.090293	2.465330	0.932587	1.288023	1.913561
ν/τ_i	0.841164	0.916516	0.315192	0.714239	0.779322	0.559401	0.368737	0.187328	0.310801	0.821613	0.594885	0.400419
$r \nu/\tau$	0.923326	0.977772	0.807640	0.982111	0.919321	0.986110	0.431084	0.778137	0.840171	0.924402	0.944191	0.766933
	Th	Nb	Zr	Y	Sr	Ce	Ga	V	Zn	Cu	Ni	Cr
Fe2O3	0.008953	0.004932	0.009282	0.006899	0.075068	0.016481	0.064547	0.004838	0.019262	0.185085	0.015286	0.003520
Al2O3	0.010323	0.002638	0.019722	0.007449	0.053270	0.019144	0.046140	0.009653	0.014673	0.159246	0.009254	0.004373
MnO	0.052440	0.063270	0.027664	0.056264	0.212195	0.052018	0.175653	0.045662	0.015764	0.345421	0.093214	0.047387
P2O5	0.025315	0.018517	0.046457	0.020838	0.043699	0.045854	0.043455	0.031795	0.026021	0.137863	0.019216	0.021605
TiO2	0.013320	0.007360	0.011135	0.009172	0.078854	0.013857	0.068527	0.006919	0.025086	0.195237	0.020061	0.004865
MgO	0.038315	0.028042	0.054246	0.035198	0.063114	0.052026	0.056959	0.037827	0.038525	0.153357	0.029418	0.029773
CaO	0.083516	0.064399	0.135041	0.076117	0.007982	0.122102	0.023295	0.105189	0.043608	0.058855	0.041652	0.090858
Na2O	0.150538	0.132606	0.146885	0.163930	0.184571	0.142076	0.193433	0.129113	0.149254	0.315036	0.140267	0.118093
K2O	0.070739	0.077788	0.086570	0.053203	0.134891	0.101857	0.118973	0.090512	0.078277	0.225172	0.084651	0.095443
SiO2	0.007863	0.005242	0.006684	0.004733	0.079652	0.015171	0.067905	0.005089	0.022326	0.194608	0.017709	0.004104
Ba	0.024654	0.028405	0.044540	0.020585	0.078482	0.054007	0.068982	0.032290	0.035375	0.171046	0.031878	0.032933
Rb	0.054468	0.053792	0.079055	0.039186	0.083360	0.090179	0.067428	0.074576	0.049056	0.153536	0.052094	0.076960
Th	0.000000	0.007483	0.014995	0.006350	0.070861	0.024484	0.054815	0.013250	0.021748	0.170113	0.015700	0.011935
Nb	0.007483	0.000000	0.015632	0.004645	0.051706	0.021256	0.039067	0.009471	0.011341	0.146032	0.005709	0.006867
Zr	0.014995	0.015632	0.000000	0.013009	0.116135	0.019311	0.093345	0.010805	0.040090	0.231741	0.033816	0.013365
Y	0.006350	0.004645	0.013009	0.000000	0.064112	0.023519	0.049303	0.011654	0.014533	0.159202	0.011238	0.010952
Sr	0.070861	0.051706	0.116135	0.064112	0.000000	0.109555	0.012601	0.087727	0.033909	0.050567	0.029806	0.076945
Ce	0.024484	0.021256	0.019311	0.023519	0.109555	0.000000	0.095517	0.020062	0.045686	0.234444	0.039366	0.018124
Ga	0.054815	0.039067	0.093345	0.049303	0.012601	0.095517	0.000000	0.073143	0.027592	0.042549	0.018975	0.064557
V	0.013250	0.009471	0.010805	0.011654	0.087727	0.020062	0.073143	0.000000	0.027335	0.204664	0.021910	0.005417
Zn	0.021748	0.011341	0.040090	0.014533	0.033909	0.045686	0.027592	0.027335	0.000000	0.102597	0.004986	0.025602
Cu	0.170113	0.146032	0.231741	0.159202	0.050567	0.234444	0.042549	0.204664	0.102597	0.000000	0.099601	0.191392
Ni	0.015700	0.005709	0.033816	0.011238	0.029806	0.039366	0.018975	0.021910	0.004986	0.099601	0.000000	0.017876
Cr	0.011935	0.006867	0.013365	0.010952	0.076945	0.018124	0.064557	0.005417	0.025602	0.191392	0.017876	0.000000
τ_i	0.952181	0.806200	1.269527	0.862091	1.799063	1.376095	1.566761	1.058902	0.962647	3.927365	0.853680	0.972945
ν/τ_i	0.804706	0.950417	0.603552	0.888799	0.425903	0.556812	0.489051	0.723604	0.795957	0.195099	0.897556	0.787532
$r \nu/\tau$	0.966779	0.991258	0.855329	0.970331	0.451065	0.884730	0.527315	0.908357	0.939829	0.415656	0.949653	0.917741
ν/τ	0.766226											

corresponde a la variación relativa del sodio y el potasio ($\tau_{\text{Na}_2\text{O},\text{K}_2\text{O}} = 0,381226$). Este hecho, y el bajo valor que presenta la variación relativa del potasio y el rubidio ($\tau_{\text{Rb},\text{K}_2\text{O}} = 0,011861$), sugiere que los individuos con altas concentraciones de Na_2O tienen bajas concentraciones de K_2O y Rb y viceversa. Como se verá, la variabilidad en estos componentes se debe principalmente a la existencia de procesos secundarios de alteración y contaminación. No obstante, queda aún por explicar la variabilidad no esperada inducida por el resto de elementos señalados anteriormente.

Como resumen del tratamiento estadístico, presentamos el resultado de análisis de agrupamiento realizado sobre la subcomposición Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO, TiO_2 , MgO, CaO, Na_2O , K_2O , SiO_2 , Ba, Rb, Th, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Cu, Ni y Cr, utilizando el Nb como denominador en la transformación en logaritmos de razones. El análisis ha sido realizado sobre los 60 individuos empleando la distancia euclidiana al cuadrado y el algoritmo aglomerativo del centroide, mediante el programa S-Plus 2000 (MathSoft, 1999). Como resultado de este análisis se obtiene un dendrograma, que es un gráfico en forma de árbol invertido. Este gráfico se inicia con los sesenta individuos en su base, identificados con su nombre. A partir de ahí, los diversos individuos se van uniendo entre sí, o a un grupo, o bien se van uniendo dos grupos entre sí. Estas fusiones indican la similitud química entre los individuos que se unen. De este modo, cuanto mayor es la distancia a la que se realiza esta fusión con respecto a la base, menor es la similitud química entre los individuos o grupos que se unen. En el dendrograma de la figura 5 se puede observar la existencia de dos individuos (MCF045 y MCF025), situados a la izquierda del mismo, que destacan por las diferencias composicionales que presentan con respecto al resto de los individuos caracterizados.

El análisis de la caracterización química a partir de las similitudes reflejadas en el dendrograma anterior (fig. 5) muestra la existencia de un grupo que engloba la mayoría de los individuos (grupo MG). Además, se observa la existencia de dos grupos menores (KNA y KNB), con similitudes evidentes con el grupo anterior, pero del que difieren especialmente por unas concentraciones relativas más elevadas de Na_2O y unas más bajas de K_2O y Rb. Las diferencias que el grupo KNA presenta respecto al grupo MG son mayores que las del grupo KNB. Además, se observa la existencia de dos individuos (MCF003 y MCF004), identificados en el dendrograma con un asterisco, que presentan composiciones intermedias entre las del grupo MG y KNB. Finalmente, se identifican una serie de individuos con composiciones claramente diferentes a la de los grupos definidos con anterioridad y entre sí. En consecuencia, estos individuos (MCF045, MCF025, MCF026, MCF042, MCF020 y MCF036), atendiendo a su composición química, deben ser considerados como individuos aislados.

