## PISA ARCAICA I CERÀMICA VIDRIADA DEL SEGLE XIII A BARCELONA. UN ESTUDI ARQUEOMÈTRIC

PISA ARCAICA Y CERÁMICA VIDRIADA DEL SIGLO XIII EN BARCELONA. UN ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO

## FAÏENCE ARCHAÏQUE ET CERAMIQUE VITREE DU XIIIE SIECLE A BARCELONE. UNE ETUDE ARCHEOMETRIQUE

L'estudi arqueomètric d'un lot de pises arcaiques, vaixella verda i ceràmiques comunes vidriades trobades a l'excavació argueològica del carrer de Sant Honorat ha permès la identificació, ja en el segle XIII, d'una producció local d'aquest tipus de vaixelles a la ciutat de Barcelona, especialment gràcies a la seva similitud amb les peces produïdes al forn del carrer de l'Hospital. Les peces estudiades han estat analitzades mitjançant la fluorescència de raigs X (FRX) i la difracció de raigs X (DRX). Un grup reduït de peces ha estat seleccionat per al seu estudi mitjançant la microscòpia electrònica de rastreig (MER). Els resultats permeten la identificació de 3 grans grups químics considerats com a barcelonins, els quals engloben la major part de les ceràmiques analitzades. A més, s'ha identificat una segona producció també barcelonina, com també tres produccions de les quals ara per ara no es pot proposar una provinença segura. Tecnològicament, s'han estudiat les diferències existents entre les produccions de pisa arcaica i les ceràmiques de vaixella verda.

Paraules Clau: pisa arcaica, vaixella verda, ceràmica comuna vidriada, anàlisi química, anàlisi mineralògica, microscòpia electrònica de rastreig

El estudio argueométrico de un lote de pisas arcaicas, vajilla verde y cerámicas comunes vidriadas halladas en la excavación argueológica de la calle Sant Honorat ha permitido la identificación, ya en el siglo XIII, de una producción local de este tipo de vajillas en la ciudad de Barcelona, especialmente gracias a su semejanza con las piezas producidas en el horno de la calle Hospital. Las piezas estudiadas han sido analizadas por fluorescencia de rayos X (FRX) y difracción de rayos X (DRX). Un grupo reducido de piezas ha sido seleccionado para su estudio mediante microscopía electrónica de rastreo (MER). Los resultados permiten la identificación de tres grandes grupos químicos considerados barceloneses, que engloban la mayoría de las cerámicas analizadas. Además, se ha identificado una segunda producción también barcelonesa así como tres producciones de las que por ahora no podemos proponer una procedencia segura. Tecnológicamente, se han estudiado las diferencias existentes entre las producciones de pisa arcaica y las cerámicas de vajilla verde.

Palabras clave: pisa arcaica, vajilla verde, cerámica común vidriada, análisis químico, análisis mineralógico, microscopía electrónica de rastreo.

L'étude archéométrique d'un lot de faïences archaïques, de vaisselle verte et de céramigues communes vitrées trouvées lors des fouilles archéologiques dans la rue Sant Honorat a permis l'identification, au XIIIe siècle déjà, d'une production locale de ce type de vaisselles dans la ville de Barcelone grâce, surtout, à sa ressemblance avec les pièces produites dans le four de la rue Hospital. Les pièces étudiées ont été analysées à l'aide de la fluorescence de rayons X (FRX) et à la diffraction de rayons X (DRX). Un groupe réduit de pièces a été sélectionné pour être étudié par le biais de la microscopie électronique de balayage (MEB). Les résultats permettent l'identification de trois grands groupes chimiques considérés comme barcelonais qui englobent la plupart des céramiques analysées. En outre, on a identifié une seconde production, barcelonaise elle aussi, ainsi que trois productions dont, actuellement, on ne peut proposer une provenance sûre. Technologiquement, on a étudié les différences existant entre les productions de faïence archaïque et les céramiques de vaisselle verte.

