

**Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia**

**Programa de Doctorat:**

**Ciències de l'Antiguitat (bienni 2003 – 2005)**

**Caracterització Arqueomètrica de la  
Ceràmica Vidrada Decorada de la Baixa  
Edat Mitjana al Renaixement als Centres  
Productors de la Península Ibèrica**

**Javier Garcia Iñáñez**

**Tesi Doctoral dirigida per:**

**Dr. Jaume Buxeda i Garrigós**

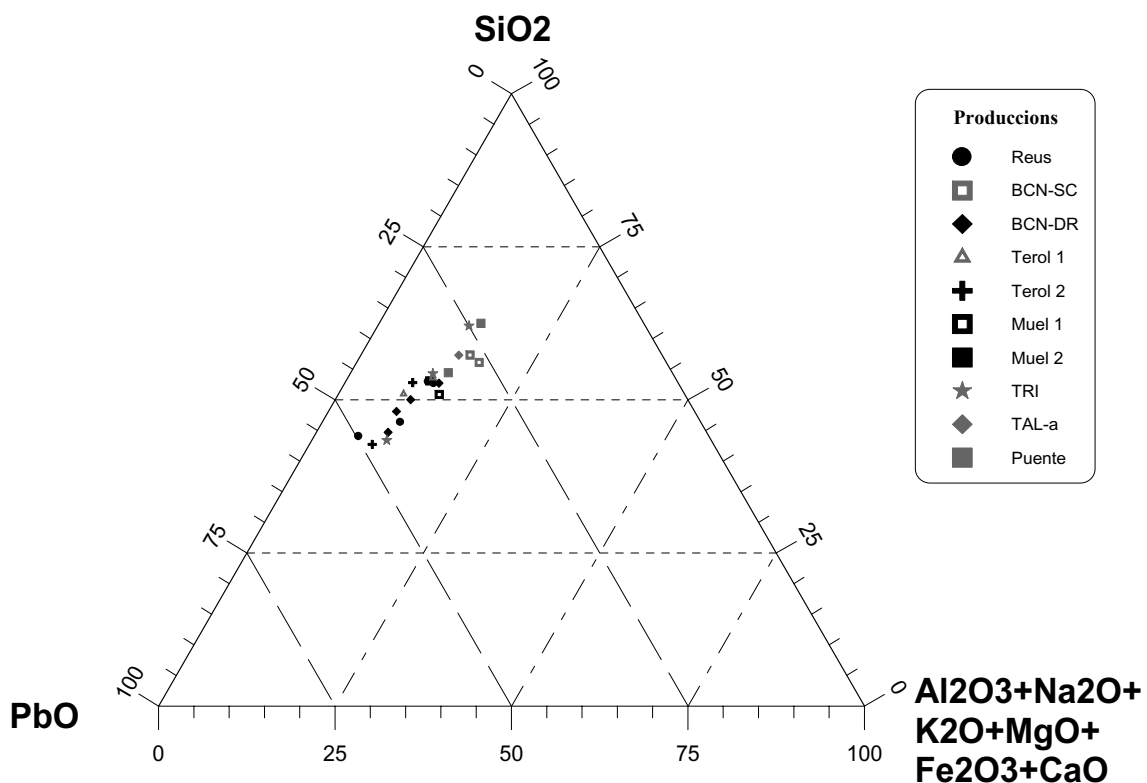
**Professor agregat d'Arqueologia**

## **10 Més enllà de la provinença: la tecnologia transparent**



## 10.1 Introducció

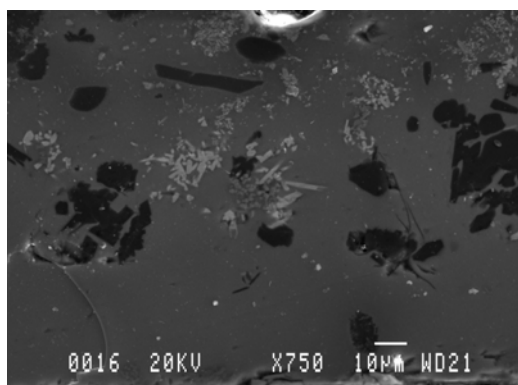
La coberta vidrada de les majòliques és, segurament, el tret distintiu més característic, ja que sense aquesta no podria ésser considerada una majòlica com a tal. Aquesta coberta vidrada està formada bàsicament per silici, a la qual se li afegeix una important part de plom que actua com a flux rebaixant la temperatura de fusió de la mescla. Aquests components sovint porten associat potassi, així com calci i ferro, en petites proporcions, els quals provenen en part de la difusió de la pasta argilosa en el vidrat durant la maduració d'aquest (Figura 134). El vidrat de silici i plom es forma quan, com a conseqüència de les altes temperatures assolides en el forn, entre 750 i 1000°C, la major part dels ingredients del vidrat formen una massa líquida i viscosa, la qual és posteriorment refredada de manera relativament ràpida per formar un vidre transparent.



**Figura 134.** Diagrama ternari representant la composició dels vidrats blancs sense decoració a partir de la composició química normalitzada de 22 individus analitzats per MER. BCN-DR (Barcelona Drassanes); BCN-SC (Barcelona Santa Creu); .TAL-a (Talavera de la Reina); TRI (Sevilla).

Per tal de disposar d'una superfície opaca sobre la qual es poguessin pintar motius decoratius cromàtics, evitant així la interferència del color de la pasta, es va utilitzar la tècnica d'opacifització basada en l'ús de cristalls d'SnO<sub>2</sub>. Aquests cristalls,

sovint identificats com a cassiterites, provenen d'una recristal·lització de l' $\text{SnO}_2$  en la massa de plom i silici, assolint així mides en l'escala dels nanòmetres o micròmetres (Molera *et al.* 1999). Com s'ha comentat anteriorment, el color blanc opac del vidrat d'una majòlica es deu, sobretot, a les propietats òptiques que comporta la presència de petits cristalls d' $\text{SnO}_2$  en el vidrat (Figura 135), els quals provoquen la reflexió, refracció i dispersió de la llum en incidir sobre aquests cristalls dispersos a la matriu vítria, essent el grau d'opacitat directament relacionat amb la reflexió de la llum que incideix sobre aquest material.