Las diferencias existentes entre los grupos MG, KNA y KNB se deben, como se ha indicado anteriormente, a las distintas concentraciones relativas en Na_2O , K_2O y Rb. En estas circunstancias, estas diferencias indican que los individuos englobados en los grupos KNA y KNB podrían haber sufrido un proceso de alteración y/o contaminación postdeposicional, más intenso en el primer grupo que en el segundo. En el caso que nos ocupa, podrí-

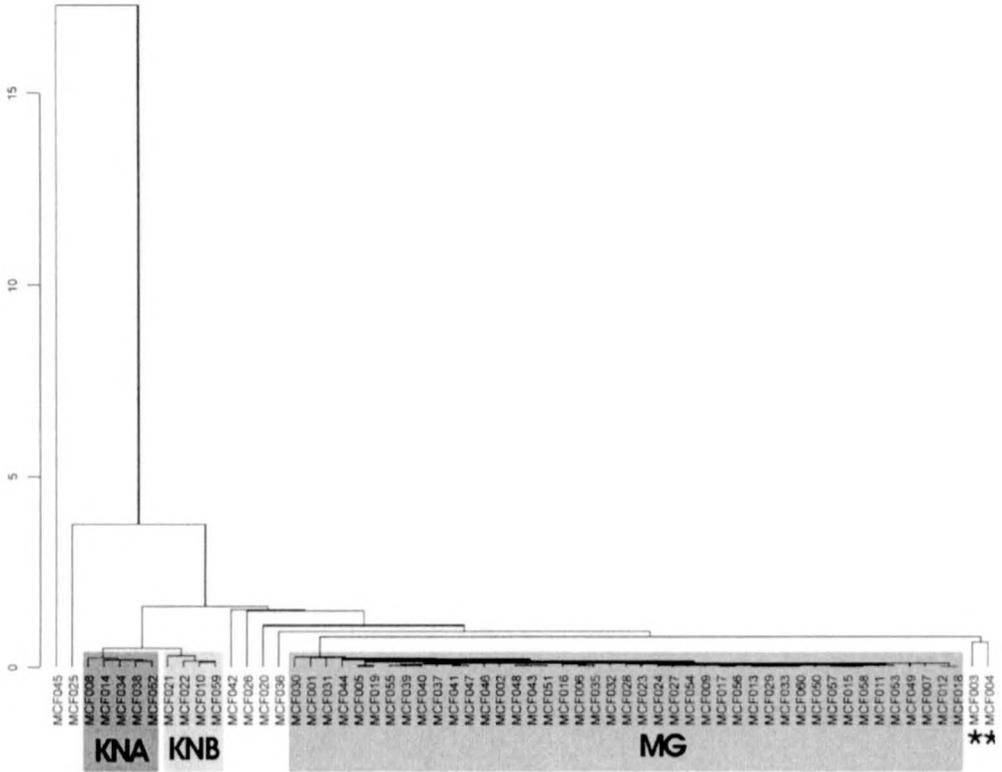


Fig. 5. Dendrograma resultante del análisis de agrupamiento sobre la subcomposición Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , TiO_2 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , SiO_2 , Ba , Rb , Th , Nb , Zr , Y , Sr , Ce , Ga , V , Zn , Cu , Ni y Cr , utilizando el Nb como denominador en la transformación en logaritmos de razones, empleando la distancia euclidiana al cuadrado y el algoritmo aglomerativo del centroide.

amos hallarnos frente a la cristalización de analcima, una zeolita sódica de composición $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Esta cristalización secundaria fue ya supuesta por Picon (1976) para explicar variaciones relativas en estos elementos alcalinos similares a las encontradas en nuestro caso. Observaciones parecidas se repitieron posteriormente en otros casos (Segebade y Lutz, 1980; Lemoine *et al.*, 1981; Schmitt, 1989), aunque no sería hasta los años 90 del siglo xx cuando se comprobó la cristalización de la analcima y se contrastó su asociación con la alteración de cerámicas calcáreas cocidas a alta temperatura (Buxeda, 1995; Buxeda y Cau, 1997; Buxeda y Gurt, 1998; Buxeda, 1999a; Buxeda *et al.*, 2001; Buxeda *et al.*, 2002). El efecto de este tipo de alteraciones y/o contaminaciones sobre los datos químicos puede complicar el establecimiento del grupo de referencia, si no se toman en consideración.

Excluyendo el individuo MCF045, que debido a su gran diferencia composicional determina la matriz variación composicional inicial (tabla 1), la realización de una nueva matriz de variación composicional refleja ahora una variación total significativamente

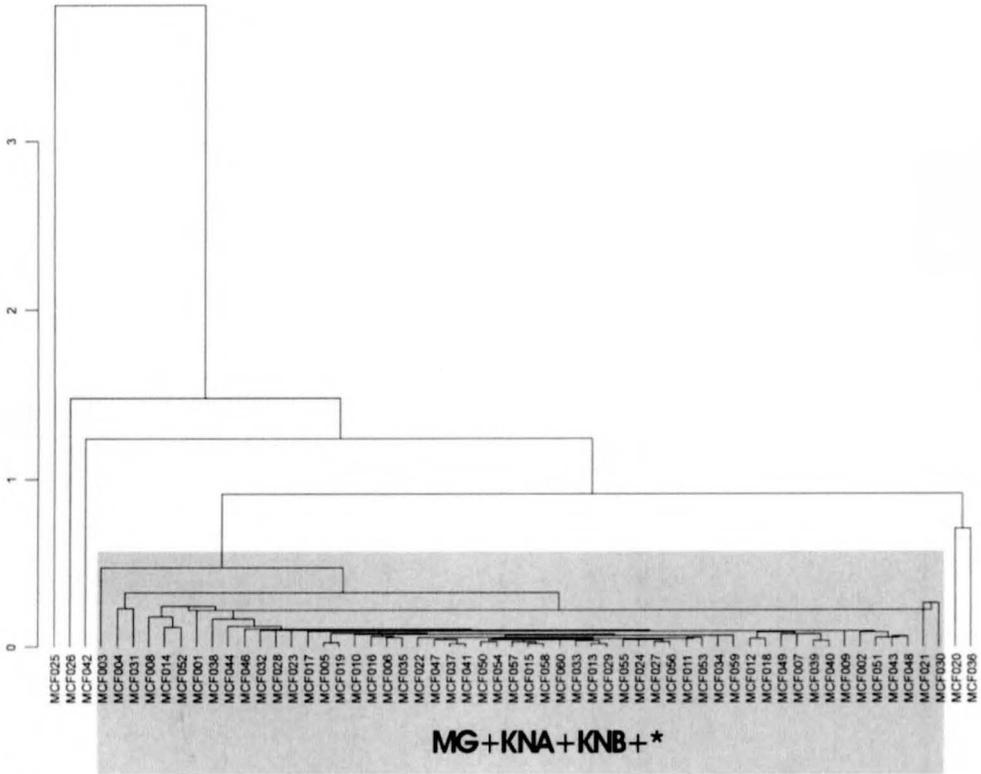


Fig. 6. Dendrograma resultante del análisis de agrupamiento, excluyendo el individuo MCF045, sobre la subcomposición Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO, TiO_2 , MgO, CaO, SiO_2 , Ba, Th, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Cu, Ni y Cr, utilizando el Nb como denominador en la transformación en logaritmos de razones, empleando la distancia euclidiana al cuadrado y el algoritmo aglomerativo del centroide.

menor ($vt = 0,491436$). Empleando los cincuenta y nueve individuos restantes, la repetición del análisis de agrupamiento en las mismas condiciones que en el caso anterior, pero excluyendo de la subcomposición las concentraciones relativas de los elementos posiblemente alterados (Na_2O , K_2O y Rb), muestra un dendrograma diferente (fig. 6). Se observa claramente cómo todos los individuos que antes se encontraban en los grupos KNA y KNB, así como los individuos mal clasificados que se indicaban con un asterisco (fig. 5), forman ahora parte de un único grupo junto a los individuos del grupo MG. Ello refleja que muy probablemente se trata en realidad del mismo material alterado y/o contaminado. Además, el dendrograma refleja la diferencia composicional existente entre los individuos de este gran grupo (MG+KNA+KNB+*) y los individuos que anteriormente ya se indicaron como aislados (MCF025, MCF026, MCF042, MCF020 y MCF036) (fig. 6).

Los resultados obtenidos anteriormente permiten identificar a los individuos englobados en el gran grupo MG+KNA+KNB+* como la producción del taller de Sa Mesquida,

Tabla 2. Media y desviación estándar para los elementos determinados del grupo de referencia del horno de Sa Mesquida (n=54).