Mots clés : faïence archaïque, vaisselle verte, céramique commune vitrée, analyse chimique, analyse minéralogique, microscopie électronique de balayage.

# Introducció

L'estudi arqueomètric d'un lot de pises arcaiques, vaixella verda i ceràmiques comunes vidriades (Beltrán de Heredia Bercero, 2007) trobades a l'excavació arqueològica del carrer de Sant Honorat núm. 3 ha permès la caracterització i determinació de dues produccions locals d'aquest tipus de vaixelles a la ciutat de Barcelona en el segle XIII. Aquesta identificació ha estat possible tant per la comparació amb les produccions d'altres èpoques ja identificades a la ciutat, com per la caracterització preliminar de la producció del forn del segle XIII del carrer de l'Hospital, recentment excavat. Aquest taller, però, serà properament objecte d'un estudi aprofundit<sup>1</sup>.

Tant la vaixella verda i la comuna vidriada, com la pisa arcaica no han estat fins ara documentades profusament en les excavacions arqueològiques datades en els segles XII i XIII a Barcelona, com tampoc a la resta de Catalunya (veure Beltrán de Heredia Bercero, 2007). Per contra, les troballes d'aquesta vaixella verda es coneixen millor tant a França (Marchesi *et alii*, 1997; Demians D'Archimbaud i Vallauri, 1999), com a Itàlia (Berti i Rizzo, 1997; Berti i Menchelli, 1998; Milanese, 2004). Segurament, aquest estat de coses no és aliè a la tradició més arrelada en aquest tipus d'estudis fets en aquests països.

Els inicis de la tècnica del vidriat de les ceràmiques poden datar-se a partir del segle XIII aC a l'àrea de Mesopotàmia (Kleinmann, 1986), des d'on s'estendria cap al Mediterrani Occidental. No obstant, la tècnica d'opacifitzar els vidriats d'aquestes ceràmiques de tal manera que no es pogués veure el color del cos ceràmic no és tan antic. Ja des dels segles VI-IV aC es fan certes produccions ceràmiques que, intencionadament, presentaven una coberta vidriada a través de la qual no es podia veure el color de la peça. Malgrat això, no serà fins als segles VIII-X dC quan es començà a produir ceràmiques amb la coberta vidriada opaca, aconseguida, sobretot, gràcies a la presència de partícules d'òxid d'estany (Mason i Tite, 1997). Aquest tipus de tecnologia és la més comunament emprada per tal de fabricar vaixella ceràmica amb coberta vidriada opaca a la península Ibèrica, coneguda també com a pisa o majòlica. No obstant, en altres llocs, com a Itàlia, s'empra una tècnica diferent d'opacifització de la coberta vidriada a les primeres pises, sobretot en peces del segle XIII o anteriors. Aquestes peces presenten la característica que, en lloc de realitzar l'opacifització de la seva coberta vidriada mitjançant l'ús d'estany, presenten una fina capa d'engalba argilosa blanca sobre el cos ceràmic, que emmascara el color de la ceràmica sobre la qual s'aplica una coberta vidriada transparent i, sovint, una decoració cromàtica (Capelli, 1996; 1999a; 1999b; Capelli i Di Gangi, 2000; Alaimo et alii, 2004). Cal esmentar, però, que la utilització de l'engalba com a opacifitzant de la ceràmica implicaria una opacitat menys acusada en les cobertes vidriades, representant així una producció possiblement més barata i tecnològicament més pobre.