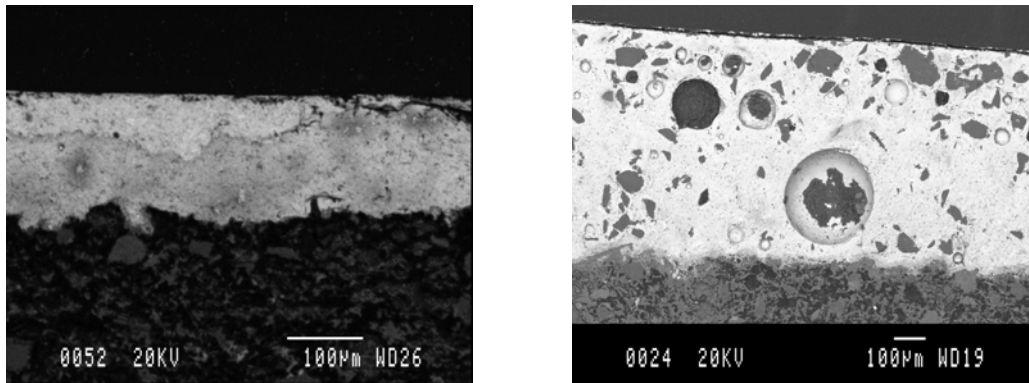


**Figura 135.** Microfotografia realitzada per MER de l'Ic TAL006, en la que es poden apreciar els cristalls d'òxid d'estany (en gris clar) responsables de gran part de l'opacitat blanca del vidrat.

Les matèries primeres emprades per a la creació dels vidrats de les majòliques eren sovint emprats després d'un procés de fritat, tal i com ja s'ha comentat i d'acord amb les fonts històriques, arqueològiques i arqueomètriques (Allan 1973, Piccolpasso 1980, Molera 1997, Molera *et al.* 1997d). La gran majoria de les majòliques estudiades presenten  $\text{SnO}_2$  en els seus vidrats, tot i que en major o menor quantitat. No obstant, els vidrats de les majòliques de la producció de BCN-SC no presenten, sorprenentment, partícules d' $\text{SnO}_2$  visibles ni quantificables per MER.

Malgrat la utilització d' $\text{SnO}_2$  en la major part de les produccions estudiades, l'existència d'altres partícules opacifitzants incloses en el vidrat també ha estat documentada. D'aquesta manera, s'ha determinat l'existència de quarsos i feldspats com a inclusions, el paper dels quals pot ésser relacionat amb l'opacifització de la coberta vidrada. La utilització de quarsos i feldspats, tot i que documentada a la majoria dels casos estudiats, no és igual en tots aquests. Així, per exemple, mentre a Barcelona es dona un ús més intensiu dels feldspats per sobre dels quarsos, a Reus aquesta densitat és

més alta en quarsos. Aquests fets possiblement es troben relacionats amb possibles tradicions diferents de produir vidrats i seran comentats més extensament *a posteriori*. D'igual manera, les diferències existents entre la utilització de les partícules opacifitzants no només es donen entre centres productors diferents, sinó que també en ceràmiques del mateix centre productor, com és el cas, per exemple de Sevilla. En aquest sentit, els vidrats dels dos Ic microfotografiats presenten diferències pel que respecta a les partícules opacifitzants visibles observant-se dues tendències ben diferenciades. D'una banda, l'Ic MJ0177 mostra una densitat de partícules i bombolles immerses en el vidrat amb baixa, gairebé inexistents (Figura 136 esquerra). Contràriament, l'Ic TRI008 (Figura 136 dreta) exhibeix una alta densitat de partícules, la majoria d'elles compostes per  $\text{SiO}_2$ . Igualment, les partícules d'aquest darrer individu presenten una morfologia força angulosa, fet que es podria relacionar amb una molturació prèvia de sorra per tal d'ésser afegida com a agent opacifitzant en el vidrat. Aquestes dues tendències observades en els vidrats de les majòliques sevillanes es corresponen directament amb la quantitat de  $\text{SnO}_2$  present, ja que la MJ0177 presenta gairebé un 9%, mentre la TRI008 té un 5.5%, i menys de 4% la TRI007. Igualment, la quantitat de  $\text{SiO}_2$  quantificat en aquests individus és clarament superior en els Ic TRI007 i TRI008, mentre que la MJ0177 mostra uns continguts de PbO més elevats (veure taula MER Sevilla). En aquest sentit es pot relacionar el gruix del vidrat amb la quantitat d'inclusions i  $\text{SnO}_2$  visibles per MER-ER, ja que coincideix el fet que la peça amb una coberta vítria més prima, d'aproximadament 150  $\mu\text{m}$ , presenti una major quantitat de  $\text{SnO}_2$  i cap inclusió sorrenca, mentre l'Ic amb el vidrat més gruixut mostri una densitat d'inclusions alta i uns continguts de  $\text{SnO}_2$  menor. D'aquesta manera, la vaixela amb un vidrat poc gruixut necessita d'una aportació major en partícules opacifitzants petites, com són els cristalls d' $\text{SnO}_2$ , per tal de cobrir la manca d'inclusions sorrenques, fet que no succeeix amb un vidrat més gruixut.

