

CERAMICAS CON DECORACION A LA ALMAGRA: IDENTIFICACION Y CARACTERIZACION DE LOS TERMINOS ALMAGRA, AGUADA Y ENGOBE. PROCESO DECORATIVO

J. CAPEL, J. LINARES, F. HUERTAS y M. S. NAVARRETE

Dada la importancia que tiene la cerámica con decoración a la almagra como elemento característico del Neolítico andaluz, se ha suscitado en los últimos años un gran interés por conocer la técnica y modo de fabricación de dichas cerámicas. Los estudios que se han realizado hasta el momento son escasos, lo que da lugar a que aún se desconozcan muchos de los aspectos relacionados con este tipo decorativo.

Los primeros estudios analíticos realizados sobre estas cerámicas (1) determinaron, entre otras cuestiones de interés, que la almagra estaba constituida fundamentalmente por dos fases minerales de hierro: hematites y maghemita. La aparición de este último mineral presenta una problemática interesante debido a que es una fase poco frecuente en la naturaleza, por lo que su presencia en las almagras puede ser de singular importancia para comprender la tecnología usada en la elaboración de dicha pintura, ya que la maghemita posee unas condiciones de formación muy particulares.

Desde el punto de vista mineralógico, la maghemita es un óxido de hierro que estructuralmente pertenece al grupo de las espinelas: corresponde a la variedad polimorfa $\gamma Fe_2 O_3$ y en su estructura se pueden observar unas vacantes debido al déficit de iones de hierro existente en ella. Estas características hacen que la maghemita no sea un verdadero óxido férrico sino que contenga también iones ferroso. Por tanto, es un término intermedio entre los hematites que son férricos y la magnetita que es ferroso-férrica (2).

Según la bibliografía existente, la maghemita es una fase metaestable que se transforma en hematites ($\alpha Fe_2 O_3$) por tratamiento a temperaturas que oscilan entre los 200-700°C,

(1) NAVARRETE, M. S. y CAPEL, J.: "Algunas consideraciones sobre la cerámica a la almagra del Neolítico andaluz", *Cuad. Preh. Gr.* 5, 1980, pp. 15-35. CAPEL, J., NAVARRETE, M. S. y REYES, E.: "Aplicación de métodos analíticos al estudio de cerámicas a la almagra", *C.N.A.* XVI (Murcia 1982), 1983, pp. 95-104.

(2) DEER, W. A., HOWIE, R. A. y ZUSSMANN, J.: *Rock forming Minerals*, 5 vols., Logmans, Londres, 1967.

dependiendo de las características de los hematites formados y de la presencia de otras fases minerales u orgánicas. Este proceso no tiene un carácter reversible, aunque sí se puede formar maghemita a partir de hematites; este cambio se produce, también, con la temperatura a partir de los 700°C, siempre que existan algunas cantidades de iones ferroso.

Sin embargo, si tenemos en cuenta lo anteriormente expuesto, en relación con el carácter metaestable de la maghemita y su transformación a hematites, no sería explicable su aparición en las muestras estudiadas cuya temperatura de cocción estimada es superior a 700°C. Pero los estudios efectuados sobre esta fase mineral han puesto igualmente de manifiesto, que existe una posibilidad de que la maghemita sea estable a altas temperaturas (superiores a 700°C); esto sucede cuando se han formado en presencia de materia orgánica. Hay que admitir, por tanto, la existencia en nuestras muestras de alguna forma de materia orgánica o de un ambiente fuertemente reductor. Dadas las características que presentan las menas de mineral de hierro, no parece razonable que en él existieran cantidades importantes de materia orgánica, por lo que debe considerarse que ésta pudo ser añadida.

Conocidas estas premisas, el primer paso en nuestro estudio era intentar saber si la maghemita presente estaba ya en el material utilizado para la fabricación de la almagra o si, por el contrario, se había formado en procesos posteriores durante el tratamiento de los minerales de hierro originales. El hallazgo de trozos de mineral puro de óxido de hierro, en los yacimientos de la Cueva del Agua de Alhama y Cueva de la Carigüela en Píñar, nos iba a permitir conocer esta cuestión.

Otro problema que se plantea es si la decoración a la almagra fue efectuada sobre la pieza ya cocida o sobre la pieza en estado de cuero. Teniendo en cuenta el alto grado de adherencia de la almagra sobre la superficie cerámica, es más lógico pensar, como más posible, la segunda hipótesis; este proceso es, al mismo tiempo, más funcional ya que sólo requiere una única cocción.

Así pues, los aspectos que se van a intentar conocer en el estudio que a continuación realizamos son:

- 1) Determinación de la existencia de maghemita en el mineral de hierro puro.
- 2) En caso de que este primer punto sea negativo, realizar mezclas experimentales de arcilla con mineral de hierro (almagra) y materia orgánica, calentando las mezclas a distintas temperaturas para comprobar si hay neoformación de maghemita, al mismo tiempo que se crea una atmósfera reductora en el horno.
- 3) Conocer si existen algunos condicionantes mineralógicos que permitan diferenciar, al tiempo que definir, los conceptos de almagra, engobe y aguada.
- 4) Estimar la influencia de las proporciones de hematites y maghemita en el color de la almagra.

Establecida la problemática de la cuestión y los objetivos que se persiguen, pasaremos a continuación a describir la metodología seguida y los resultados obtenidos.

1. METODOLOGIA

El estudio de las almagras se ha abordado desde una doble vertiente. Por un lado, se han estudiado las capas de almagra, engobe o aguada existentes en una selección de piezas cerámicas procedentes de varios yacimientos neolíticos —Cueva del Agua, Cueva de los Molinos, Cueva de la Mujer, Sima del Conejo, Cueva de la Carigüela, Cueva del Agua de Prado Negro, Las Majolicas, Cueva de Malalmuerzo, Cueva de las Campanas, La Molaina y poblado de Los Castillejos—. Por otro, se ha intentado reproducir, en el laboratorio, el sistema de manufacturación de las cerámicas a la almagra.