Tan la pisa arcaica, com la vaixella verda i la ceràmica comuna vidriada baix-medievals no han estat objecte d'estudi de la majoria de treballs de caràcter arqueomètric, ja que la majoria dels treballs centrats en aquestes produccions s'han fet sobretot des de l'òptica de l'arqueologia. Aquest fet provoca que hi hagi un elevat desconeixement a nivell analític d'aquestes produccions baix-medievals. Aquest desconeixement contrasta, en part, amb els més nombrosos estudis analítics realitzats sobre la pisa, especialment d'època renaixentista. Tot i que aquests darrers estudis sobre la pisa no gaudeixen, tampoc, d'una gaire llarga tradició en l'estudi arqueomètric, sí que és cert que, avui dia, ja es té un coneixement relativament aprofundit de la tecnologia de la seva fabricació i de les diferents decoracions que presenta (Kingery i Aronson, 1990; Molera et alii, 1993; Molera et alii, 1997; Molera et alii, 1998; Fabbri et alii, 2000; Galli et alii, 2004). Igualment, s'ha assolit, a través de la caracterització química, un coneixement important de les diverses produccions europees i americanes, essent especialment rellevants els estudis centrats en el coneixement de les pises peninsulars (Jornet et alii, 1985; 1986; Myers et alii, 1992; Molera et alii, 1996; Molera, 1997; Buxeda et

<sup>\*</sup> Equip de Recerca Arqueomètrica de la Universitat de Barcelona (ERAUB). Dept. de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia. Universitat de Barcelona. C/ de Montalegre, 6-8, 08001 Barcelona, Tel. 934037535. javier\_garcia@catalonia.net, jbuxeda@ub.edu

<sup>1.</sup> Volem agrair als arqueòlegs Rafael Dehesa i Carreira i Jordi Alsina i Martín, directors de l'excavació del carrer de l'Hospital de Barcelona, haver-nos permès analitzar una petita mostra de peces ceràmiques trobades en el context del forn aparegut en l'esmentada excavació arqueològica.

*alii*, 2001; Garcia Iñañez, 2007; Garcia Iñañez *et alii*, en premsa-a; Garcia Iñañez *et alii*, en premsa-b; Garcia Iñañez *et alii*, en premsa-d).

El treball de Tite *et al* (1998) sobre els vidriats de plom de l'antiguitat és un dels referents de l'arqueometria actual sobre ceràmiques vidriades i vidriades estanníferes o pises. Aquesta investigació fa un gran exercici d'anàlisi comparativa sobre les ceràmiques amb vidriat de plom, no només les transparents, sinó també les que presenten un vidriat opac, com és el cas de les pises o majòliques. Tite i els seus col·laboradors han difós les principals característiques químiques i tecnològiques que presenten les ceràmiques amb cobertes vidriades de plom, des de la seva composició química fins a les característiques tecnològiques de la seva respectiva producció.

D'altra banda, els estudis petrogràfics sobre ceràmiques vidriades, pises i pises arcaiques han estat menys prolífics i centrats, bàsicament, en l'actual Itàlia, en especial en la regió de la Ligúria (Mannoni, 1972; 1974; 1975; 1977; 1979; D'Ambrosio *et alii*, 1986). Aquests darrers treballs es complementen amb el de Berti i col·laboradors sobre la tecnologia de ceràmiques vidriades italianes (Berti *et alii*, 1995).

Un treball força innovador metodològicament és el realitzat per Alaimo et alii (2004) sobre les temperatures de cocció necessàries per a la maduració de les cobertes vidriades. Aquest estudi se centra en les ceràmiques amb vidriat transparent i pises trobades a Sicília, amb una cronologia compresa entre els segles X i XIX. Els autors, a partir de les composicions químiques dels vidriats obtingudes per MER de 55 ceràmiques vidriades, demostren que, al contrari del que succeïa en el període baix-medieval, des del renaixement, els vidriats presentaven una temperatura de cocció molt homogènia, derivada d'un precís coneixement i control de la tecnologia de cocció dels forns. D'aquesta manera, les ceràmiques medievals i pises arcaiques presenten unes temperatures relatives calculades entre 700 i 950°C, fet que evidencia un control menys acurat dels processos de cocció. D'altra banda, la temperatura relativa calculada per a la pisa es troba en el rang 900-1050°C, tot aconseguint una major homogeneïtat i una major precisió en la temperatura a què s'arriba durant la cocció. Igualment, també han estat estudiades arqueomètricament pises arcaiques procedents de Caltagirone, a Sicília (Casaletto et alii, 2006), en què s'ha fet especial incidència en els efectes de degradació que han patit aquestes ceràmiques.