	Media	Desviación estándar
Fe ₂ O ₃ (%)	4,54	0,16
Al ₂ O ₃ (%)	16,26	0,47
MnO (%)	0,02	0,003
P ₂ O ₅ (%)	0,23	0,02
TiO ₂ (%)	0,70	0,04
MgO (%)	1,80	0,13
CaO (%)	21,69	1,12
Na ₂ O (%)	0,90 (0,72)*	0,43 (0,12)*
K ₂ O (%)	2,85 (3,11)*	0,61 (0,17)*
SiO ₂ (%)	50,86	0,73
Ba (ppm)	394	51
Rb (ppm)	132 (144)*	27 (13)*
Th (ppm)	14	1
Nb (ppm)	14	1
Zr (ppm)	166	7
Y (ppm)	26	1
Sr (ppm)	423	27
Ce (ppm)	60	7
Ga (ppm)	19	2
V (ppm)	73	6
Zn (ppm)	92	6
Cu (ppm)	18	2
Ni (ppm)	33	2
Cr (ppm)	64	4

* Entre paréntesis, media y desviación estándar calculadas sin los 10 individuos que presentan analcima por DRX (n=44). ppm = partes por millón.

determinándose así su grupo de referencia (tabla 2). Por el contrario, el resto de individuos (MCF020, MCF025, MCF026, MCF036, MCF042 y MCF045) debe ser considerado como ajeno a este centro productor.

La mineralogía

El estudio por Difracción de Rayos X (DXR) nos ha permitido obtener datos sobre la mineralogía de los individuos y estimar su temperatura de cocción equivalente (TCE). Esta estimación se efectúa a partir de la identificación de las fases cristalinas que se forman durante la cocción, como resultado de las reacciones que se producen tras la descomposición de las fases cristalinas primarias existentes inicialmente en la pasta cerámica. Por otra parte, la DRX nos ha permitido igualmente identificar la analcima como fase mineral responsa-

ble de las diferencias en el contenido Na_2O observadas entre los individuos del grupo de referencia de Sa Mesquida.

Tecnológicamente, una de las divisiones básicas que pueden establecerse entre cerámicas es la de si pertenecen al grupo de las cerámicas calcáreas (con un contenido de CaO superior al 5-6 %) o al de las cerámicas poco calcáreas (con un contenido de CaO inferior al 5-6 %). En el caso de las cerámicas analizadas, la mayoría de los individuos corresponden a cerámicas calcáreas, excepto el individuo MCF045, que es poco calcáreo. En las cerámicas calcáreas, este alto contenido en CaO es debido básicamente a la presencia de carbonatos que, durante la cocción, se descomponen facilitando la aparición de calcosilicatos y aluminosilicatos. Además, la descomposición de los carbonatos produce CO_2 en forma de gas, lo que provoca la formación de una microestructura de tipo celular, confiriéndoles unas propiedades físicas particulares (Maniatis *et al.*, 1981; Tite *et al.*, 1982). Las cerámicas producidas en el taller de Sa Mesquida son altamente calcáreas, con un contenido medio de CaO del 21,69 %. El diagrama ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ permite observar, por una parte, cómo la mayoría de los individuos presenta un comportamiento similar en el triángulo de equilibrio termodinámico cuarzo-anortita-wollastonita (fig. 7). Por otra, se constatan también las diferencias de los tres individuos MCF026, MCF025 y MCF045, con contenidos de CaO en orden significativamente decreciente, especialmente para el último de ellos, poco calcáreo, que se sitúa en el triángulo de equilibrio termodinámico cuarzo-anortita-mullita.

Por lo que se refiere a la observación de las fases cristalinas por DRX, las asociaciones que se identifican permiten definir cinco fábricas diferentes en los individuos del grupo de referencia de Sa Mesquida (tabla 3). En primer lugar, la fábrica FA engloba dos individuos

Fig. 7. Localización de los individuos analizados en el diagrama ternario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

qtz = cuarzo
wo = wollastonita
an = anortita
mu = mullita
gh = gehlenita

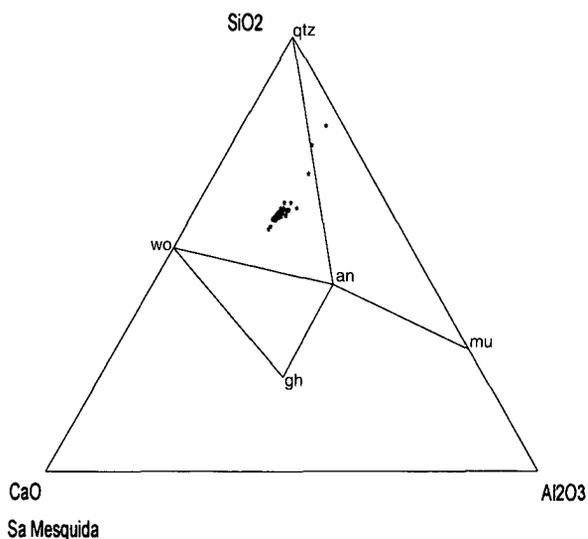


Tabla 3. Fábricas definidas en el grupo de referencia de Sa Mesquida a partir de la asociación de fases cristalinas por DRX, con expresión de la temperatura de cocción equivalente (TCE), de los individuos que engloba y del grupo químico al que corresponden.

Fábricas	TCE	Grupo químico	Individuos
FA	< 800/850 °C	MG	12, 18
FB	850-950 °C	MG (y outlier MCF004)	1, 4, 6, 7, 9, 11, 13, 19, 24, 27, 30, 32, 35, 43, 44, 46, 47, 49, 51, 55, 56, 57, 58
FC	950-1000 °C	MG	2, 5, 15, 16, 17, 23, 28, 29, 31, 33, 37, 39, 40, 41, 48, 50, 53, 54, 60
FD	1000-1050 °C	KNB, KNA (y outlier MCF003)	3, 10, 21, 22, 38, 52, 59
FE	1050-1100 °C	KNA	8, 14, 34

(MCF012 y MCF018) y se caracteriza por la presencia de cuarzo, illita-moscovita (filosilicatos), calcita y feldespato alcalino (figura 8, superior). En segundo lugar, se identifica la fábrica FB, que engloba veintitrés individuos (MCF001, MCF004, MCF006, MCF007, MCF009, MCF011, MCF013, MCF019, MCF024, MCF027, MCF030, MCF032, MCF035, MCF043, MCF044, MCF046, MCF047, MCF049, MCF051, MCF055, MCF056, MCF057 y MCF058). Esta fábrica se distingue por la cristalización de la gehlenita, la plagioclasa y el piroxeno como claras fases de cocción (fig. 8, medio). Por su parte, la fábrica FC incluye diecinueve individuos (MCF002, MCF005, MCF015, MCF016, MCF017, MCF023, MCF028, MCF029, MCF031, MCF033, MCF037, MCF039, MCF040, MCF041, MCF048, MCF050, MCF053, MCF054 y MCF060) que se diferencian de los anteriores básicamente por la ausencia del pico de 10\AA ($8,84^\circ 2\theta$) de illita-moscovita (figura 8, inferior). La fábrica FD engloba siete individuos (MCF03, MCF010, MCF021, MCF022, MCF038, MCF052 y MCF059) y presenta claras diferencias respecto a la fábrica anterior (fig. 9, superior), ya que la illita-moscovita se halla totalmente descompuesta y, además, se observan unos picos mucho más intensos de plagioclasa y de piroxenos. Por último, la fábrica FE incluye sólo tres individuos (MCF008, MCF014 y MCF034). Esta fábrica muestra un desarrollo aún mayor de los picos de plagioclasas y piroxenos, pero lo más destacable es la disminución casi total de los picos de gehlenita y la disminución muy significativa de los picos de cuarzo (fig. 9, inferior).

Los resultados anteriores sugieren que las cinco fábricas responden a cambios en el incremento de la temperatura de cocción, desde la fábrica FA a la fábrica FE. Para su comprobación se realizó un experimento termodifracrométrico con los especímenes preparados del individuo MCF012 en el estado como se recibió, ya que pertenece a la fábrica FA, supuestamente la de una menor temperatura de cocción. En el experimento se tomaron espectros a temperatura ambiente, 700, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 y 1100°C, para comprobar la evolución de las fases cristalinas en función del incremento de temperatura (fig. 10).