La metodología seguida para el estudio de las muestras arqueológicas, ha consistido en raspar la superficie decorada y el polvo obtenido se ha estudiado por difracción de Rayos-X, según los métodos ya mencionados. Además, se ha realizado el análisis de su contenido en hierro mediante solubilización de la muestra en ácido y posterior determinación colorimétrica mediante O-fenantrolina.

Por lo que respecta al segundo punto, las experiencias de laboratorio se han planteado de tres maneras diferentes:

Serie 1.^a) Preparación de mezclas de arcilla, almagra y carbón en proporciones variables.

Serie 2.^a) Preparación de una mezcla de arcilla, almagra y serrín de madera que se coció a 450°C en un crisol, estando la muestra totalmente rodeada por serrín.

Serie 3.^a) Preparación de una mezcla de arcilla y almagra (sin serrín) que fue cocida en las mismas condiciones establecidas para la serie 2.

Serie 1.^a

Para realizar el estudio de esta serie, se ha seleccionado una arcilla (Ga-11) procedente del muestreo realizado por Barahona (3) que, mineralógicamente, presenta una composición prácticamente igual a la media obtenida para el conjunto de cerámicas neolíticas estudiadas en este trabajo. En el cuadro I se recogen estos valores:

CUADRO I

Muestra	Fil. %	Qz. %	Cal. %	Dol. %	F.K. %	Plg. %
Ga-11	60	24	11	5	—	—
Media Cerám.	61	23	11	—	2	2

Como óxido de hierro se ha utilizado la almagra pura procedente de la Cueva del Agua de Alhama. A esta muestra se la ha identificado con las siglas AT. El carbón utilizado ha sido carbón activo Merck.

(3) BARAHONA, E.: *Arcillas de ladrillería de la Provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*, Universidad de Granada, 1974.

En la tabla 1 se recogen las proporciones de cada uno de estos componentes para las distintas mezclas efectuadas. De cada una de ellas se prepararon ocho probetas, cuyas dimensiones eran 1 x 1 x 0,5 cm., previa humectación, moldeo y secado al aire. Cada una de estas probetas se sometió a cocción, a temperaturas que han oscilado entre 300 a 1.000°C, en horno eléctrico, manteniendo cada temperatura durante un tiempo de dos horas.

Una vez cocidas todas las probetas, se realizó un estudio por Difracción de Rayos-X; en la interpretación del mismo se ha prestado especial atención a las relaciones de los picos a 2.69 y 2.51 Å que corresponde a la máxima intensidad de difracción de éstas, mientras que la 2.51 Å es del 75% de intensidad. Así mismo, el pico a 2.51 Å corresponde también a la reflexión más importante de la maghemita. Este hecho podría enmascarar la identificación de la maghemita en presencia de hematites, pero dado que para los hematites puros la razón de intensidades de los picos 2.69 a 2.51 es del 1.33 (100/75), en los casos en que existen pequeñas cantidades de maghemita esta razón será inferior. Esta disminución en la razón de áreas es la que se ha utilizado como criterio de identificación o existencia de maghemita (4).

TABLA 1
COMPOSICION DE LAS ALMAGRAS EXPERIMENTALES

<i>(Peso en gramos)</i>			<i>(Porcentajes en peso)</i>		
<i>Arcilla</i>	<i>Carbón</i>	<i>Almagra</i>	<i>Arcilla</i>	<i>Carbón</i>	<i>Almagra</i>
8	—	—	100	—	—
8	—	2	80	—	20
8	0,40	2	77	4	19
8	0,80	2	74	7,5	18,5
8	1,20	2	71	11	18
8	1,60	2	69	14	17

Serie 2.^a

Para esta nueva experiencia, se ha fabricado una probeta formada por 8 gr. de arcilla (Ga-11), 2 gr. de almagra y un gramo de serrín de madera. Una vez humectada la muestra, moldeada y secada al aire se colocó en un crisol rodeada de serrín, procediéndose, a continuación, a cocer a 450°C durante dos horas. La subida de temperatura fue gradual, tardándose seis horas en alcanzar el límite establecido.

Una vez cocida la muestra, se cortó transversalmente la probeta en cinco trozos que fueron estudiados por difracción de Rayos-X.

(4) SCHWERTMANN, U. y HEINEMANN, B.: "Über das vorkommen und die Eutstehung von Maghemit in nordwestdeutschen Böden", *Neues Jahrb. Mineral.*, Monatsh, 1959, pp. 174-181.

Serie 3.^a

Las condiciones de este ensayo fueron iguales a las de la serie 2, excepto en que la mezcla de arcilla y almagra no contenía serrín.

De la probeta fabricada se hicieron tres cortes transversales que se estudiaron, al igual que en los casos anteriores, por Difracción de Rayos-X.

2. RESULTADOS Y DISCUSION

a) Estudio de las muestras de origen arqueológico

En la tabla 2 se recoge el análisis mineralógico semicuantitativo, por DRX, de las almagras puras y de las capas de pintura extraídas de las piezas cerámicas. Así mismo, se incluye el contenido en Fe_2O_3 de las muestras determinado por vía química.

Hay que destacar la variabilidad en el contenido en hierro de las capas de pintura, así como su contenido en filosilicatos. Puesto que al raspar esta capa no se ha llegado a afectar

TABLA 2

MINERALOGIA Y CONTENIDO EN HIERRO DE LAS PINTURAS A LA ALMAGRA

Muestra	Filos.	Qz.	Plag.	Calc.	Hemat.	Maghem.	F.K.	Fe_2O_3
AT	14	3	—	6	77	—	—	76,92
A2	49	16	—	6	29	—	—	28,68
A4	47	8	—	6	39	—	—	39,20
A7	63	26	2	—	7	—	2	8,42
B5	73	4	1	1	14	6	1	22,18
C4	54	29	6	—	8	3	—	11,48
D3	67	14	—	9	10	—	—	9,18
DT	8	4	—	28	60	—	—	59,61
E3	18	14	—	41	17	11	—	28,00
F6	56	31	1	3	5	4	—	9,23
Fs/n	52	12	—	4	32	—	—	32,42
G4	73	11	4	1	7	4	—	11,11
G5	48	17	2	7	16	10	—	26,39
G13	44	20	5	16	—	15	—	16,01
G15	49	15	2	1	20	13	—	32,65
G23	53	35	—	—	—	6	6	6,97
G25	44	10	—	13	2	31	—	33,58
H2	14	7	—	74	5	—	—	5,24
I2	61	22	8	—	9	—	—	9,05
K4	45	16	3	10	12	14	—	27,20