Pel que respecta concretament als treballs arqueomètrics centrats en l'estudi de les produccions de vaixella verda i ceràmica comuna vidriada es pot concloure que són escassos, essent els més importants en nombre els realitzats per part de l'arqueometria italiana. Malgrat això, un dels principals treballs arqueomètrics sobre aquesta vaixella és el fet per Molera et al. (1997) a Paterna. La seva investigació, centrada en les produccions baix-medievals dels tallers de Paterna, ha permès d'aconseguir un important coneixement tecnològic sobre la producció de ceràmiques vidriades, tant verdes, com melades i grogues, i ha posat de relleu el rol que juguen en el color final del vidriat els ions de Fe, en conjunció amb el color de la pasta ceràmica. Aquestes característiques tecnològiques contrasten amb les ceràmiques vidriades verdes italianes d'Orvieto del segle XIII, que presenten aquest color com a consequència de l'afegiment de CuO (Ricci et alii, 2005).

En el present estudi, presentarem els resultats de l'anàlisi química seguits de l'estudi tecnològic. D'aquesta manera, es podrà identificar l'existència de diverses produccions, algunes associades amb la producció local de Barcelona, i es podrà tenir un coneixement preliminar de la seva tecnologia.

# Mostreig i rutina analítica

Per a la realització del present estudi s'han mostrejat 21 individus procedents del jaciment de Sant Honorat (MJ0310 a MJ0312, MJ0370 a MJ0386 i MJ0407), com també 5 individus procedents del taller del carrer de l'Hospital (MJ0402 a MJ0406) (Taula 1).

Per a la seva caracterització arqueomètrica, els individus han estat despresos de les capes superficials, i posteriorment polvoritzats i homogeneïtzats mitjançant un molí de boles amb cel·la de carbur de tungstè. La composició química del material s'ha determinat per fluorescència de raigs X (FRX) a partir de la pols prèviament assecada en una estufa a 105°C durant 12 h. Per a la determinació dels elements majors i menors, s'han fet preparacions de duplicats de perles emprant 0,3 g d'espècimen en fusió alcalina amb 5,7 g de tetraborat de liti (dilució 1/20) en un forn d'inducció d'alta freqüència Philips Perl'X-3. Per a la determinació dels elements de traça i el sodi, s'han fet preparacions de pastilles emprant 5 g d'espècimen barrejats amb 2 ml d'aglutinant Elvacite 2044 en solució al 20% en acetona, col·locats en càpsules d'alumini sobre un llit d'àcid bòric i premsats a 200 kN durant 60 s. La