Los resultados sostienen la interpretación de una diferencia en la temperatura de cocción en las fábricas identificadas y permiten estimar para cada una de ellas su temperatura de cocción equivalente (TCE), es decir, la temperatura de cocción estimada a partir de

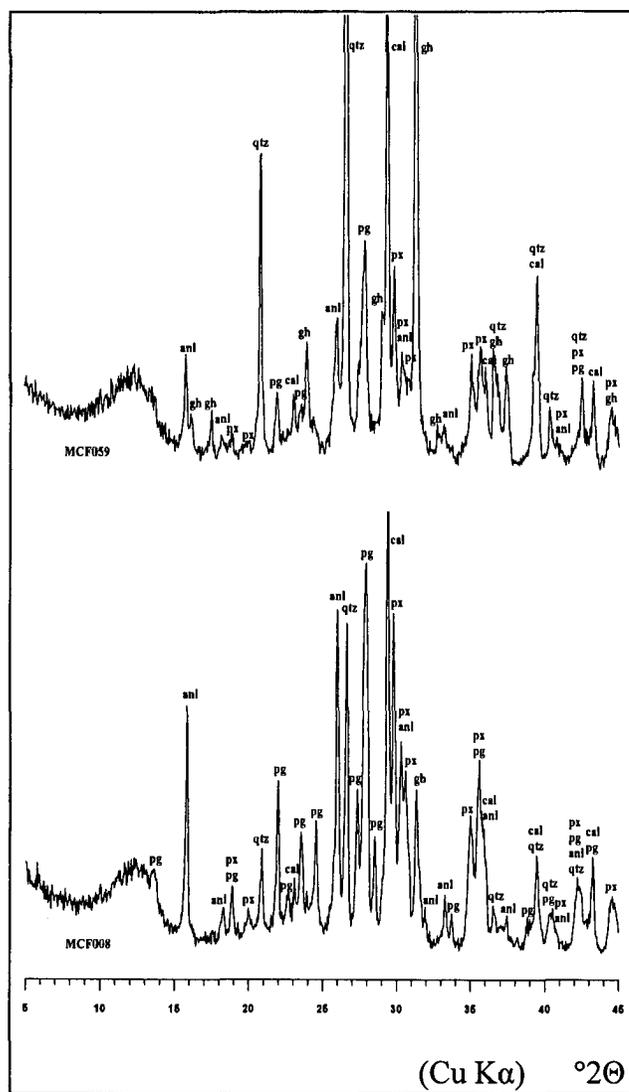
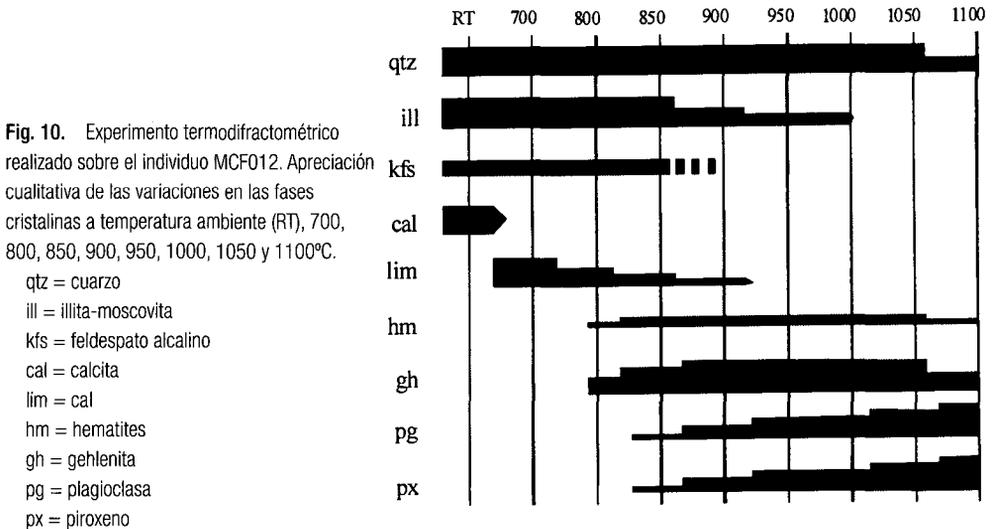


Fig. 9. Superior: difractograma del individuo MCF059, representativo de a fábrica FD. Inferior: difractograma del individuo MCF008, representativo de la fábrica FE.

qtz = cuarzo
 cal = calcita
 gh = gehlenita
 pg = plagioclasa
 px = piroxeno
 anl = analcima

su comparación con los resultados del presente experimento realizado de manera controlada, bajo unas condiciones predeterminadas. En este sentido, la fábrica FA presenta una TCE estimada por debajo de los 800/850 °C, ya que no se observa ninguna fase de cocción. En este tipo de cerámicas, este rango de temperaturas de cocción puede considerarse como de cerámicas cocidas a baja temperatura. Por el contrario, la fábrica FB presenta ya la cristalización de fases de cocción, como la gehlenita, la plagioclasa y el piroxeno, por lo que la TCE estimada se sitúa en el rango de 850-950 °C. Posiblemente, los individuos



MCF001, MCF004, MCF035 y MCF049 de esta fábrica se situarían en la parte baja de este rango, según se infiere del escaso desarrollo que presentan en sus difractogramas estas fases de cocción. A partir de este rango de temperatura, la cristalización y desarrollo de la plagioclasa se solapará con los picos de feldespato alcalino sin permitir observar si esta última fase se descompone o perdura. La fábrica FC, muy similar a la anterior, se distingue básicamente por la desaparición del pico de 10Å (8,84°2θ) de illita-moscovita. Este hecho permite estimar una TCE algo superior a la de la fábrica FB, en el rango de 950-1000 °C. Estas dos fábricas, FB y FC, pueden considerarse, en este tipo de cerámicas, como bien cocidas. Químicamente, las tres fábricas anteriores engloban todos los individuos clasificados en el grupo MG, además del individuo mal clasificado MCF004, mientras que las fábricas siguientes (FD y FE) representan a los individuos clasificados en los grupos KNA y KNB, además del individuo mal clasificado MCF003. De estas dos últimas fábricas, la FD presenta unos cambios mineralógicos, con la descomposición total de la illita-muscovita, que permiten estimar una TCE en el rango de los 1000-1050 °C, rango que puede considerarse aquí como de sobrecocción poco severa. Por su parte, la fábrica FE permite estimar una TCE en torno a los 1050-1100 °C, ya que la gehlenita se encuentra prácticamente descompuesta. Este rango de temperaturas debe considerarse como de sobrecocción severa.

Como se ha observado, las dos últimas fábricas, FD y FE, incluyen los individuos considerados como sobrecocidos. Todos ellos presentan en sus difractogramas, además de las fases cristalinas observadas en el experimento termodifractométrico (fig. 10), la analcima. Esta fase cristalina es una fase secundaria cristalizada durante el período postdeposicional de la cerámica. Su cristalización posiblemente vaya asociada a una alteración de la rica fase vítrea que producen estas cerámicas calcáreas cuando son sobrecocidas. Durante esta alteración, se lixiviaría el potasio y el rubidio y, sobre el material alterado, cristalizaría la anal-

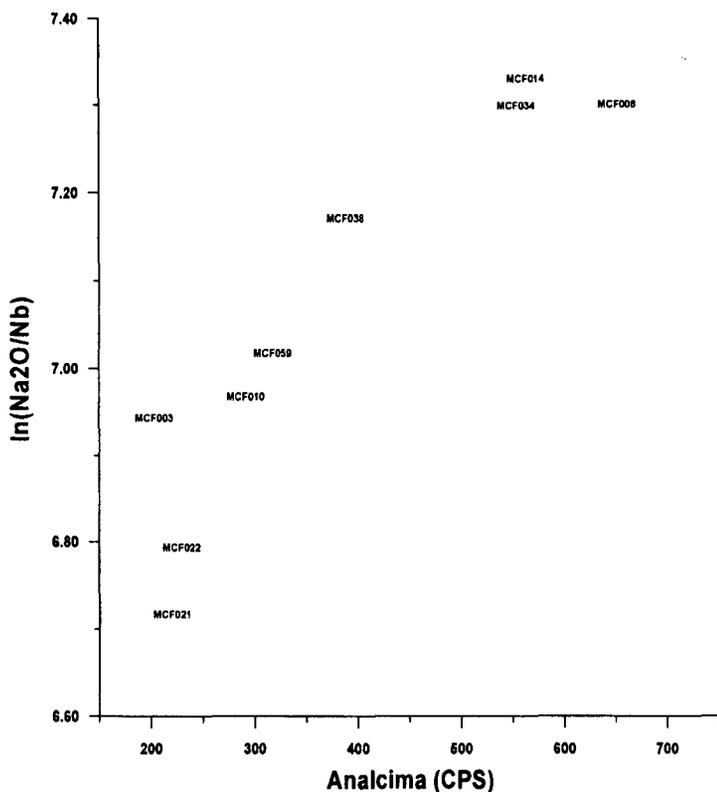


Fig. 11. Gráfico bivalente de analcima, expresada en cuentas por segundo (CPS) semicuantificadas a partir del pico de $5.59\text{\AA} - 15.84^{\circ}2\theta$, en abscisas, y de $\ln(\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb})$ en ordenadas.

cima, fijando el sodio de las aguas circulantes. El efecto final sobre las cerámicas sería la disminución de la concentración de potasio y de rubidio, junto con el incremento del sodio. Este fenómeno se puede observar químicamente con el incremento de Na_2O , con una clara relación directa causal con la presencia de analcima (fig. 11), y la disminución simultánea de K_2O (fig. 12) y de Rb.