AT, A2, A4 y A7: Cueva del Agua (Alhama); B5: Las Majolicas (Alfacar); C4: Prado Negro (Iznalloz); D3 y DT: Cueva de los Molinos (Alhama); E3: Cueva de las Campanas (Gualchos); F6 y Fs/n: Cueva de la Mujer (Alhama); G4, G5, G13, G15, G23 y G25: Cueva de la Carigüela (Piñar); H2: La Molaina (Pinos Puente); I2: Sima del Conejo (Alhama); K4: Cueva de Malalmuerzo (Moclín).

Maghem. = Maghemita.

la superficie cerámica, hay que afirmar que la composición mineralógica encontrada pertenece por completo a la almagra.

Según se desprende de los datos contenidos en esta tabla, las muestras de almagra pura contienen otras fases además de los hematites; sin embargo, en las capas de pintura procedentes de los fragmentos cerámicos, los filosilicatos, por ejemplo, presentan siempre valores más altos. Esto parece indicar que existe una mezcla de arcilla y mineral de hierro.

Otro aspecto, en relación con los datos recogidos en la tabla 2, que interesa destacar es la existencia de maghemita en algunas muestras, aunque nunca aparece en las muestras de óxidos de hierro puros (muestras AT y DT). Por consiguiente, la presencia de maghemita en las pinturas de las cerámicas tienen que estar relacionadas, bien con el proceso de manufacturación de las mismas (incluso de materia orgánica), bien con la existencia de una atmósfera reductora durante el proceso de cocción de la pieza. Pero este aspecto será tratado más adelante.

Para conocer si la mezcla de arcilla y almagra se realizaba con las arcillas existentes en cada uno de los lugares de donde proceden, se ha realizado un recálculo de la mineralogía obtenida para las almagras, excluyendo los contenidos en óxidos de hierro. En la tabla 3 se muestran los resultados de dicho cálculo y se comparan con los valores medios de las cerámicas de cada yacimiento arqueológico. Puede observarse que, en general, el cálculo es bastante aceptable, lo que viene a corroborar que la arcilla utilizada fue la existente en el propio lugar de origen.

TABLA 3
COMPOSICION MINERALOGICA DE LAS ALMAGRAS, RECALCULADAS SIN HIERRO

Localidad: ALHAMA

Muestra	Filos.	Cuarzo	Plag.	Calcio	F.K.
A2	70	22	—	8	—
A4	77	13	—	10	—
A7	68	28	2	—	2
F6	61	34	1	3	—
Fs/n	76	18	—	6	—
I2	67	24	9	—	—
D3	74	16	—	10	—
Valor medio	71	22	2	5	T
Arcilla media cerámicas	70	23	2	4	1

Localidad: PIÑAR (C. de la Carigüela)

Muestra	Filos.	Cuarzo	Plag.	Calcio	F.K.
G4	82	13	4	1	—
G5	65	23	3	9	—
G13	52	23	6	19	—
G15	73	22	3	2	—
G23	57	37	—	—	6
G25	66	15	—	19	—
Valor medio	66	22	3	8	1
Arcilla media cerámicas	62	30	1	6	1

En función de estos resultados es posible calcular, en cada caso, cual fue la proporción de arcilla y almagra pura utilizadas para hacer la pintura decorativa. Para conocer este aspecto, se ha empleado el siguiente método: del análisis mineralógico de cada muestra de pintura, se han descontado los componentes correspondientes a la almagra pura de cada localidad; el resto de las fases minerales presentes deben corresponder a la arcilla empleada; por ejemplo: en la muestra A2, perteneciente a la Cueva del Agua de Alhama, existe un 29% de Fe_2O_3 y puesto que la almagra no es mineral de hierro puro, sino que contiene impurezas, los 29 gr.% de Fe_2O_3 deben ir acompañados de 5 gr. de filosilicatos, 2 gr. de cuarzo y 7 gr. de calcita. Todas estas fases mineralógicas serían las aportadas por la almagra "pura", totalizando 43 gr. Por tanto, a partir de aquí se puede deducir la mezcla que debió ser de 43 gr. de almagra y 57 gr. de arcilla.

Estos cálculos no nos van a llevar a decir, en ningún momento, que las poblaciones productoras de este tipo de cerámica mantuvieran sistemas de peso y medida a la hora de fabricar sus vasijas, pero sí permite hablar de la existencia de una técnica de trabajo bastante precisa y conocedora del objetivo final al cual iba encaminado su trabajo.

Volviendo sobre la discusión de los datos, se observa cómo la composición mineralógica de la arcilla resultante está siempre en perfecto acuerdo con el valor medio de las cerámicas procedentes del mismo asentamiento. Las proporciones deducidas de almagra y arcilla, utilizadas en cada una de las muestras analizadas, se recogen en la tabla 4. Para el resto de los fragmentos no se ha efectuado este cálculo por carecer de muestra de los minerales puros de hierro.