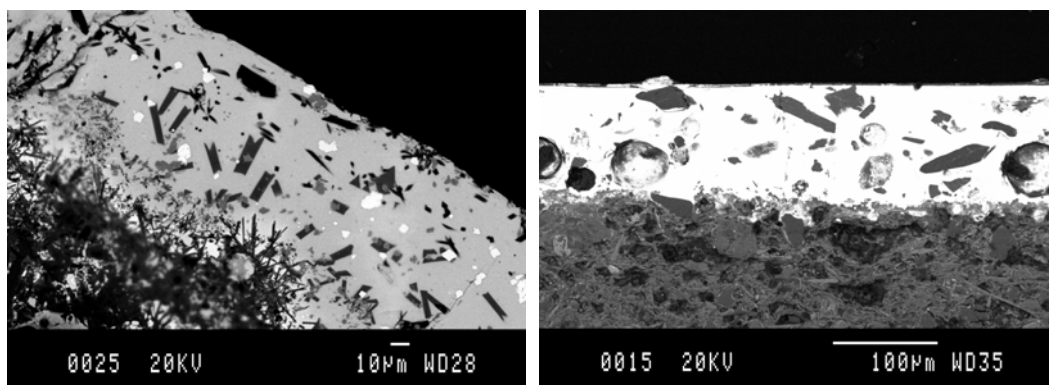


**Figura 136.** Esquerra: Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic MJ0177, en la que es pot apreciar la baixa densitat d'inclusions immersos en el vidrat (part brillant superior). Dreta: Microfotografia general realitzada per MER-ER de l'Ic TRI008, en la que es pot apreciar la gran densitat d'inclusions immersos en el vidrat (part brillant superior)

La utilització de la preparació de la frita en les majòliques estudiades no ha pogut ésser testimoniada mitjançant la MER, tot i que el recurs tecnològic de la utilització de frites es troba comentat en tractats antics de ceràmiques com els d'Abu'l-Qasim (Allan 1973) o Piccolpasso (reedició 1980), a on el plom i l'estany, sovint juntament amb la sílice, són fosos conjuntament per tal de produir una barreja amb els seus òxids. Tot i que la frita ha estat documentada arqueològicament i arqueomètricament en diversos centres productors islàmics i mudèjars, com els de San Nicolás (Múrcia), Dènia o Paterna (Molera 1997, Molera *et al.* 1997b), aquest aspecte no ha estat assolit en els centres productors estudiats. Tot i això, sí que es té constància documental de la seva utilització en diversos centres productors, com són els casos de Terol (Vicente 2002), Barcelona (Ainaud de Lasarte 1941, Cerdà 2001) Reus (Vilaseca 1964) o Sevilla (Sánchez Cortegana 1994).

En el present estudi s'han detectat bàsicament dues opcions tecnològiques per a coure els vidrats amb la peça ceràmica: monococció i bicocció. La monococció consisteix en coure la peça ceràmica, un cop aquesta està en el punt d'assecat anomenat duresa del cuir, juntament amb el preparat del vidrat eixut aplicat sobre aquesta. Això queda reflectit, tot seguint a Molera *et al.* (1997, 1997d) i Tite *et al.* (1998), a través de l'observació per MER del grau de desenvolupament dels cristalls en la interfase matriu-vidrat, fet que indica la interacció entre la pasta ceràmica i el vidrat. Segons això, l'Ic DIA643, de la producció de BCN-DR, mostra una forta interacció entre el vidrat i el cos ceràmic, produint-se així un fort desenvolupament de cristalls en la interfase entre el vidrat i la matriu ceràmica. Aquest procés resulta en una gruixuda àrea de contacte entre el vidrat i la matriu, al voltant de les 80 µm (Figura 137 esquerra). D'una altra

banda, el procés tecnològic de la bicocció consisteix en realitzar el procés de cocció en dues etapes separades. Durant la primera etapa es cou només el cos ceràmic, el qual passarà a anomenar-se bescuitat. Posteriorment, en una segona etapa, es cou la peça ceràmica amb el preparat del vidrat en cru aplicat a sobre. D'aquesta manera, i tal i com s'ha comentat anteriorment, s'eviten complicacions com a conseqüència de diferents raons d'encongiment de la peça i el vidrat durant la cocció a monococció, a més d'evitar reduccions localitzades de la pasta com a conseqüència de que el vidrat impedeix el fàcil escapament dels gasos formats durant la cocció de la pasta ceràmica. D'aquesta manera, es redueixen directament els riscos associats a la formació de bombolles en el vidrat, un dels principals problemes que provoquen el desperfecte d'una majòlica ja acabada. Segons les dades obtingudes a partir de l'estudi per MER d'aquest treball, l'amplia majoria de les majòliques observades semblen haver estat fabricades seguint un procés tecnològic basat en la bicocció, tal i com queda exemplificat a partir de la microfotografia de l'Ic DIA87 de BCN-DR. Aquest fet és observable gràcies a la poca interacció de cristalls visibles a la interfase matriu-vidrat que resulta, conseqüentment, d'un baix desenvolupament de cristalls a la interfase, la qual presenta un gruix al voltant dels 20-30  $\mu\text{m}$  (Figura 137 dreta).

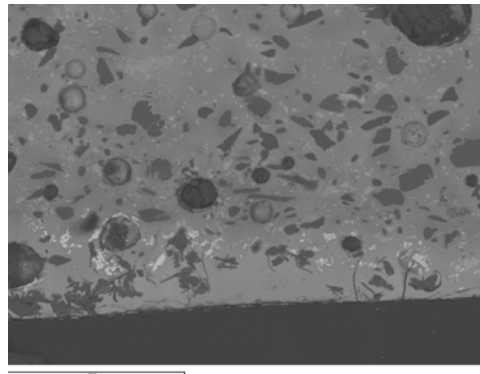


**Figura 137.** Microfotografia realitzada per MER-ES. Esquerra: Ic DIA643 del grup BCN-DR mostrant una gran interacció a la interfase entre vidrat i matriu ceràmica, amb un gran desenvolupament de cristalls. Dreta: Ic DIA87 del grup BCN-DR mostrant una baixa interacció a la interfase amb un desenvolupament de cristalls baix.