Una última observación permite ver cómo en el experimento termodifratométrico se identifica una clara cristalización de hematites, óxido de hierro que cristaliza en condiciones oxidantes. En el presente caso, esta fase se observa, como minoritaria, en las fábricas FB y FC. Su ausencia en la fábrica FA se debe precisamente a la baja TCE estimada. Por el contrario, en el caso de las fábricas FD y FE la cristalización de analcima enmascara la posible existencia de hematites, que no puede ser así observada.

Por su lado, los difractogramas de los individuos químicamente identificados como aislados y no pertenecientes al grupo de referencia de Sa Mesquida son de más difícil interpretación, ya que para ellos no se dispone de un contexto adecuado de conocimiento de las transformaciones de fases. Se puede señalar, sin embargo, que todos los individuos, excepto el individuo MCF045, presentan las fases de cocción típicas de las cerámicas calcáreas (plagioclasa, piroxeno y gehlenita). En el caso de los individuos MCF020 y MCF025

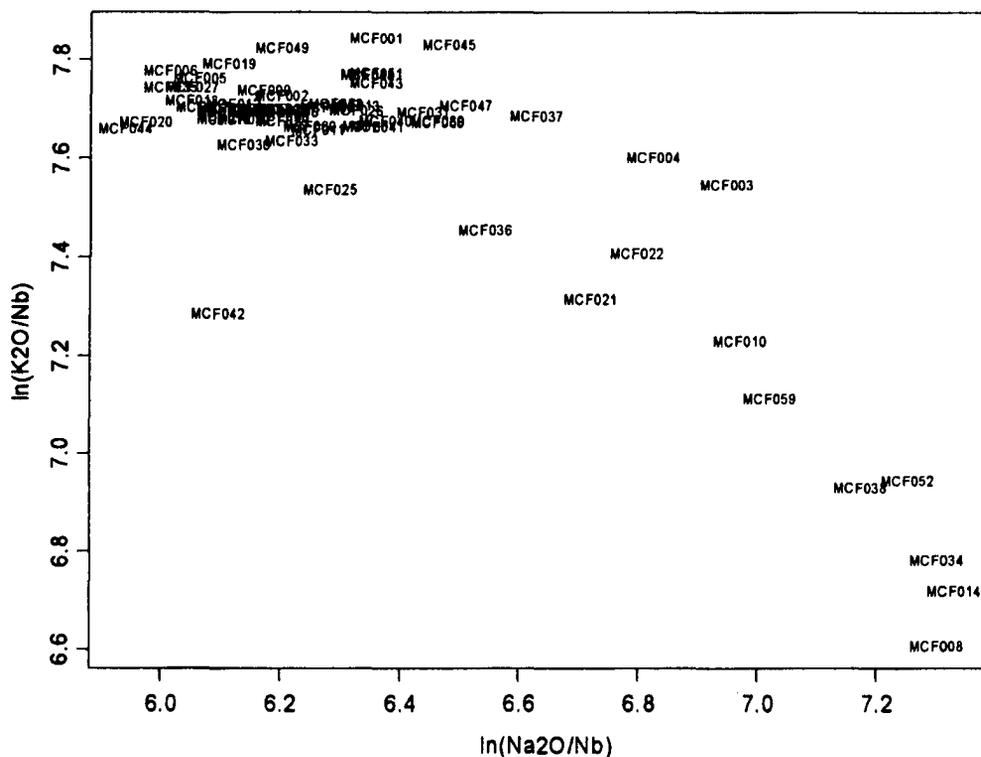


Fig. 12. Gráfico bivariente de ln(Na₂O/Nb), en abscisas, y de ln(K₂O/Nb) en ordenadas.

la presencia de illita-moscovita permite estimar un rango de TCE de 850/900-950 °C. Por el contrario, en los individuos MCF026, MCF036 y MCF042 no se observan picos de esta fase cristalina. Por este motivo y por la presencia en los tres individuos de gehlenita se puede estimar una TCE en un rango superior, entre los 1000-1050/1100 °C. Además, los individuos MCF036 y MCF042 presentan picos poco intensos de analcima, que cabe interpretar también como fase secundaria de alteración que refuerza el carácter de sobrecocciones poco severas de estos individuos. Mención aparte merece el individuo MCF045. En este caso, como ya se indicó, el individuo pertenece al grupo de cerámicas poco calcáreas, hecho que implica una tecnología diferente. En este caso, su difractograma (fig. 13) muestra únicamente la presencia de cuarzo, plagioclasa, calcita y hercinita. Esta última fase es una espinela de Fe²⁺ que se forma, en cerámicas poco calcáreas, en ambientes reductores de alta temperatura, con períodos de reducción de larga duración (Maggetti, 1981; Pradell *et al.*, 1995). Con estas fases cristalinas, cabe estimar su TCE en el rango de 950-1000 °C y cabe considerarla como una sobrecocción.

Finalmente, el estudio petrográfico mediante lámina delgada se ha efectuado sólo sobre algunos individuos seleccionados (MCF001, MCF007, MCF008, MCF012, MCF017,

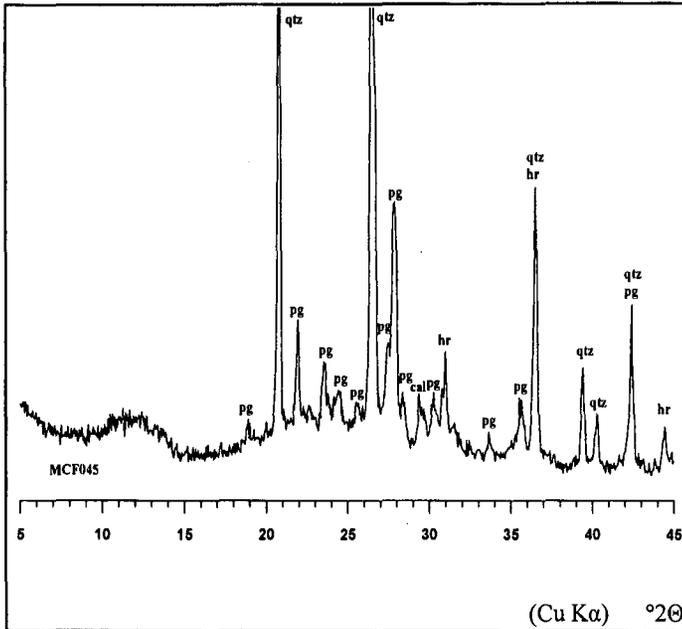


Fig. 13. Difractograma del individuo MCF045.

qtz = cuarzo
 pg = plagioclasa
 cal = calcita
 hr = hercinita

MCF018, MCF022, MCF025 y MCF045). Dentro de los individuos del grupo de referencia de Sa Mesquida, la observación de los individuos MCF012 y MCF018 (fábrica FA) permite obtener una imagen del material cerámico del horno a baja temperatura. Destaca una matriz muy rica en carbonato de calcio, óptimamente activa, de color beige-marrón (NP, NX), con inclusiones relativamente bien distribuidas y con una compactación baja, cuya fracción gruesa es de granulometría relativamente pequeña (inferior a 200 μm). La fracción fina (es decir, la inferior a 100 μm) está compuesta por carbonato de calcio y cuarzo de tendencia subangular y subredondeada, normalmente en torno a los 50 μm , y pequeñas laminillas de filosilicatos, algunos identificados como moscovita. En la fracción gruesa se observa cuarzo monocristalino de tendencia subangular, algunas laminillas de moscovita, nódulos de calcita micrítica (hasta 200 μm), calcita, feldespato alcalino, óxidos, restos de microfósiles y algo de cuarzo policristalino. Todo parece indicar que se ha utilizado para la producción cerámica una materia prima en la fracción limo/arena muy fina, de naturaleza calcárea, sin más tratamiento. La mineralogía del material es claramente compatible con las formaciones sedimentarias del área circundante al yacimiento. No obstante, sería necesaria una prospección de materias primas y un trabajo de experimentación para identificar con precisión el área fuente de las materias primas utilizadas. En lámina delgada, la evolución de temperatura se observa claramente. El individuo MCF001, de la fábrica FB, presenta una matriz todavía óptimamente activa, marrón, y un estado inicial de reacción de los carbonatos. El individuo MCF007, de la FC, presenta una matriz óptimamente inactiva, de color gris (NP), verdosa (NX), donde se observa una reacción