Individu	UE	Descripció	Làmines*	Jaciment
MJ0310	3060, 3061	Pisa arcaica	Làm. 14, fig. 2	Sant Honorat
MJ0311	3062	Escudella vidriada en verd	Làm. 13, fig. 7	Sant Honorat
MJ0312	3068	Gerra/pitxer vidriada en verd	Làm. 13, fig. 7	Sant Honorat
MJ0370	3059	Gerra/pitxer vidriada en verd	Làm. 13, fig. 8	Sant Honorat
			Làm. 1, fig. 10	
MJ0371	3068	Gerra/pitxer vidriada en verd	Làm. 13, fig. 2	Sant Honorat
MJ0372	3068	Gerra/pitxer vidriada en verd	Làm. 13, fig. 7	Sant Honorat
MJ0373	3061	Gerra/pitxer vidriada en verd	Làm. 13, fig. 3	Sant Honorat
MJ0374	3068	Escudella pisa arcaica	Làm. 15, fig. 2	Sant Honorat
MJ0375	3060	Escudella vidriada en verd	Làm. 1, fig. 2	
			Làm. 12, fig. 3	Sant Honorat
MJ0376	3068	Escudella vidriada en verd	Làm. 1, fig. 3	
			Làm. 12, fig. 3	Sant Honorat
MJ0377	3068-3	Gerra/sitra comuna vidriada	Làm. 6, fig. 1	
			Làm. 11, fig. 3	Sant Honorat
MJ0378	3068	Gerra/pitxer vidriada en verd	Làm. 13, fig. 6	Sant Honorat
MJ0379	3059	Gerra/pitxer pisa arcaica	Làm. 4, fig. 9	
			Làm. 16, fig. 3-4	Sant Honorat
MJ0380	3068	Gerra/pitxer pisa arcaica	Làm. 4, fig. 8	
			Làm. 16, fig. 4	Sant Honorat
MJ0381	3062	Escudella pisa arcaica	Làm. 15, fig. 5	Sant Honorat
MJ0382	3059	Escudella pisa arcaica	Làm. 15, fig. 3	Sant Honorat
MJ0383	3059	Escudella pisa arcaica	Làm. 15, fig. 4	Sant Honorat
MJ0384	1117	Escudella pisa arcaica	Làm. 14, fig. 7	Sant Honorat
MJ0385	3061-1	Gerra/pitxer pisa arcaica	Làm. 1, fig. 11	
			Làm. 13, fig. 9	Sant Honorat
MJ0386	1117-4	Olla de dues nanses comuna vidriada	Làm. 6, fig. 4	
			Làm. 11, fig. 2	Sant Honorat
MJ0402	1172	Gibrell comuna vidriada		carrer de l'Hospital
MJ0403	1172	Gibrell comuna vidriada		carrer de l'Hospital
MJ0404	1172	Poal comuna vidriada		carrer de l'Hospital
MJ0405	1220	Poal comuna vidriada		carrer de l'Hospital
MJ0406	1026	Informe comuna vidriada		carrer de l'Hospital
MJ0407	3068	Possible gran contenidor comuna vidriada		Sant Honorat

## Taula 1

Individus caracteritzats. \*Les referències a les làmines són de l'article de Beltrán de Heredia Bercero, La *via sepulchralis* de la plaza Vila de Madrid. Un ejemplo del ritual funerario durante el Alto Imperio en la necrópolis occidental de *Barcino*, pp. 12-63.

determinació de les concentracions elementals s'ha realitzat amb un espectrofotòmetre Philips PW 2400, amb font d'excitació d'Rh, i s'ha utilitzat una recta de calibratge configurada amb 60 patrons (estàndards geològics internacionals). Així, s'han determinat els elements:  $Fe_2O_3$  (com Fe total),  $Al_2O_3$ , MnO,  $P_2O_5$ , Ti $O_2$ , MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Ba, Rb, Mo, Th, Nb, Pb, Zr, Y, Sr, Sn, Ce, Co, Ga, V, Zn, W, Cu, Ni i Cr. Igualment s'ha calculat la pèrdua al foc (PAF) a partir de calcinacions de 0,3 g d'espècimen sec a 950°C durant 3 h.

La composició mineralògica dels 26 individus ha estat estudiada mitjançant la difracció de raigs X (DRX) emprant la pols dels espècimens prèviament preparats. En el cas dels 9 individus MJ0310 a MJ0312 i MJ0402 a MJ0407, s'ha emprat un difractòmetre PANalytical X'Pert PRO alpha1 (radi = 240 mm), i s'ha treballat amb la radiació K $\alpha$  del Cu ( $\lambda$ =1,5406 Å) a 45 kV i 40 mA, amb la mostra rotant a 1 rps, un filtre de Ni en el feix difractat i un detector X'Celerator, de longitud activa de 2,122°. Els mesuraments  $\Theta/2\Theta$  s'han realitzat de 4 a 70°2 $\Theta$ , amb una mida de pas de 0,017° i un temps de comptatge de 50 s. En el cas dels 17 individus restants, MJ0370 a MJ0386, s'ha utilitzat un difractòmetre Siemens D-500 i s'ha treballat, també, amb la radiació Ka del Cu  $(\lambda=1,5406 \text{ Å})$ , amb un monocromador de grafit en el feix difractat i una potència de treball d'1,2 kW (40 kV, 30 mA). Els mesuraments s'han realitzat, igualment, entre 4 i 70°2 $\Theta$  amb una mida de pas de 0,05°2 $\Theta$  i un temps de comptatge de 3 s. Les avaluacions de les fases cristal·lines presents s'han realitzat amb el paquet de programes DIFFRAC/AT de Siemens que inclou el banc de dades del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