En un altre sentit, s'ha observat igualment l'existència de la tècnica de la “*coperta*”, la qual consisteix bàsicament, segons Kingery (1993), en aplicar els pigments que formen la decoració en la part superior del vidrat cru, amb la peça prèviament bescuitada. Posteriorment s'aplicaria una fina capa de vidrat de plom i sílice



sense opacifitzants, la qual actuaria de capa protectora i atorgaria una brillantor i una protecció contra el lliscament dels pigments durant la cocció. D'aquesta manera, les decoracions realitzades amb la tècnica de la “*coperta*” mostrarien unes línies més precises i atractives, sense córrer el perill d'escórrer els pigments durant la cocció. Malauradament, i segons les dades presentades en aquest treball, actualment encara no es pot distingir si es necessita de dues o de tres coccions en el seu procediment. A la Figura 138 es pot apreciar com la decoració, en aquest cas groga, de l'Ic TAL006 es troba ubicada en una capa clarament diferenciada de la resta del vidrat, ja que no mostra cap inclusió responsable de la opacitat del vidrat, fet que permet pensar en l'existència d'una “*coperta*”. Les implicacions qualitatives sobre les diferents opcions tecnològiques seran discutides posteriorment.

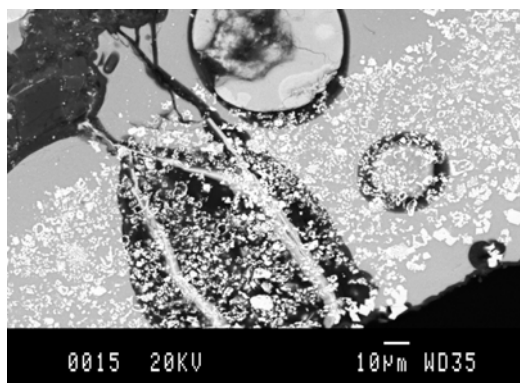


**Figura 138.** Microfotografia realitzada per MER de l'Ic TAL006, en la que es pot apreciar la tècnica de la “*coperta*”, ja que la decoració groga d'antimoni i de plom es troba emplaçada en una capa exterior de vidrat sense inclusions opacitzants.

Contràriament, la necessitat d'una cocció reductora, i probablement a una menor temperatura, impossibilitaria la fabricació de majòlica decorada en reflex metàl·lic en una única cocció. A més, el fet que les majòliques decorades amb daurat suposaven un encariment de la seva producció i, per tant, probablement un preu més elevat de venda, es procuraria assegurar la seva producció i reduir el número de peces amb desperfectes. La decoració de reflex metàl·lic formaria d'aquesta manera, i segons diversos autors (Perez-Arantegui *et al.* 2001, Galli *et al.* 2004), una capa diferenciada molt prima, al voltant de 0.1-2  $\mu\text{m}$ , ubicada a la part més externa del vidrat. Malauradament, aquest extrem no ha pogut ésser determinat amb seguretat en les majòliques analitzades mitjançant la MER-ER. D'altra banda, generalment aquesta decoració es troba basada en òxids de coure amb l'addició, sovint, d'òxid de plata juntament amb ferro o argiles,

tal i com ha estat documentada en les microanàlisis realitzades (Taula 123), fet que concorda amb els estudis realitzats per altres autors (Padeletti i Fermo 2003, Pradell *et al.* 2005, Roqué *et al.* 2006).

D'altra banda, la identificació del cobalt en els microanàlisis de la decoració blava de les majòliques estudiades permet assegurar la utilització d'aquest element com a pigment difós en el vidrat, el qual no és observable visualment mitjançant la MER, tot i que sí quantificable. Mentrestant, el color groc ha estat identificat per MER com a partícules discretes d'antimoniat de plom, conegut a l'antiguitat com a "Groc de Nàpols" (Figura 139). D'altra banda, el color ocre o ataronjat que decora gran part de l'Ic TRI008 presenta novetats pel que respecta a la seva composició química. Aquesta està composta bàsicament per  $Sb_2O_3$  i  $FeO$ , amb uns continguts de 14.2% i 3.3% respectivament. Aquests elements poden fer pensar en una barreja de material emprat per a l'obtenció del groc juntament amb òxid de ferro, emprat en condicions oxidants per a l'obtenció del vermell. D'aquesta combinació s'obtindria, tal i com s'evidencia en aquesta microanàlisi, un color més o menys ataronjat depenent de les quantitats emprades de cada element. Pel que respecta al color verd, aquest es troba format bàsicament per  $CuO$ , mentre que el negre emprat en les decoracions, sovint com a delimitador de motius en les majòliques més modernes, és compost sobretot per  $MnO$ .