TABLA 4
CALCULO DE LAS MEZCLAS ALMAGRA PURA + ARCILLA
Localidad: ALHAMA

Muestra	Filos.	Qz.	Plag.	F.K.	Calc.	Fe_2O_3		%
A2	5	2	—	—	7	29	← Contrib. Almagra	→ 43
A2	40	13	1	T	2	—	← Contrib. Arcilla	→ 57
A2	45	15	1	1	9	29	← Valor Calculado	→ —
A2	49	16	—	—	6	29	← Valor Observado	→ —
A4	6	2	—	—	10	39	← Contrib. Almagra	→ 57
A4	30	10	1	—	2	—	← Contrib. Arcilla	→ 43
A4	36	12	1	—	12	39	← Valor Calculado	→ —
A4	47	8	—	—	6	39	← Valor Observado	→ —
A7	1	T	—	—	1	7	← Contrib. Almagra	→ 10
A7	63	21	2	1	4	—	← Contrib. Arcilla	→ 90
A7	64	21	2	1	5	7	← Valor Calculado	→ —
A7	63	26	2	2	—	7	← Valor Observado	→ —
F6	1	1	—	—	2	9	← Contrib. Almagra	→ 13
F6	61	20	2	1	3	—	← Contrib. Arcilla	→ 87
F6	62	21	2	1	5	9	← Valor Calculado	→ —
F6	56	31	1	—	3	9	← Valor Observado	→ —

TABLA 4 (Continuación)

Muestra	Filos.	Qz.	Plag.	F.K.	Calc.	Fe ₂ O ₃			%
Fs/n	5	2	—	—	8	32	←	Contrib. Almagra	→ 47
Fs/n	38	12	1	T	2	—	←	Contrib. Arcilla	→ 53
Fs/n	43	14	1	—	10	32	←	Valor Calculado	→ —
Fs/n	52	12	—	—	4	32	←	Valor Observado	→ —
I2	1	1	—	—	2	9	←	Contrib. Almagra	→ 13
I2	61	20	2	1	3	—	←	Contrib. Arcilla	→ 87
I2	62	21	2	1	5	9	←	Valor Calculado	→ —
I2	61	22	8	—	—	9	←	Valor Observado	→ —
D3	2	1	—	—	2	10	←	Contrib. Almagra	→ 15
D3	59	20	2	1	3	—	←	Contrib. Arcilla	→ 85
D3	61	21	2	1	5	10	←	Valor Calculado	→ —
D3	67	14	—	—	9	10	←	Valor Observado	→ —
Localidad: PIÑAR (C. de la Carigüela)									
Muestra	Filos.	Qz.	Plag.	F.K.	Calc.	Fe ₂ O ₃			%
G13	1	T	—	—	2	15	←	Contrib. Almagra	→ 18
G13	44	22	1	1	14	—	←	Contrib. Arcilla	→ 82
G13	45	22	1	1	16	15	←	Valor Calculado	→ —
G13	44	20	5	—	16	15	←	Valor Observado	→ —
G25	2	1	—	—	4	33	←	Contrib. Almagra	→ 40
G25	32	16	1	1	10	—	←	Contrib. Arcilla	→ 60
G25	34	17	1	1	14	33	←	Valor Calculado	→ —
G25	44	10	—	—	13	33	←	Valor Observado	→ —
G4	1	—	—	—	1	11	←	Contrib. Almagra	→ 13
G4	52	25	—	—	5	—	←	Contrib. Arcilla	→ 87
G4	53	25	—	—	6	11	←	Valor Calculado	→ —
G4	73	11	4	—	1	11	←	Valor Observado	→ —
G5	2	—	—	—	3	26	←	Contrib. Almagra	→ 31
G5	46	17	2	—	4	—	←	Contrib. Arcilla	→ 69
G5	48	17	2	—	7	26	←	Valor Calculado	→ —
G5	48	17	2	—	7	26	←	Valor Observado	→ —
G15	2	1	—	—	4	33	←	Contrib. Almagra	→ 40
G15	45	13	2	—	—	—	←	Contrib. Arcilla	→ 60
G15	47	14	2	—	4	33	←	Valor Calculado	→ —
G15	49	15	2	—	1	33	←	Valor Observado	→ —
G23	—	—	—	—	1	6	←	Contrib. Almagra	→ 7
G23	52	35	—	6	—	—	←	Contrib. Arcilla	→ 93
G23	52	35	—	6	1	6	←	Valor Calculado	→ —
G23	53	35	—	6	—	6	←	Valor Observado	→ —

En dicha tabla pueden observarse con claridad dos grupos de mezclas, uno con cantidades en almagra del orden del 40% y otro con valores en torno al 10%. Estas composiciones llevan a pensar en los distintos tipos que existen en las cerámicas a la almagra que permitan diferenciar descriptivamente las almagras estrictamente dichas de los engobes y aguadas. Según los datos obtenidos se podría hablar de que las almagras son aquellas que contengan un 40% de óxido de hierro, con un margen de variación de ± 10 y las aguadas se corresponderían con el 10% de óxido de hierro con una oscilación de ± 3 . Estos datos son aplicables sólo a las muestras aquí estudiadas.

Por todo ello, deben considerarse como pinturas a la almagra "sensu stricto" las muestras núms. 2 y 4 de la Cueva del Agua de Alhama; s/n de la Cueva de la Mujer, núms. 5, 15 y 25 de la Cueva de la Carigüela. Por el contrario, los fragmentos núm. 7 de la Cueva del Agua de Alhama, núm. 6 de la Cueva de la Mujer, núm. 2 de la Cueva del Conejo, núm. 3 de la Cueva de los Molinos y núms. 4, 13 y 23 de la Cueva de la Carigüela, han de considerarse como aguadas.

En general existe una excelente concordancia entre la apreciación visual del tipo de pintura y la determinación, menos subjetiva, de la mineralogía.

A la hora de establecer diferencias entre almagra, aguada y engobe se tienen en cuenta no sólo el color de la pintura sino, también, su espesor y consistencia. Cada una de estas características es función del contenido en hematites, aunque éste no es el único factor condicionante sino que la presencia de maghemita tiende a pardear el color. Junto a ellos la calcita contribuye a aclararlo y la atmósfera del horno contribuirá a ennegrecer o a enrojecer la pintura, dependiendo de que sea reductora u oxidante. Finalmente, y en el caso concreto de las aguadas, puede tener influencia en el color final el color de la superficie de la pieza cerámica.

Dada la cantidad de aspectos que influyen en el color que puede presentar este tipo de cerámicas, se considera necesario profundizar algo más en esta cuestión.

En la figura 1 se ha representado la variación del color, expresado en valores Munsell, frente al porcentaje de maghemita. Puede observarse que, en general, al aumentar el contenido en este mineral los tonos se hacen más pardos-anaranjados. En ocasiones se aprecian desviaciones de este comportamiento debidas a la presencia de calcita, que provoca, como anteriormente se ha comentado, un clareamiento del color o el ennegrecimiento favorecido por la materia orgánica reducida.