A partir dels resultats d'FRX i de DRX, es van seleccionar un total de 7 individus (MJ0310, MJ0311, MJ0312, MJ0374, MJ0378, MJ0381 i MJ0384) que representaven diverses unitats de referència composicional de pasta (URCP) identificades (Buxeda *et alii*, 1995) per al seu estudi per microscòpia electrònica de rastreig (MER). Les observacions es van realitzar sobre fractures fresques de seccions transversals de la paret al sentit del modelat de la peça, i s'emprà un microscopi JEOL JSM-840 equipat amb un sistema qualitatiu de microanàlisi per dispersió d'energies de raigs X (EDX). Per a conductivitzar les superfícies, aquestes van ésser recobertes amb carboni en una atmosfera d'alt buit. El voltatge d'acceleració emprat va ésser de 20 kV.

# Resultats de la caracterització química

Per evitar les dificultats imposades en les dades composicionals per la restricció de suma la unitat (o 100%), els resultats de l'anàlisi química per FRX han estat tractats mitjançant tècniques estadístiques i s'han seguit les consideracions d'Aitchison sobre dades composicionals (Aitchison, 1986; Buxeda, 1999), emprant la transformació en logaritmes de raons segons

$$\mathbf{x} \in S^{d} \rightarrow \mathbf{y} = \log(\frac{\mathbf{x}_{-D}}{\mathbf{x}_{D}}) \in R^{d}$$
,

on  $S^{t}$  és el símplex d-dimensional (d=D-1) i  $\mathbf{x}_{_{D}}=(\mathbf{x}_{_{1}},...,\mathbf{x}_{_{d}})$ , o la transformació en logaritmes de raons centrats segons

$$\mathbf{x} \in S^{d} \to \mathbf{z} = \log(\frac{\mathbf{x}}{g(\mathbf{x})}) \in R^{D}$$

on  $S^{t}$  és el simplex d-dimensional (d=D-1) i g(x) és la mitjana geomètrica de tots els D components d'x. Els components Mo i Sn no han estat considerats per indeterminacions i imprecisions analítiques, mentre que els components Co i W han estat exclosos per les possibles contaminacions derivades del procés de polvorització. Tampoc no ha estat considerat el valor de la PAF. A més, en aquest cas, tots els individus analitzats presenten unes concentracions atípicament altes de Pb que responen a contaminacions de la difusió dels vidriats en les matrius ceràmiques, per la qual cosa aquest element tampoc no ha estat pres en consideració. Aquestes altes concentracions de Pb són sempre per sobre de les 900 parts per milió (ppm) (1 ppm = 0,0001%) i fins i tot superior a les 11000 ppm. En aquestes circumstàncies, amb un límit superior de regressió al voltant de les 900 ppm, les interferències del Pb no poden corregir-se degudament i els valors d'elements com l'Y i, especialment, el Ga es troben interferits. Així doncs, aquests elements tampoc no han estat considerats. Igualment, s'ha descartat emprar el Th, ja que els seus valors poden estar afectats, per bé que en menor mesura, per aquestes interferències del Pb (Garcia Iñañez, 2007; Garcia Iñañez et alii, en premsa-d). Igualment, tampoc no han estat considerats el P<sub>9</sub>O<sub>5</sub> ni el Cu, ja que molts individus presenten concentracions altes que semblen correspondre a contaminacions. Finalment, no s'ha inclòs tampoc en el tractament estadístic, excepte en un primer moment, tal com es veurà a continuació, el Rb, ja que en alguns materials de comparació que seran emprats en aquest treball es detecten contaminacions de plom molt més severes que les aquí trobades, i no es permet la seva utilització.