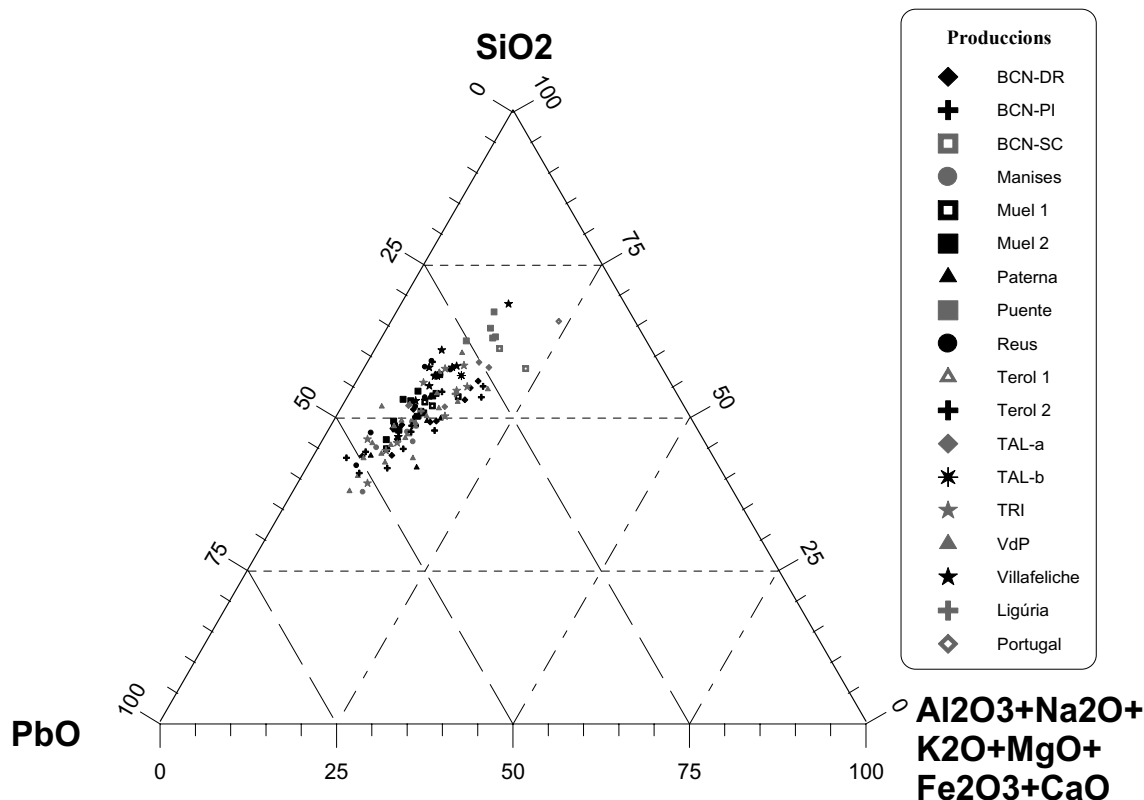


**Figura 139.** Microfotografia realitzada per MER-ES de l'Ic DIA652 del grup BCN-DR mostrant una alta densitat de partícules d'antimoniat de plom disperses en el vidrat. Les línies negres transversals corresponen a una alteració del vidrat.

## **10.2 Caracterització dels vidrats per LA-ICP-MS**

La caracterització química dels vidrats de les ceràmiques majòliques s'ha dut a terme, addicionalment a l'estudi estructural realitzat per MER, a partir de l'anàlisi d'una mostra de 125 individus procedents dels centres productors de Barcelona, Reus, Vilafranca del Penedès, Manises, Paterna, Terol, Muel, Villafeliche, Talavera de la

Reina, Puente del Arzobispo i Sevilla, així com algunes procedents dels centres receptors canaris de la Cueva Pintada i de l'antic convent de San Francisco. Els individus van ésser seleccions segons les seves atribucions decoratives i disponibilitats materials. S'ha pogut apreciar que tots els vidrats presenten continguts elevats en PbO i en SiO<sub>2</sub>, amb petits continguts lleugerament diferents en Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les dades obtingudes de l'anàlisi química per LA-ICP-MS han estat treballades de manera similar que les dades de FRX i AAN, és a dir, transformades en logaritmes de raons emprant el component que introdueix la menor variabilitat al conjunt de les dades com a divisor. Les diferents anàlisis han estat estudiades sobre cada decoració per separat sense tenir en compte els components considerats com els causants de la coloració per a cada decoració per tal d'influir el mínim possible en l'anàlisi estadística. No es tindrà en compte l'element responsable de cada decoració en el seu respectiu anàlisi, ja que aquest pot variar més, que per un factor tecnològic rastrejable a partir de la provinença, degut a un ús més important d'un determinat component en les decoracions, com per exemple el CoO, essent això un factor normalment aleatori. Tot i que la utilització de més o menys pigment podria marcar una tendència d'una producció diferenciada de la resta, també s'ha de tenir en compte les limitacions de la tècnica, la qual implica un petit factor d'aleatorietat en seleccionar la zona d'anàlisi, mentre que per MER es pot visualitzar zones amb major o menor densitat de pigments, especialment en elements més pesants com l'antimoni. Aquest són l'Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pel groc, el CoO pel blau, el CuO pel verd i pel daurat, el MnO pel negre, i el HgO i el Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'aquesta manera, s'obtenen sis matrius de variació diferents calculades per a cada decoració per separat.

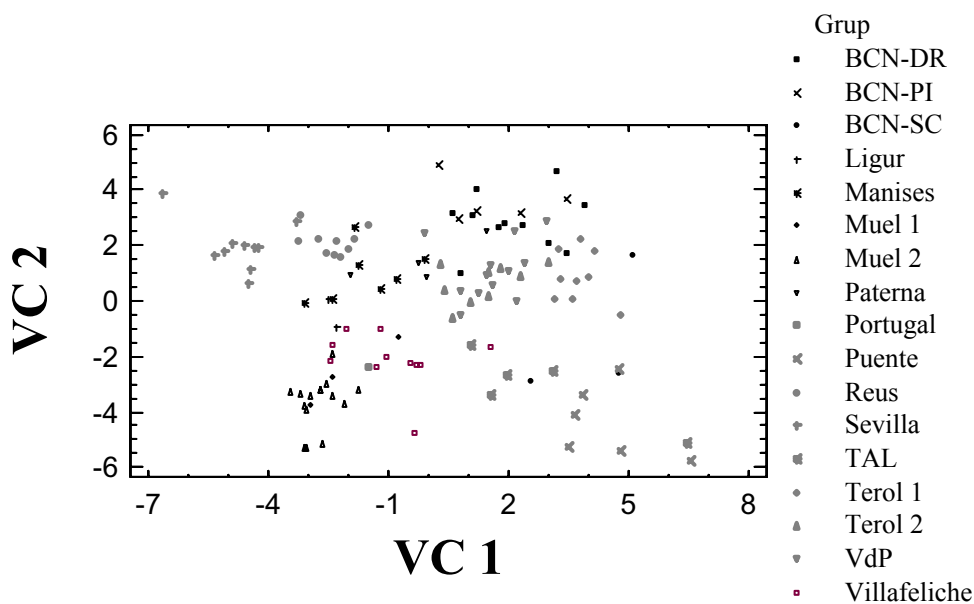


**Figura 140.** Diagrama ternari representant la composició dels vidrats blancs sense decoració a partir de la composició química normalitzada de 124 individus analitzats per LA-ICP-MS. BCN-DR (Barcelona Drassanes); BCN-PI (Barcelona Santa Maria del Pi); BCN-SC( Barcelona Santa Creu); VdP (Vilafraanca del Penedès); TAL (Talavera de la Reina); Puente (Puente del Arzobispo); TRI (Triana, Sevilla).