En el cuadro II, se resume el comportamiento de las mezclas de almagra y arcilla en relación con la posible atmósfera del horno.

CUADRO II

OXIDANTE		ATMOSFERA DEL HORNO Composición mineralógica	REDUCTOR	
Tipo	Color		Tipo	Color
Almagra	Rojo (hematites)	40% óxido de hierro 60% de arcilla	Engobe	Marrón (hematites + maghemita)
Aguada	Rojo claro (hematites)	10% óxido de hierro 90% de arcilla	Engobe diluido	Ocre claro (maghemita + hematites)

Los engobes son las decoraciones que contienen mayor proporción de maghemita. Por ello, su coloración es más parda y han debido cocerse en ambiente reductor como se demostrará más adelante. Parece, por tanto, que los engobes deben considerarse como piezas defectuosas de algunas hornadas, ya que no parece lógico que se fuera buscando la transformación de un color rojo vivo a uno pardo.

b) Experiencias de laboratorio

Identificadas ya las características que presentan las cerámicas neolíticas con decoración a la almagra, se va a proceder en este apartado a identificar el proceso de manufacturación de este elemento decorativo a partir de ensayos en el laboratorio.

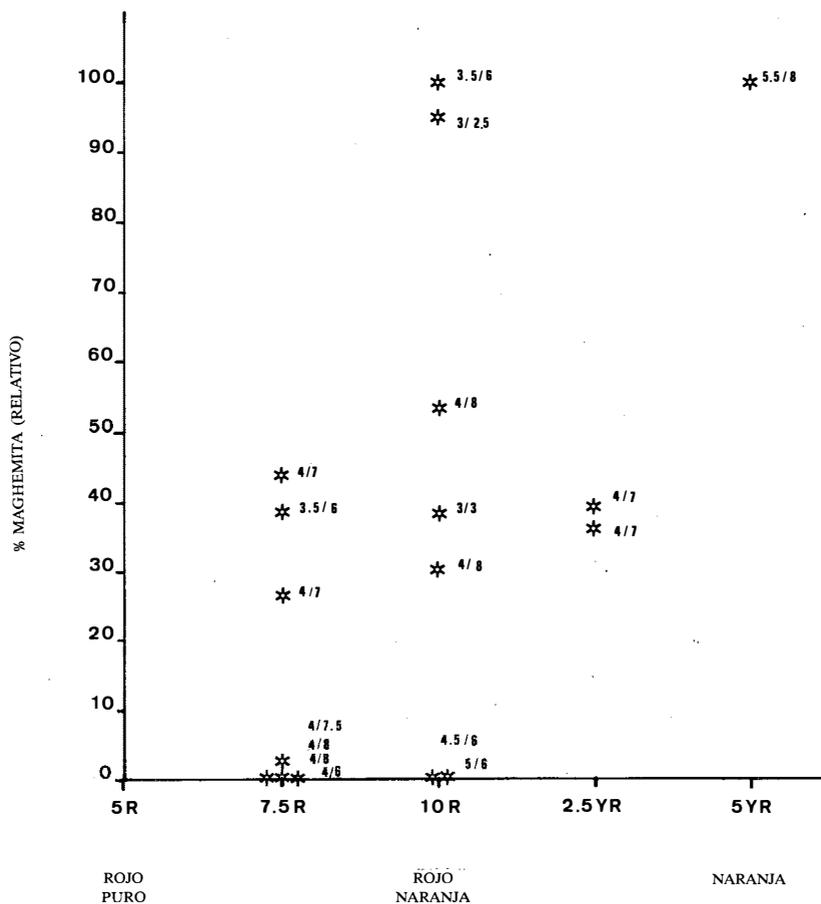


Fig. 1.—Variación de color, expresada en valores Munsell, frente al porcentaje de maghemita.

Serie 1.^a

Del estudio por difracción de Rayos-X de las 40 probetas experimentales se han obtenido los datos que aparecen recogidos en la tabla 7. En ella se muestran las razones entre las áreas de la reflexiones a 2.69 y 2.51 Å que, recordemos, corresponden a los hematites y la 2.51 también a maghemita. Para este conjunto de muestras las razones obtenidas oscilan entre 1.64 y 1.09. Si recordamos que el valor teórico para hematites puros es de 1.33, existen en estas muestras valores superiores e inferiores a él. Este comportamiento puede deberse, en el caso de valores altos, a un efecto del tamaño de partícula y orientación de las mismas; los valores inferiores deben corresponder a la presencia de maghemita.

Si retomamos los datos existentes para óxidos de hierro puros, se comprueba que las muestras procedentes de los yacimientos de Alhama, Cueva del Agua y Cueva de los Molinos, presentan una razón entre áreas de 1.40 y 1.68 respectivamente; ambos valores son superiores al valor teórico aportado por la bibliografía. En otros casos, como son los trozos de mineral de hierro procedentes de la Cueva de la Carigüela, los valores obtenidos son 1.50, 1.46 y 1.40 para las muestras IIIT, VIIT y XIVT. Por consiguiente, no parece existir ninguna duda sobre la inexistencia de maghemita en los óxidos o minerales de hierro originales.

En la figura 2 se han representado los valores de la razón de áreas de los picos 2.69/2.51, en función de la temperatura de cocción de la probeta. En todas ellas la materia orgánica (carbón) es constante. En general, puede observarse que dicha razón disminuye al aumentar la temperatura.

Con objeto de comprobar si este comportamiento es propio de los hematites o sí, por el contrario, es motivado por la presencia de carbón, se ha realizado una experiencia suplementaria calentando los hematites de dos de los trozos de mineral de hierro puro (los pertenecientes a la Cueva del Agua de Alhama y Cueva de los Molinos) en el mismo intervalo de temperaturas. Los resultados se muestran en la figura 3 donde se incluye, también, la curva que corresponde al comportamiento medio de ambas muestras. Como puede observarse, la tendencia de la razón de áreas de las reflexiones 2.69/2.51 es a aumentar en función de la temperatura.