extensiva de los carbonatos y la disminución de las laminillas de filosilicatos. La FD, representada por los individuos MCF017 y MCF022, presenta una matriz ópticamente inactiva, de color gris verdoso (NP, NX), donde todo el carbonato ha reaccionado y donde se observa calcita secundaria. Por una parte, ésta se identifica en forma de lentejones o parches (Cau *et al.*, 2002: 12). Por otra parte, se observa también calcita secundaria originada alrededor de poros dejados por la descomposición de los carbonatos. Este proceso origina áreas decoloradas en torno al poro, así como el crecimiento de calcita micrítica (Cau *et al.*, 2002: 13-14). Finalmente, el individuo MCF008, de la fábrica FE, corresponde al rango más alto de temperatura y presenta una matriz ópticamente inactiva, de color gris-verdoso (NP, NX), sin apenas presencia de laminillas de filosilicatos y donde los carbonatos aparecen totalmente reaccionados (excepto algunos de granulometría algo más gruesa). En él, se observa cómo los procesos de calcitización secundaria se han intensificado con respecto a la categoría anterior, desarrollando en algunos casos poros con cristales de calcita microesparítica, aunque sin llegar a calcita geódica bien desarrollada. La presencia de calcita secundaria se observa claramente por lámina delgada, aunque también se identifican, a altas temperaturas, restos de calcita primaria no totalmente descompuesta. Este hecho debe tenerse presente ya que todos los individuos del grupo de referencia de Sa Mesquida presentan calcita en sus difractogramas, independientemente de la TCE estimada. Sin embargo, el experimento termodifracctométrico (fig. 10) muestra la total descomposición de la calcita primaria ya a 700 °C. Cabe tener en cuenta, no obstante, que este experimento se llevó a cabo con el polvo preparado, con lo cual los grandes nódulos calcáreos habían sido previamente disgregados, facilitando así su total descomposición térmica. Sea cual sea el origen, primario y/o secundario, de la calcita presente en los individuos de Sa Mesquida, no parece sostenerse un aporte alóctono de calcio significativo ligado a la cristalización de esta calcita secundaria, ya que la concentración de CaO que se observa es relativamente constante en todos los individuos (coeficiente de variación de CaO = 5,16 %).

Los individuos MCF025 y MCF045 muestran en lámina delgada claras diferencias con respecto a la cerámica común del taller y entre ellos, corroborando los resultados del análisis químico. El individuo MCF025 presenta una matriz marrón (NP, NX a 40X) muy ligeramente activa con inclusiones mal distribuidas, con una granulometría superior a las cerámicas del taller y una compactación media. En la fracción fina (<100 µm) se observa cuarzo, feldespato alcalino, plagioclasa, moscovita, biotita, calcita y nódulos calcáreos. Se observa también calcita secundaria, reaprovechando poros dejados por la reacción de algunos carbonatos. En la fracción gruesa aparecen cuarzo, feldespato alcalino, moscovita y algo de plagioclasa. Además se han detectado algunos pequeños fragmentos de roca con trazas de metamorfismo, fragmentos de posible microgranito y fragmentos calcáreos parcialmente reaccionados. La presencia de estos fragmentos de roca, que podrían indicar un área fuente en terrenos metamórfico/graníticos, permite señalar un origen fuera de la isla para el individuo MCF025. Por su parte, el individuo MCF045 presenta una matriz gris-negra, ópticamente inactiva, muy alterada por el efecto de la sobrecocción. En la fracción fina se

observa esencialmente cuarzo sin rastros de filosilicatos y algo de calcita secundaria que también se identifica implantada en algunos poros. En la fracción gruesa, muy minoritaria, se observan fragmentos de roca de tipo plutónico, seguramente granitoide, formada por feldespato alcalino, cuarzo y, en algún caso, plagioclasa. No existe, por consiguiente, relación composicional entre estos individuos (MCF025 y MCF045) y las cerámicas comunes del taller, ni entre sí. Además, la presencia de materiales metamórficos y plutónicos permite señalar un origen alóctono, aunque es difícil señalar una zona de origen concreta. Las fuentes más cercanas que pueden proponerse se situarían en áreas de la zona costera catalana.

6. Conclusiones

El análisis químico de sesenta individuos de cerámica común ha permitido el establecimiento del grupo de referencia de la producción de cerámica común de la villa romana de Sa Mesquida. Las diferencias iniciales observadas en los resultados químicos obedecen, como se ha demostrado, a dos fenómenos diferentes. Por una parte, algunos individuos incluidos en el muestreo no pertenecían a la producción del taller. Por otra, las diferencias existentes entre los individuos del grupo MG y los de los grupos KNA y KNB se debían exclusivamente al doble proceso de alteración y contaminación de la fase vítrea, con la consiguiente lixiviación de potasio y rubidio, y la subsiguiente cristalización de analcima, fijando sodio alóctono. Esta alteración y contaminación se produce de manera selectiva sobre los individuos con sobrecocciones poco severas y severas.

El estudio mineralógico por DRX ha permitido, por su parte, establecer que la mayoría de los materiales fueron cocidos en torno a los 950 °C (fábricas FB, 850-950 °C, y FC, 950-1000 °C), en atmósferas preferentemente oxidantes, es decir de cocciones reductoras/oxidantes con postcocciones oxidantes, que resultan espontáneamente del uso de hornos de llama libre. Además, el estudio petrográfico por lámina delgada ha permitido contrastar la compatibilidad geológica del grupo de referencia de Sa Mesquida con el entorno del yacimiento, así como demostrar el origen alóctono de algunos materiales.

En efecto, este último punto merece ser destacado, ya que los resultados han puesto de relieve la existencia de seis individuos foráneos entre los materiales muestreados de las escombreras del taller de Sa Mesquida. Este hecho es sorprendente por sí mismo, ya que representa un porcentaje muy elevado (el 10 %), pero además se agrava porque algunos de los materiales foráneos están sobrecocidos. Habitualmente, los materiales sobrecocidos aparecidos en escombreras de centros productores se identifican como materiales de proveniencia segura, interpretándose como materiales de producción local. Los resultados de Sa Mesquida demuestran que, aunque las circunstancias de los hallazgos hagan altamente probable que sean de producción local, es necesario buscar más elementos que confir-

men que no son materiales de importación. Nada impide que en una escombrera puedan aparecer cerámicas alóctonas, que puedan incluso haber sido sobrecocidas accidentalmente.

Para finalizar, cabe destacar que la caracterización arqueométrica de la cerámica producida en la villa de Sa Mesquida permite por primera vez establecer el grupo de referencia de una producción de cerámica común romana altoimperial en Mallorca. La actividad alfarera, poco documentada hasta la fecha, aparece ahora nítidamente constatada en un asentamiento rural romano que ilustra el proceso de producción y que permite plantear ulteriores trabajos sobre los patrones de distribución y consumo. En este sentido, el establecimiento del grupo de referencia de la producción debe servir como instrumento básico para reconocer la distribución de los productos del horno en el territorio circundante.

Agradecimientos

Agradecemos a Margalida Castells y Cati Mas, del equipo investigador de Sa Mesquida, y a Marisol Madrid y Ramón Álvarez, de la Universitat de Barcelona, la tarea de dibujo de los materiales arqueológicos en diferentes fases. Asimismo, estamos en deuda con la *Direcció Insular de Patrimoni del Consell Insular de Mallorca* por la subvención al proyecto en el que se enmarcan los resultados de este artículo. Las primeras fases de este trabajo forman parte del proyecto *GEOPRO Research Network* financiado por la DGXII de la Comisión Europea, bajo el programa *Training and Mobility of Researchers Network Programme* (Contract number ERBFMRX-CT98-0165). Los análisis de FRX y de DRX se han realizado en los Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Evanthia Tsantini, quiere expresar igualmente que su contribución ha sido posible gracias a una beca del *Pla de Formació d'Investigadors del Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya*.

Short text

Archaeometric characterisation of the coarse ware produced at the roman villa of Sa Mesquida (Majorca)

In the archaeological site of Sa Mesquida, lying on the west coast of the island of Majorca (fig. 1), an early roman kiln (fig. 1, A; fig. 3) and two pottery rubbish dumps (fig. 2) were found indicating the production of coarse wares (fig. 4) on the site (Vallespir *et al.*, 1987; Orfila, 1993; Orfila *et al.*, 1996; Cau, 2003). The site can be dated back to 1st century AD, even if evidences have been found to support a wider chronology from the end of the 1st century BC to the 2nd century AD.