La matriu de variació generada per a les dades de LA-ICP-MS obtingudes de les anàlisis dels Ic amb fons blanc sobre un conjunt de dades de 123 Ic (Taula 141), sense tenir en compte l'Ic MJ0204 per problemes analítics, mostra una variació total (vt) de 16.8669 (Taula 142) la qual indica un conjunt de dades amb una alta variabilitat (Taula 124X) (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components que es poden considerar com a responsables de bona part d'aquesta variació són  $V_2O_5$ , NiO, ZnO,  $As_2O_3$ , BaO i  $Bi_2O_3$  ( $vt/\tau_i < 0.5$ ). Contràriament, la variable que introdueix la menor variabilitat al conjunt de les dades ( $vt/\tau_i = 0.89$ ) és el  $SiO_2$ , fet pel qual ha estat escollit com a divisor en la consegüent transformació en logaritmes de raons.

En aquest punt no s'ha realitzat un anàlisi d'agrupament a partir d'un dendrograma, sinó que s'ha realitzat un anàlisi discriminant pas a pas (AD) per tal d'avaluar la possibilitat d'agrupament que proporcionen les dades obtingudes dels vidrats. Aquest AD ha estat realitzat a partir de la següent subcomposició:  $Na_2O$ , MgO,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ , CaO,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , NiO, ZnO,  $As_2O_3$ ,  $Rb_2O$ , SrO, CdO, InO,  $SnO_2$ , BaO,  $La_2O_3$ , PbO,  $Bi_2O_3$ ,  $ThO_2$  i  $U_3O_8$ , emprant el  $SiO_2$  com a divisor.

El resultat de l'AD de l'esmalt blanc s'ha de considerar com a satisfactori, ja que determina que són 14 els components considerats com a més discriminants del conjunt de dades, sobre el qual s'ha de tenir en compte que és format per un nombre no gaire elevat de ceràmiques de procedència molt diversa. Així, els components identificats amb major poder discriminant són, per ordre,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{InO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ . Gràcies a l'AD s'ha pogut determinar que el 96.77% dels individus presenten una bona classificació prèvia, corroborant així en certa manera l'estudi de proveniència basat en l'anàlisi de pastes (Figura 141). Els individus que no han estat classificats correctament en els seus grups definits químicament són MJ0012 (Terol 2), MJ0119 (TAL-a), MJ0193 (BCN-DR) i MJ0211 (VdP). Així, també s'ha pogut determinar que la tècnica de LA-ICP-MS ofereix una eina versàtil, econòmica i fiable analíticament per a l'estudi dels vidrats de les majòliques. A més, també s'ha comprovat que l'AD esdevé una bona eina per a la diferenciació dels vidrats de les produccions, amb un estudi químic previ que ho recolzi.



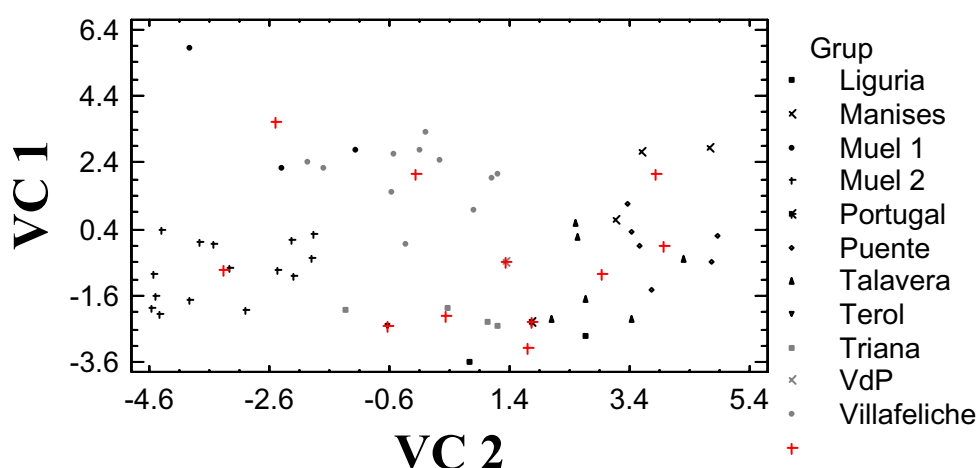
**Figura 141.** Representació gràfica de les variables canòniques (VC) obtingudes a partir de l'anàlisi discriminant pas a pas dels 123 Ic amb decoració blanca.

La matriu de variació generada per a les dades de LA-ICP-MS obtingudes de les anàlisis dels Ic (Taula 143) amb decoració blava sobre un conjunt de dades de 53 Ic procedents de les produccions de BCN-DR, VdP, Manises, Terol 2, Muel 1 i 2, Villafeliche, Talavera de la Reina, Puente del Arzobispo, TRI, Ligúria i Portugal mostra una variació total (vt) de 14.6976 (Taula 144) la qual indica un conjunt de dades amb una alta variabilitat (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components que es poden

considerar com a responsables de bona part d'aquesta variació són  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{U}_3\text{O}_8$ . ( $vt/\tau_i < 0.5$ ). Contràriament, la variable que introdueix la menor variabilitat al conjunt de les dades ( $vt/\tau_i = 0.88$ ) és també el  $\text{SiO}_2$ , fet pel qual ha estat escollit com a divisor en la consegüent transformació en logaritmes de raons.

L'AD ha estat realitzat a partir de la següent subcomposició:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{InO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$  i  $\text{U}_3\text{O}_8$ , emprant el  $\text{SiO}_2$  com a divisor.

Un cop realitzat l'AD, els components identificats amb major poder discriminant són, per ordre,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En aquest anàlisi estadístic s'ha pogut comprovar com el 92.45% dels individus classificats prèviament coincideixen en una mateixa provinença a partir dels seus vidrats (Figura 142).