La matriu de variació composicional (Taula 2), que permet quantificar la variació total (vt) existent a la matriu de dades, com també investigar l'origen d'aquesta variabilitat, presenta una variació total que es pot considerar alta (vt = 1,532169) i permet pensar en un origen poligènic per a la mostra en estudi (Buxeda i Kilikoglou, 2003). L'origen de la variació composicional és degut principalment a les variacions relatives dels components Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, Ba i CaO (vt/ $\tau_1$ <0,5, és a dir <50%). Igualment, s'observa com els components Nb, MgO i TiO<sub>2</sub> són els que menys variació imposen en emprar-se com a denominador en la transformació en logaritmes de raons (vt/ $\tau_1$ >0,9, és a dir que imposen una variació <10%).

Com ja s'ha indicat anteriorment, el Rb no ha estat considerat, en general, en el tractament estadístic. Malgrat

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	Mn0	TiO <sub>2</sub>	Mg0	Ca0	Na <sub>2</sub> 0	K <sub>2</sub> 0	SiO <sub>2</sub>
Fe,0,	0,000000	0,012931	0,248347	0,005846	0,036632	0,865993	0,084239	0,124858	0,018060
Al,0,	0,012931	0,000000	0,215182	0,005824	0,026872	0,872785	0,127945	0,064399	0,006604
Mn0	0,248347	0,215182	0,000000	0,208681	0,145408	0,374935	0,298865	0,224293	0,190682
TiO,	0,005846	0,005824	0,208681	0,000000	0,020775	0,826045	0,092278	0,098365	0,005848
MgO	0,036632	0,026872	0,145408	0,020775	0,000000	0,673239	0,097377	0,086615	0,015416
Ca0	0,865993	0,872785	0,374935	0,826045	0,673239	0,000000	0,647243	0,988361	0,830505
Na <sub>2</sub> 0	0,084239	0,127945	0,298865	0,092278	0,097377	0,647243	0,000000	0,329619	0,116877
K <sub>2</sub> 0	0,124858	0,064399	0,224293	0,098365	0,086615	0,988361	0,329619	0,000000	0,067923
SiO <sub>2</sub>	0,018060	0,006604	0,190682	0,005848	0,015416	0,830505	0,116877	0,067923	0,000000
Ba	0,224740	0,150417	0,376062	0,196133	0,184645	1,262337	0,481563	0,045706	0,154034
Nb	0,010764	0,006135	0,198744	0,002730	0,013806	0,800386	0,093524	0,087493	0,005438
Zr	0,027190	0,048254	0,268745	0,031432	0,044854	0,857915	0,079325	0,159102	0,034341
Sr	0,113571	0,147562	0,194221	0,105052	0,089562	0,495098	0,059455	0,323932	0,124264
Ce	0,020130	0,011322	0,212467	0,014527	0,026845	0,847618	0,125622	0,072055	0,014596
٧	0,020118	0,013033	0,275157	0,015137	0,062147	0,998623	0,148541	0,104436	0,023606
Zn	0,039028	0,023682	0,168187	0,023923	0,029565	0,797362	0,146640	0,080010	0,022340
Ni	0,028996	0,038392	0,202749	0,030209	0,050409	0,742994	0,082247	0,157997	0,046626
Cr	0,014786	0,024803	0,275972	0,015550	0,062483	0,925814	0,100604	0,153319	0,030292
τ.i	1,896230	1,796143	4,078697	1,698353	1,666649	13,807252	3,111966	3,168484	1,707454
vt/τ.i	0,808008	0,853032	0,375651	0,902149	0,919311	0,110968	0,492347	0,483565	0,897341
r v,t.	0,992802	0,987568	0,697366	0,995859	0,998713	0,084853	0,881237	0,916249	0,991874
	Ba	Nb	Zr	Sr	Ce	v	Zn	Ni	Cr
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	<b>Ba</b> 0,224740	<b>Nb</b> 0,010764	<b>Zr</b> 0,027190	<b>Sr</b> 0,113571	<b>Ce</b> 0,020130	<b>V</b> 0,020118	<b>Zn</b> 0,039028	<b>Ni</b> 0,028996	<b>Cr</b> 0,014786
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>Ba</b> 0,224740 0,150417	<b>Nb</b> 0,010764 0,006135	<b>Zr</b> 0,027190 0,048254	<b>Sr</b> 0,113571 0,147562	<b>Ce</b> 0,020130 0,011322	<b>V</b> 0,020118 0,013033	<b>Zn</b> 0,039028 0,023682	Ni 0,028996 0,038392	<b>Cr</b> 0,014786 0,024803