Por consiguiente, los hematites puros, al ser calentados modifican su razón de áreas en sentido positivo con la temperatura. Sin embargo, los hematites de las probetas, en presencia de carbón, tienen un comportamiento completamente inverso. Por tanto, en este último caso deben haberse formado pequeñas cantidades de maghemita, ya que el descenso de la razón de áreas sólo puede ser achacable a este motivo, y se puede, por tanto, calcular a partir de esa disminución en la razón de áreas, el porcentaje de maghemita neoformado. El resultado de este cálculo se muestra en la tabla 5. Las cantidades de maghemita detectadas oscilan entre el 0.4 y 2.4%.

De esta manera se confirma que la maghemita, detectada en algunas de las piezas con decoración a la almagra, puede proceder de la forma en que se ha preparado la pintura. Es decir, añadiéndoles materia orgánica, y no que existiera en el óxido de hierro original.

Si se observa la tabla 5, se puede ver que la maghemita aparece en dos márgenes de temperatura bien definidos, uno de 400-500°C y otro de 700-1000°C. La temperatura de 600°C parece ser la división entre ambos grupos, dando la impresión de que la maghemita for-

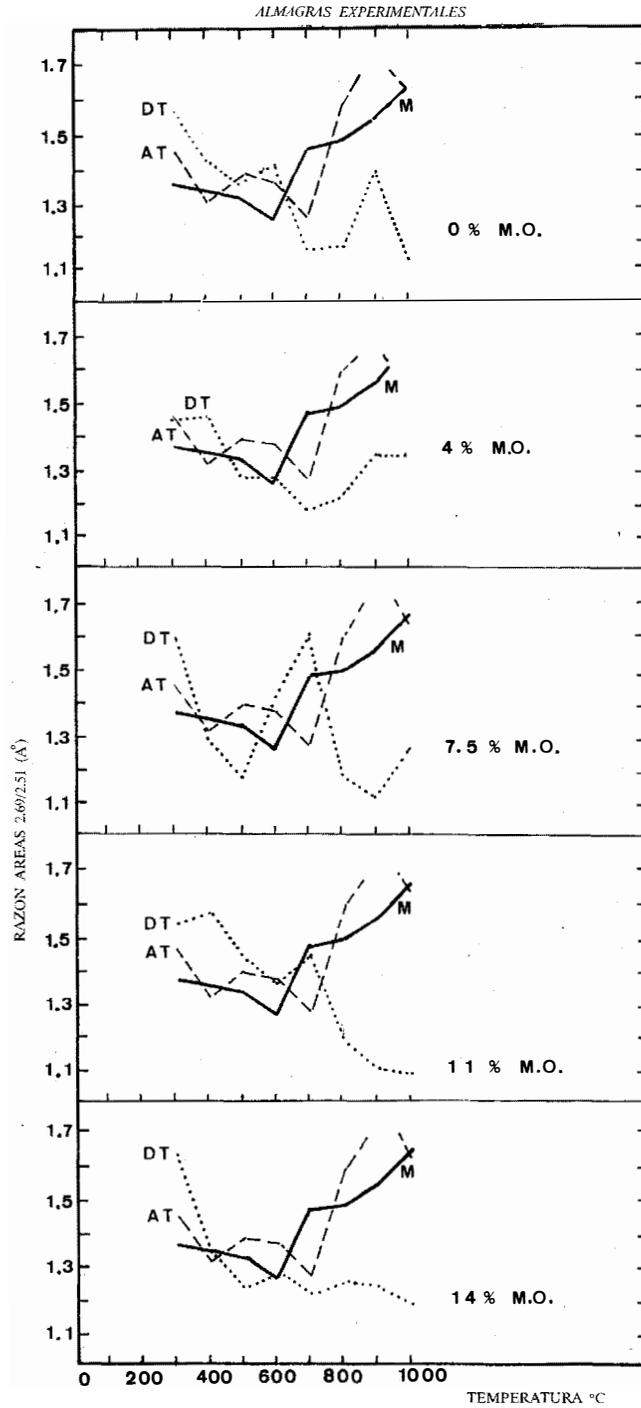


Fig. 2.—Valores de la razón de áreas de los picos 2.69-2.51, en función de la temperatura de cocción de la probeta.

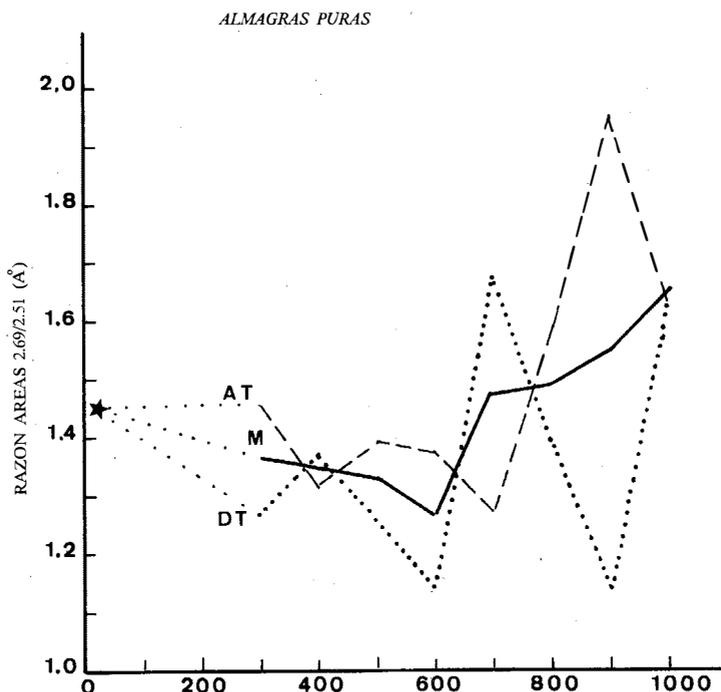


Fig. 3.—Valores de la razón de áreas de los picos 2.69-2.51 sobre dos trozos de mineral de hierro.

mada a más baja temperatura se destruye en la barrera de los 600°C, y luego, a partir de los 700°C, vuelve a aparecer.