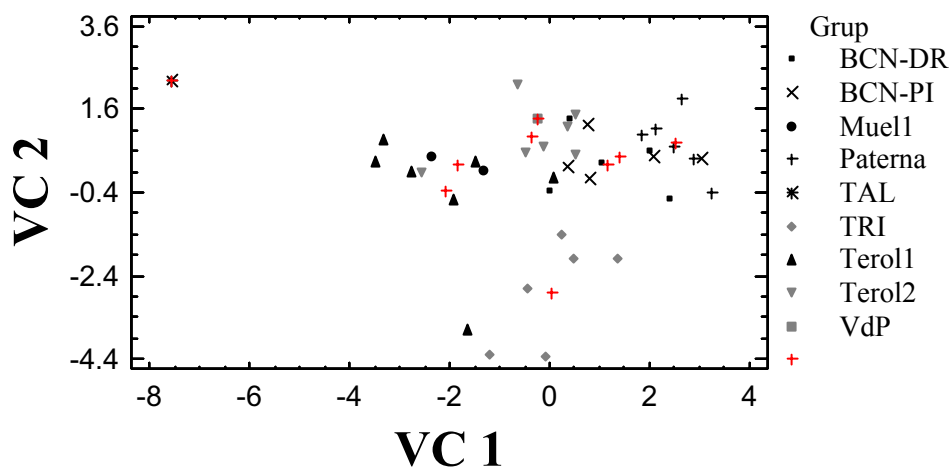


**Figura 142.** Representació gràfica de les variables canòniques (VC) obtingudes a partir de l'anàlisi discriminant pas a pas dels 53 Ic amb decoració blava.

La matriu de variació generada per a les dades de LA-ICP-MS obtingudes de les anàlisis dels Ic amb decoració negra sobre un conjunt de dades de 40 Ic (Taula 145) procedents de les produccions de BCN-DR, VdP, Manises, Terol 2, Muel 1 i 2, Villafeliche, Talavera de la Reina, Puente del Arzobispo, TRI, Ligúria i Portugal mostra una variació total ( $vt$ ) de 22.1019 (Taula 146) la qual indica un conjunt de dades amb una alta variabilitat (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components que presenten una variabilitat més alta són  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{InO}$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $vt/\tau_i < 0.5$ ). Contràriament, la variable que introdueix la menor variabilitat al conjunt de les dades

( $vt/\tau_i=0.84$ ) és també el  $Al_2O_3$ , fet pel qual ha estat escollit com a divisor en la consegüent transformació en logaritmes de raons.

L'AD ha estat realitzat a partir de la següent subcomposició:  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $As_2O_3$ ,  $Rb_2O$ ,  $SrO$ ,  $CdO$ ,  $InO$ ,  $SnO_2$ ,  $BaO$ ,  $La_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $ThO_2$  i  $U_3O_8$ , emprant l' $Al_2O_3$  com a divisor.



**Figura 143.** Representació gràfica de les variables canòniques (VC) obtingudes a partir de l'anàlisi discriminant pas a pas dels 40 Ic amb decoració negra.

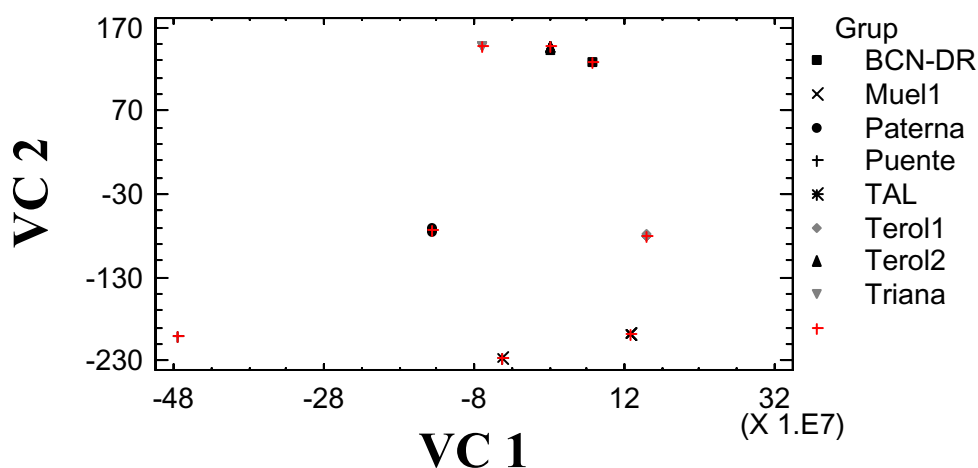
Un cop realitzat l'AD, els components identificats amb major poder discriminant són, per ordre,  $Cr_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $InO$  i  $MgO$ . En aquest anàlisi estadístic s'ha pogut comprovar com només el 67.5% dels individus classificats prèviament coincideixen en una mateixa provinença a partir dels seus vidrats (Figura 143). Aquest podria tenir diverses raons, les quals no poden ésser explorades degut al baix nombre d'individus analitzats.

D'una altra banda, la matriu de variació generada per a les dades de LA-ICP-MS obtingudes de les anàlisis dels Ic amb decoració verda d'un conjunt de dades de 31 anàlisis realitzades sobre 28 Ic (Taula 47) procedents de les produccions de BCN-DR, Terol 1, Terol 2, Paterna, Puente i TRI mostra una variació total ( $vt$ ) de 17.6556 (Taula 127) la qual indica un conjunt de dades amb una alta variabilitat (Taula 148) (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components que presenten una variabilitat més alta són  $Na_2O$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $As_2O_3$ ,  $CdO$ ,  $InO$ ,  $Bi_2O_3$  i  $U_3O_8$  ( $vt/\tau_i < 0.5$ ). Contràriament, la variable que introdueix la menor variabilitat al conjunt de les dades ( $vt/\tau_i = 0.85$ ) és el  $La_2O_3$ , fet pel

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

En aquest cas, l'AD ha estat realitzat a partir de la següent subcomposició:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{InO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$  i  $\text{U}_3\text{O}_8$ , emprant el  $\text{La}_2\text{O}_3$  com a divisor.