This paper is focused on the results of the archaeometric characterisation using X-Ray fluorescence (Hein *et al.*, 2002), X-Ray diffraction (Buxeda, 1999a) and thin-section analysis (Cau, 2003) conducted on 60 individuals randomly sampled from one of these rubbish dumps.

Chemistry

The raw chemical data have been transformed into logratios following Aitchison's considerations on compositional data (Aitchison, 1986, 1992; Buxeda, 1999a, 1999b). The variation matrix (VM) (table 1) permits the evaluation of the chemical variation and the identification of its origin. It can also lead to the estimation of the monogenic or polygenic nature of the analysed sample (Buxeda, 1999a, 1999b; Buxeda y Kilikoglou, 2003). The expected chemical variability for individuals of the same production, or same reference group, and especially when they belong to the same type of pottery, should be relatively low. In the present data set, chemical variability, with a total variation (vt) of 0.766226, is found too high for a monogenic sample. According to the variation matrix, the main sources of chemical variability are due to Na₂O, Cu,

K₂O, MnO, CaO, Rb, Sr and Ga, with vt/ $\tau_{.1}$ values lower than 0.5. It is also observable that the highest relative variation corresponds to sodium and potassium ($\tau_{\text{Na}_2\text{O},\text{K}_2\text{O}} = 0.381226$), while relative variation of potassium and rubidium is relatively small ($\tau_{\text{Rb},\text{K}_2\text{O}} = 0.011861$). These facts suggest the possible existence of alteration and contamination processes as an explanation for some of the observed chemical variability.

As a part of the statistical data treatment, the dendrogram resulting from the cluster analysis performed with SPlus 2000 (MathSoft, 1999) using the squared Euclidian distance and the centroid agglomerative method on the log-ratio transformed subcomposition Fe₂O₃, Al₂O₃, MnO, TiO₂, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, SiO₂, Ba, Rb, Th, Nb, Zr, Y, Sr, Ce, Ga, V, Zn, Cu, Ni and Cr, with Nb used as divisor, can be seen in figure 5. It shows that the vast majority of individuals are gathered in cluster MG. Additionally, there are two smaller chemical groups KNA and KNB which differentiate from the MG group because of a higher relative content in Na₂O, and a lower in K₂O and Rb. These differences are more pronounced for group KNA. Moreover, there are also two individuals (MCF003 and MCF004) in an outlier position with respect to the MG group, with chemical compositions between MG a KNB groups. Finally, there are 6 individuals (MCF045, MCF025, MCF026, MCF042, MCF020 and MCF036) whose chemical compositions are significantly different from the previous groups, but also among them. These 6 individuals must be considered as loners.

To explore whether the individuals belonging to groups KNA, KNB and MG were just differentiated by two secondary processes of alteration of the glassy phase, followed by crystallization of analcime (Buxeda, 1995; Buxeda and Cau, 1997;

Buxeda and Gurt, 1998; Buxeda, 1999a; Buxeda *et al.*, 2001; Buxeda *et al.*, 2002), cluster analysis was performed again, after removing the extreme individual MCF045, and without using the relative concentrations of Na_2O , K_2O and Rb (figure 6). The dendrogram shows that the MG, KNA and KNB groups, together with the outliers MCF003 and MCF004, form now a single cluster (MG+KNA+KNB+*). This result would further strength the hypothesis that the differences among these groups were due to secondary alteration and contamination processes.

Thus, chemical characterization enables to identify 54 individuals as belonging to a major single cluster (MG+KNA+KNB+*) which corresponds to the reference group of Sa Mesquida kiln site (table 2). The rest of individuals (MCF020, MCF025, MCF026, MCF036, MCF042 and MCF045) are loners that must be considered as imports.

Mineralogy

The X-Ray Diffraction study has enabled the identification of the main crystalline phases and the estimation of the equivalent firing temperatures (EFT). Also, it has enabled the identification of analcime as a secondary phase.

The ceramics produced at the kiln site of Sa Mesquida are highly calcareous with a mean CaO content of 21.69 %. As it can be seen in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ternary diagram (fig. 7) the majority of the individuals correspond to calcareous ceramics (CaO over 5-6 %) (Maniatis *et al.* 1981; Tite *et al.*, 1982), and are placed in the quartz-anorthite-wollastonite thermodynamical equilibrium triangle. Only three individuals, MCF026, MCF025 and MCF045, exhibit a lower CaO, especially individual MCF045 which is low-calcareous and is placed in the quartz-anorthite-mullite thermodynamical equilibrium triangle.

On the basis of the association of crystalline phases, five different fabrics can be identified at

the Sa Mesquida reference group (table 3). First, fabric FA is characterized by the presence of quartz, illite-muscovite, calcite and alkaline-feldspar (fig. 8, upper). The second fabric, FB, shows the presence of some firing phases like gehlenite, plagioclase and pyroxene (fig. 8, middle). The third fabric, FC, is similar to the previous one, but the 10\AA ($8.84\text{ }^\circ 2\theta$) peak of illite-muscovite has collapsed (fig. 8, bottom). In fabric FD illite-muscovite is totally absent and the peaks of the firing phases like plagioclase and pyroxene are much more intense (fig. 9, top). Finally, fabric FE is characterized by the almost total decomposition of gehlenite and the significant decrease of quartz peaks intensity (fig. 9, bottom).

The changes observed among these fabrics suggest that the differences are due to an increasing firing temperature from fabric FA to FE. Therefore, a thermodiffraction experiment has been conducted on individual MCF012 (fabric FA). Spectra have been recorded at room temperature, 700, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 and 1100 °C (fig. 10). Comparison with the previous results enable to estimate the equivalent firing temperature (EFT) for fabric FA as lower than 800/850 °C, because of the absence of clear firing phases. FA fabric can be considered as low-fired. Estimated EFT for fabric FB ranges from 850 to 950 °C, according to the crystallization of firing phases, while for fabric FC it ranges from 950 to 1000 °C, according to the collapse of the 10\AA ($8.84\text{ }^\circ 2\theta$) peak of illite-muscovite. Both fabrics can be considered as well-fired. Finally the individuals in fabrics FD and FE are non-severe overfired (EFT = 1000-1050 °C) and severe overfired (EFT = 1050-1100 °C), respectively, according to the collapse of illite-muscovite and the partial decomposition of gehlenite and quartz. The presence of analcime in the overfired fabrics demonstrates its secondary origin. Its crystallization, responsible for the fixation of sodium from ground-waters (fig. 11), is produced at expenses of the altered glassy phase. Therefore, a clear pattern can be observed between the enrichment of

sodium and the leaching of potassium (fig. 12) and rubidium.

Thin-section analysis on individuals belonging to the Sa Mesquida reference group (MCF001, MCF007, MCF008, MCF012, MCF017, MCF018 and MCF022) reflect the increase of firing temperatures as discussed above. The low fired individuals, MCF012 and MCF018 from fabric FA, are characterised by a brownish optically active, Ca-rich groundmass, with relatively well-sorted inclusion and a low packing. The granulometry of the coarse fraction is relatively fine (less than 200 μm), and it is composed by quartz, muscovite, nodules of micritic calcite, calcite, k-feldspar, oxides, microfossils and polycrystalline quartz. On the other hand, the fine fraction (lower 100 μm) is composed by calcium carbonate and subangular monocrystalline quartz (mean 50 μm) and phyllosilicate flecks including muscovite. All indicates that a silty/very fine sandy, high calcareous, raw material without addition of temper was used. The composition is compatible with the sedimentary geology of the area (ITGE, 1991a, 1991b). The petrographic analysis of the individuals from the rest of the fabrics shows changes related to the firing temperature. These are mainly changes in optical activity of the groundmass, colour, reaction stage of the carbonates and secondary calcite processes (Cau *et al.*, 2002).

Thin-section examination of loners MCF025 and MCF045 have revealed the presence of metamorphic and plutonic lithoclasts that corroborate

a non-local origin. Moreover, this indicates a possible provenance outside Majorca, being the closest possible source areas located on the Catalan coast.

Concluding remarks

The present study has enabled the characterization of the Sa Mesquida reference group, which includes the MG, KNA, and KNB chemical groups, plus the outliers MCF003 and MCF004. The differences among them have been found to be due to the alteration of the glassy phase and the subsequent crystallization of analcime undergone by the overfired individuals during burial.

Six out of sixty individuals, i.e. 10 %, have been identified as non-local. Moreover, some of them have been found to be overfired. Since overfired individuals found in kiln dumps are usually considered as proved local materials, the present results question this assumption. Even if a high probability of local provenance can be estimated for those materials, still complementary evidence is needed.