En los trabajos realizados hasta el momento en relación con los óxidos de hierro existen muy pocos datos sobre el efecto del calor sobre los hematites. Deer, Howie y Zussmann (5), indican, no obstante, que al calentar los hematites se produce un cambio estructural en torno a los 500°C con una emigración de cationes a posiciones tetraédricas. A 700°C, o un poco antes, puede haber una neoformación de maghemita si existen iones ferroso o materia orgánica. El límite máximo de pervivencia de la maghemita de alta temperatura está por encima de los 900°C.

Parecen, por tanto, existir dos formas de neoformación de maghemita: una de alta temperatura, ya descrita, y otra de más baja temperatura. Van der Marel (6) y Schwertmann y Heinemann (7) fueron capaces de formar maghemita a partir de diversos óxidos de hierro

(5) DEER, W. A., HOWIE, R. A. y ZUSSMANN, J.: *Rock forming...*, *op. cit.*, nota 2.

(6) VAN DER MAREL, K. W.: "Gamma ferric oxide in sediments", *J. Sediment. Petrol.* 21, 1951, pp. 12-21.

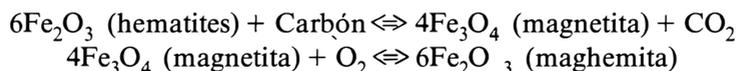
(7) SCHWERTMANN, U. y HEINEMANN, B.: "Über das vorkommenn...", *op. cit.*, nota 4.

TABLA 5
CONTENIDO DE MAGHEMITA EN LAS ALMAGRAS EXPERIMENTALES

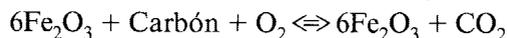
<i>Muestra</i>	<i>Area 2.70/2.52</i>	<i>% Maghemita Relativa</i>	<i>% Maghemita Absoluta</i>
302	1.58	—	—
303	1.45	—	—
304	1.60	—	—
305	1.54	—	—
306	1.64	—	—
402	1.44	—	—
403	1.46	—	—
404	1.29	—	—
405	1.57	—	—
406	1.35	—	—
502	1.37	—	—
503	1.28	2.5	0.37
504	1.18	9.3	1.32
505	1.44	—	—
506	1.24	5.5	0.72
602	1.42	—	—
603	1.28	2.5	0.37
604	1.42	—	—
605	1.36	—	—
606	1.28	2.5	0.33
702	1.16	11.0	1.69
703	1.18	9.3	1.36
704	1.60	—	—
705	1.45	—	—
706	1.22	7.0	0.92
802	1.17	10.0	1.54
803	1.22	7.0	1.02
804	1.18	9.3	1.32
805	1.19	9.0	1.25
806	1.25	5.0	0.65
902	1.40	—	—
903	1.34	—	—
904	1.12	14.0	1.99
905	1.11	15.0	2.08
906	1.24	5.5	0.72
1002	1.13	13.2	2.03
1003	1.34	—	—
1004	1.26	4.3	0.61
1005	1.09	16.5	2.29
1006	1.19	9.0	1.18

por transformación térmica, en presencia de materia orgánica, a temperaturas de combustión de la misma (300-500°C).

Las reacciones que han podido tener lugar, durante la cocción de las mezclas arcilla-almagra-carbón, han debido ser las siguientes:



Estas reacciones se producen en los márgenes de temperatura propios de la combustión del carbón, entre 400° y 500°C. Como resultado de ellas, y al ser inestable la magnetita, la reacción total será:

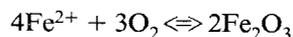


Realmente, la maghemita no es sólo una variedad cristalográfica polimorfa de los hematites, sino que también existen diferencias cristalquímicas entre ellas. Así, Deer, Howie y Zussmann (8) recogen análisis químicos de maghemita en los que existen siempre pequeñas cantidades de ion ferroso, de tal forma que se considera a la maghemita como un intermedio entre la forma reducida: magnetita y la oxidada: hematites.

A 600°C, las oxidaciones del pequeño contenido en ion ferroso pueden ser suficientes como para provocar la destrucción de la maghemita, neoformada en bajas concentraciones, por acción del carbón. Ahora bien, en determinadas condiciones de ambiente reductor la maghemita puede ser estable a más alta temperatura (9).

Por lo que respecta a los filosilicatos, fase mineral que está presente en la almagras de manera importante, van a verse afectados, al igual que los óxidos de hierro, por la temperatura. A los 650°C se produce la deshidroxilación de la mayor parte de los filosilicatos comenzando, a partir de este momento, a destruirse las estructuras silicatadas; esta destrucción es tanto más rápida cuanto menor sea su tamaño de partícula. En el caso de las cerámicas neolíticas, una buena parte de los filosilicatos se encuentran en forma de agregados cristalinos e incluso constituyendo trozos de rocas metamórficas (micasquistos). En estos casos la total destrucción de los filosilicatos puede presentarse a mayores temperaturas, tal y como queda demostrado por Barahona (10); este autor encuentra que las micas metamórficas de la provincia de Granada son todavía detectables, por Difracción de Rayos-X, a temperaturas del orden de los 1000°C.

Esta pervivencia de los filosilicatos a temperaturas elevadas, junto con la propiedad de contener parte del hierro existente en su capas octaédricas en forma reducida, posibilita la formación de maghemita a altas temperaturas a partir de los hematites neoformados, que contienen parte de iones ferroso, producto de la destrucción de las redes silicatadas después de la deshidroxilación. La reacción posible sería:



Una parte de este óxido de hierro puede ser maghemita y el resto hematites. Parece, por tanto, evidente que mientras exista destrucción de filosilicatos puede haber neoformación de

(8) DEER, W. A., HOWIE, R. A. y ZUSSMANN, J.: *Rock forming...*, op. cit., nota 2.

(9) DIXON, J. B. y WEED, S. B.: "Minerals in soil environments", *Soil Science Society of America, Wisconsin*, 1977.