Els cinc components identificats amb major poder discriminant són, per ordre,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  i  $\text{K}_2\text{O}$ . En aquest anàlisi estadístic s'ha pogut comprovar com el 93.55% dels individus classificats prèviament coincideixen en una mateixa provinença a partir dels seus vidrats (Figura 144), tot i que s'ha d'ésser conscient del baix número d'individus analitzats per aquesta decoració, fet que implica ésser curosos amb les possibles conclusions que es puguin extreure.



**Figura 144.** Representació gràfica de les variables canòniques (VC) obtingudes a partir de l'anàlisi discriminant pas a pas dels 31 Ic amb decoració verda.

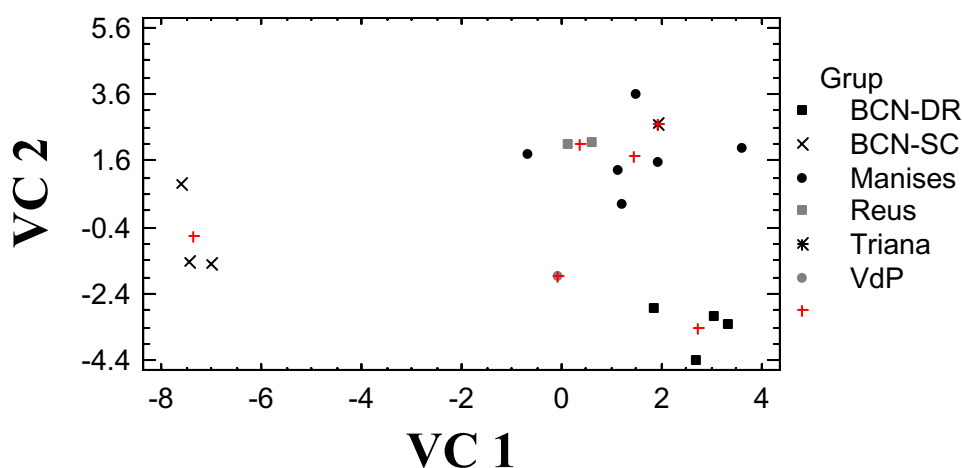
D'una altra banda, la matriu de variació generada per a les dades de LA-ICP-MS obtingudes de les anàlisis dels Ic amb decoració de reflex metàl·lic d'un conjunt de dades de 17 Ic (Taula 149) procedents de les produccions prèviament identificades de BCN-DR, BCN-SC, Reus, VdP, Manises i TRI mostra una variació total (vt) de 20.0244 (Taula 150) la qual indica un conjunt de dades amb una alta variabilitat (Taula 128) (Buxeda i Kilikoglou 2003). Els components que presenten una variabilitat més alta són  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{InO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaO}$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{vt}/\tau_i < 0.5$ ). Contràriament, la variable que introdueix la menor variabilitat al conjunt de les dades



( $v_t/\tau_i=0.85$ ) és el MgO, fet pel qual ha estat escollit com a divisor en la consegüent transformació en logaritmes de raons.

En aquest cas, l'AD ha estat realitzat a partir de la següent subcomposició: Na<sub>2</sub>O, MgO, SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, ZnO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb<sub>2</sub>O, SrO, CdO, InO, SnO<sub>2</sub>, BaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub> i U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, emprant el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a divisor.

Els cinc components identificats amb major poder discriminant són, per ordre, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> i K<sub>2</sub>O. En aquest anàlisi estadístic s'ha pogut comprovar com només el 88.24% dels individus classificats prèviament coincideixen en una mateixa provinença a partir dels seus vidrats (Figura 145). Igual a com succeïa amb el cas de la decoració verda, s'ha d'ésser curosos amb les possibles conclusions que es puguin extreure degut al baix nombre d'individus analitzats.



**Figura 145.** Representació gràfica de les variables canòniques (VC) obtingudes a partir de l'anàlisi discriminant pas a pas dels 17 Ic amb decoració de reflex metàl·lic.

Degut al baix nombre d'individus amb decoració groga analitzats només es presentaran les seves dades composicionals sense realitzar cap tractament estadístic (Taula 151). Aquests individus són només quatre, ja que hi ha dos que presenten tons ataronjats i un melat. Cal apuntar que, tal i com s'ha comentat en l'apartat de la MER, els individus MJ0118 i TRI008 amb tonalitats taronges presenten continguts més elevats de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mentrestant, l'Ic MJ0178 amb decoració melada, presenta els continguts més alts de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre aquests individus, així com gairebé absència d'Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **10.3 Conclusions**

L'estudi per MER sobre una limitada selecció d'individus ha permès determinar les components responsables de les decoracions que mostren les majòliques dels centres productors estudiats. A més, també s'han pogut identificar diferents processos tecnològics, especialment aquells relacionats amb les coccions de les majòliques. Entre aquests, cal comentar que la majoria de les majòliques estudiades han estat produïdes seguint un procés de coccio realitzat en dues etapes diferenciades, tot i que també s'ha documentat un individu fabricat en una única coccio. Igualment, també s'ha identificat al menys un individu que presentava clars indicis d'haver estat fabricat mitjançant la tècnica italiana de la "*coperta*". D'altra banda, la MER també ha permès la identificació de diferents utilitzacions de les partícules opacifitzants, no només pel que fa referència a l' $\text{SnO}_2$ , sinó també als quarços i feldspats.

Igualment, també s'ha pogut determinar que la tècnica de LA-ICP-MS ofereix una eina versàtil, econòmica, precisa i fiable analíticament per a l'estudi dels vidrats de les majòliques. Gràcies a la LA-ICP-MS també s'han pogut estudiar els components responsables de les diferents decoracions cromàtiques que es troben en els vidrats de les majòliques. A més, també s'ha comprovat que l'AD esdevé una bona eina per a la diferenciació dels vidrats de les produccions, amb un estudi de provenença arqueomètric i arqueològic que ho recolzi. La tècnica del LA-ICP-MS esdevé així una mitjà molt útil per als estudis de provenença basats en els vidrats de les majòliques, tot obrint una mica més l'ample espectre dels estudis arqueomètrics.