Finally it is important to stress out that, the archaeometric characterisation of the ceramics produced at the kiln site of Sa Mesquida enables for the first time the establishment of a reference group for Roman pottery production in Majorca, that should be an starting point for a further research on pottery distribution and consumption patterns.

Bibliografía

- AITCHISON, J., 1986, *The Statistical Analysis of Compositional Data*, Chapman and Hall, Londres.
- AITCHISON, J., 1992, On Criteria for Measures of Compositional Difference, *Mathematical Geology* 24, 365-379.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J., 1995, *La caracterització arqueomètrica de la ceràmica de Terra Sigillata Hispanica Avançada de la ciutat romana de Chunia i la seva contrastació amb la Terra Sigillata Hispanica d'un centre productor contemporani, el taller d'Abella*, Col·lecció de Tesis Doctorals Microfitxades 2524, Universitat de Barcelona, Barcelona.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J., 1999a, Alteration and Contamination of Archaeological Ceramics: The Perturbation Problem, *Journal of Archaeological Science* 26, 295-313.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J., 1999b, Problemas en torno a la variación composicional, en J. CAPEL MARTÍNEZ (ed.), *Arqueometría y arqueología*, Monográfica de Arte y Arqueología 47, Universidad de Granada, Granada, 305-322.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J. y CAU ONTIVEROS, M. A., 1997, Caracterización arqueométrica de las ánforas T-8.1.3.1 del taller púnico FE-13 (Eivissa), en J. RAMON TORRES, *FE-13: un taller alfarero de época púnica en Ses Figueretes (Eivissa)*, Treballs del Museu Arqueològic d'Eivissa i Formentera 39, Govern Balear, Conselleria d'Educació, Cultura i Esports, 173-192.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J. y GURT ESPARRAGUERA, J.M., 1998, La caracterització arqueomètrica de les àmfores de Can Peixau (Badalona) i la seva aportació al coneixement de la producció Pascual 1 al territori de Baetulo, en M. COMAS y P. PADRÓS (eds.), *El Vi a l'Antiguitat, Economia, Producció i Comerç al Mediterrani Occidental*, Monografies Badalonines 14, Museu de Badalona, Badalona, 193-217.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J. y KILIKOGLU, V., 2003, Total Variation as a Measure of Variability in Chemical Data Sets, en L. VAN ZELTS (ed.), *Patterns and Process: a Festschrift in honour of Dr. Edward V. Sayre*, Smithsonian Center for Materials Research and Education, Suitland, Maryland, 185-198.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J., KILIKOGLU, V. y DAY, P. M., 2001, Chemical and mineralogical alteration of ceramics from Late Bronze Age kiln at Kommos, Crete: the effect on the formation of a Reference Group, *Archaeometry* 43, 349-371.
- BUXEDA I GARRIGÓS, J., MOMMSEN, H. y TSOLAKIDOU, A., 2002, Alterations of Na, K, Rb concentrations in Mycenaean Pottery and a Proposed explication using X-Ray Diffraction, *Archaeometry* 44, 187-198.
- CAU, M. A., 2003, *Ceràmica tardorromana de cocina de las Islas Baleares: estudio arqueométrico*, BAR, I.S., 1182, Oxford.
- CAU, M. A., DAY, P. M. y MONTANA, G., 2002, Secondary calcite in archaeological ceramics: evaluation of alteration and contamination processes by thin section study, en V. KILIKOGLU, Y. MANIATIS y A. HEIN (ed.), *Modern trends in ancient ceramics*, BAR, I.S. 1011, Oxford, 9-18.
- HEIN, A., TSOLAKIDOU, A., ILIOPOULOS, I., MOMMSEN, H., BUXEDA I GARRIGÓS, J., MONTANA, G. y KILIKOGLU, V., 2002, Standardisation of elemental analytical techniques applied to provenance studies of archaeological ceramics: an inter laboratory calibration study, *Analyst* 127, 542-553.
- ITGE, 1991a, *Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000, hoja 697, 37-27 Andraitx*, Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid.
- ITGE, 1991b, *Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000, hoja 698/723(IV), 38-27/38-28 Palma I. del Toro y Cap de Cala Figuera*, Instituto Tecnológico Geominero de España, Madrid.
- LEMOINE, C., MAILLE, E., POUPET, P., BARRANDON, J. N. y BORDERIE, B., 1981, Étude de quelques altérations de composition chimique des céramiques en milieu marin et terrestre, *Revue d'Archéométrie*, Suppl. S, 349-360.

LLABRÉS, G. e ISASI, R., 1934, *Excavaciones en los terrenos donde estuvo enclavada la ciudad romana de Pollentia (Mallorca, Baleares). Memoria de los trabajos practicados en 1930-31*, Memoria de la Junta Superior del Tesoro Artístico 131, Madrid.

MAGGETTI, M., 1981, Composition of Roman Pottery from Lousonna (Switzerland), en M. J. HUGHES (ed.), *Scientific Studies in Ancient Ceramics*, British Museum Occasional Papers 19, Londres, 33-49.

MANIATIS, Y., SIMOPOULOS, A. y KOSTIKAS, A., 1981, Moessbauer Study of the Effect of Calcium Content on Iron Oxide Transformations in Fired Clays, *Journal of the American Ceramic Society* 64, 263-269.

MATHSOFT, 1999, *S-PLUS 2000. User's Guide*, Data Analysis Products Division, MathSoft, Seattle.

ORFILA, M., 1988, Cerámicas Lucentes y Derivadas de las Sigillatas Paleocristianas procedentes de Sa Mesquida, Santa Ponça, Mallorca, *SFEACAG*, 243-249.

ORFILA, M., 1989, Cerámicas de la primera mitad del siglo v d.C, procedentes de la cisterna de Sa Mesquida (Santa Ponça, Mallorca), en A. MASTINO (ed.), *L'Africa Romana: Atti del VI Convegno*, Pubblicazioni del Dipartimento di Storia dell'Università degli Studi di Sassari 14, Gallizi, cop., Sassari, 513-533.

ORFILA, M., 1993, Construcciones rurales romanas en Mallorca, en *Homenatge al Dr. M. Tarradell*, Estudis Universitaris Catalans XXIX, Curial Edicions, Barcelona, 793-806.

ORFILA, M., CARDELL, J., CAU, M.A., HERNÁNDEZ, M.ª J., MERINO, J., OLIVER, B., PROHENS, A.M.ª y TORRES, F., 1996, Nuevas perspectivas en torno a la Romanización de las Baleares: el mundo rural, *Mayurqa* 23, 9-30.

ORFILA, M. y CAU, M.A., 1994, Las cerámicas finas procedentes de la cisterna de Sa Mesquida, Mallorca, en *III Reunió d'Arqueologia Cristiana*

Hispanica, Maó 1988, Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 257-288.

PICON, M., 1976, Remarques préliminaires sur deux types d'altération de la composition chimique des céramiques au cours du temps, *Figlina* 1, 159-166.

PRADELL, T., MOLERA, J., GARCÍA-VALLÈS, M. y VENDRELL-SAZ, M., 1995, Study and characterization of reduced ceramics, en M. VENDRELL-SAZ, T. PRADELL, J. MOLERA y M. GARCÍA (eds.), *Estudis sobre ceràmica antiga*, Generalitat de Catalunya, Departament de Cultura, Barcelona, 239-245.

SCHMITT, A., 1989, *Méthodes géochimiques, pétrographiques et mineralogiques appliquées à la détermination de l'origine des céramiques archéologiques*, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux III, Burdeos.

SEGEBADE, C. y LUTZ, G.J., 1980, Photon activation analysis of ancient Roman pottery, en E.A. SLATER y J.O. TATE (ed.), *Proceedings of the 16th International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection (Edinburg, 1976)*, National Museum of Antiquities of Scotland, 20-29.

TITE, M. S., MANIATIS, Y., MEEKS, N.D., BIMSON, M., HUGHES, M. J. y LEPPARD, S.C., 1982, Technological Studies of Ancient Ceramics from the Near East, Aegean and Southeast Europe, en T.A. WERTIME y S.F. WERTIME (eds.), *The evolution of the first fire-using industries*, Smithsonian Institution Press, Washington, 61-71.

VALLESPÍR, A., PROHENS, J. M., ORFILA, M. y MERINO, J., 1987, Yacimientos arqueológicos de Santa Ponça (Calvià), *Mayurqa* 21, 1-30.

ZARZALEJOS, M., 2002, *El alfar romano de Villamanta (Madrid)*, Patrimonio Arqueológico de Madrid 5, Departamento de Prehistoria y Arqueología, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.