(10) BARAHONA, E.: *Arcillas de ladrillería...*, op. cit., nota 3.

maghemita. La presencia de materia orgánica no es posible en esta etapa puesto que a estas temperaturas se ha producido ya la combustión total de la misma. Por esta razón, y como se observa en la tabla 5, hay neoformación de maghemita a altas temperaturas, incluso cuando no existía, inicialmente, en la mezcla nada de carbón.

Finalmente, considerando todo lo anteriormente discutido, se puede concluir, a partir de esta serie de experiencias, que la inclusión de carbón en la pasta cerámica produce maghemita a temperaturas entre 400° y 500°C. Así mismo, a partir de 700°C se puede neoformar también maghemita a expensas del hierro existente en las redes silicatadas de los filosilicatos.

Concluida esta primera serie de experiencias, se consideró que quizás el carbón utilizado no era la materia orgánica más idónea para la formación de maghemita, ya que al ser carbono puro se quema a más alta temperatura que la propia materia orgánica, al tiempo que tiene un poder de reducción menor, al carecer de elementos reductores importantes como son el nitrógeno, hidrógeno, azufre, etc., propios de la materia orgánica. Por ello, se estimó necesario efectuar una segunda serie de experiencias utilizando serrín de madera, que al estar constituido por derivados de la lignina puede semejarse más, en sus contenidos, al posible material utilizado por las gentes neolíticas, que debería ser paja o cualquier resto de madera, arbustos, etc.

Serie 2.^a

El hecho de necesitar un ambiente completamente reductor para que se pueda formar maghemita, ha motivado el que se incluya serrín, no sólo en la masa cerámica, sino también en el recipiente donde ésta iba a ser colocada para su cocción, con objeto de que estuviera totalmente recubierta. La temperatura utilizada ha sido de 450°C, por ser el punto en que la materia orgánica se destruye, tal y como se ha puesto de manifiesto en numerosas ocasiones a lo largo de este trabajo. La probeta cocida se cortó en cinco trozos, que se numeraron del 1 al 5, correspondiéndose con la zona inferior y superior respectivamente. Las tonalidades que presentan estos trozos van desde marrón oscuro, en la pieza núm. 1, hasta el rojo pardo en la núm. 5.

Los resultados del estudio mineralógico se muestran en la tabla 6. Si se comparan estos datos con los obtenidos para la serie 1.^a, se aprecia una mejora sustancial. En las experien-

TABLA 6
CONTENIDO EN HEMATITES Y MAGHEMITA DE LA SERIE EXPERIMENTAL NUM. 2

Muestra	Razón de áreas 2.69/2.51	% Relativo		% Absoluto		Color
		% Hemat	% Maghem.	% Hemat.	% Maghem.	
5	0.83	31	69	4.8	10.6	Rojo Pardo
4	0.90	27	73	4.2	11.2	Marrón Rojizo
3	0.64	45	55	6.9	8.5	Marrón
2	0.60	48	52	7.4	8.0	Marrón
1	0.40	64	36	9.9	5.5	Marrón Oscuro

cias de esta primera serie sólo se había podido conseguir un 0.8% de maghemita a estas temperaturas, mientras que en la actual las cantidades obtenidas oscilan entre 4.2 y 9.9%, en los valores absolutos. Por tanto, parece probado que un alto ambiente reductor favorece la formación de maghemita a bajas temperaturas de cocción.

El siguiente paso a demostrar es si sólo el ambiente reductor es capaz de favorecer la formación de maghemita. Para ello, se procedió a efectuar una nueva experiencia.

Serie 3.^a

En las muestras preparadas para este nuevo estudio no se incluyó materia orgánica en la probeta de cerámica confeccionada, sino que su composición sólo estaba formada por arcilla y mineral de óxido de hierro, aunque a la hora de cocer toda la probeta se sumergió en serrín, al igual que en el caso anterior. Se coció a 450°C.

Los resultados del análisis mineralógico conforman la tabla 7. La muestra núm. 1 es la más oscura e inferior, mientras que la 3 corresponde a la parte superior y presenta una tonalidad más roja.

TABLA 7
MINERALOGIA DE LAS ALMAGRAS EXPERIMENTALES
COCCION REDUCTORA

<i>Muestra</i>	<i>Razón de áreas</i> 2.69/2.51	<i>Relativo</i>		<i>Absoluto</i>	
		<i>% Hemat.</i>	<i>% Maghem.</i>	<i>% Hemat.</i>	<i>% Maghem.</i>
1	0.30	23	77	3.4	11.2
2	0.60	53	47	7.7	6.9
3	1.17	54	46	7.9	6.7

Estos datos ponen claramente en evidencia que la maghemita puede formarse sin necesidad de incluir en la matriz cerámica ningún tipo de materia orgánica, si bien es imprescindible una atmósfera del horno fuertemente reductora.

Conocidas ya las características de formación de la maghemita quedaba aún otra cuestión a la que contestar: ¿la maghemita neoformada es estable a temperaturas del orden de 700°C, que es la existente para buena parte de las cerámicas neolíticas estudiadas? La respuesta a esta pregunta se ha obtenido a partir de la cocción de la probeta núm. 1 a esta temperatura. El diagrama de Rayos-X realizado posteriormente ha revelado que la maghemita persiste a esta temperatura.

CONSIDERACIONES FINALES

De todo el conjunto de experiencias efectuadas y de los datos obtenidos a partir de ellas, se pueden establecer ya unos criterios que identifican a las cerámicas con decoración a la almagra. Estos son:

- La almagra era fabricada a partir de la mezcla de arcilla y hematites en proporciones variables, según se quiera proceder a la elaboración de almagra o aguada.
- El engobe parece ser una cocción algo defectuosa de almagras.
- La decoración de la vasija se efectuaría cuando ésta se hubiera secado al aire, introduciéndose a continuación en el horno.
- El color de la pintura está en relación con la atmósfera reductora u oxidante del horno, que favoreciera o no la formación de maghemita. En el primer caso el color sería más pardo o marrón y en el segundo rojo.
- Las decoraciones con mayor porcentaje de maghemita son los engobes.