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO	<b>Ba</b> 0,224740 0,150417 0,376062	Nb 0,010764 0,006135 0,198744	<b>Zr</b> 0,027190 0,048254 0,268745	<b>Sr</b> 0,113571 0,147562 0,194221	<b>Ce</b> 0,020130 0,011322 0,212467	V 0,020118 0,013033 0,275157	<b>Zn</b> 0,039028 0,023682 0,168187	Ni 0,028996 0,038392 0,202749	<b>Cr</b> 0,014786 0,024803 0,275972
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO TiO <sub>2</sub>	Ba 0,224740 0,150417 0,376062 0,196133	Nb 0,010764 0,006135 0,198744 0,002730	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,105052	<b>Ce</b> 0,020130 0,011322 0,212467 0,014527	V 0,020118 0,013033 0,275157 0,015137	<b>Zn</b> 0,039028 0,023682 0,168187 0,023923	Ni 0,028996 0,038392 0,202749 0,030209	<b>Cr</b> 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO TiO <sub>2</sub> MgO	Ba 0,224740 0,150417 0,376062 0,196133 0,184645	Nb 0,010764 0,006135 0,198744 0,002730 0,013806	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,044854	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,105052 0,089562	Ce 0,020130 0,011322 0,212467 0,014527 0,026845	V 0,020118 0,013033 0,275157 0,015137 0,062147	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,023923 0,029565	Ni 0,028996 0,038392 0,202749 0,030209 0,050409	Cr 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550 0,062483
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO TiO <sub>2</sub> MgO CaO	Ba 0,224740 0,150417 0,376062 0,196133 0,184645 1,262337	Nb 0,010764 0,006135 0,198744 0,002730 0,013806 0,800386	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,044854 0,857915	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,105052 0,089562 0,495098	Ce 0,020130 0,011322 0,212467 0,014527 0,026845 0,847618	V 0,020118 0,013033 0,275157 0,015137 0,062147 0,998623	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,023923 0,029565 0,797362	Ni 0,028996 0,038392 0,202749 0,030209 0,050409 0,742994	Cr 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550 0,062483 0,925814
Fe,0, Al,0, Mn0 Ti0, Mg0 Ca0 Na,0	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,184645           1,262337           0,481563	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,013806           0,800386           0,093524	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,044854 0,857915 0,079325	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,105052 0,089562 0,495098 0,059455	Ce 0,020130 0,011322 0,212467 0,014527 0,026845 0,847618 0,125622	V 0,020118 0,013033 0,275157 0,015137 0,062147 0,998623 0,148541	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,023923 0,029565 0,797362 0,146640	Ni 0,028996 0,038392 0,202749 0,030209 0,050409 0,742994 0,082247	Cr 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550 0,062483 0,925814 0,100604
Fe <sub>2</sub> 0, Al <sub>2</sub> 0, Mn0 Ti0, Mg0 Ca0 Na <sub>2</sub> 0 K <sub>2</sub> 0	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,013806           0,800386           0,093524           0,087493	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,044854 0,857915 0,079325 0,159102	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,195052 0,089562 0,495098 0,059455 0,323932	Ce 0,020130 0,011322 0,212467 0,014527 0,026845 0,847618 0,125622 0,072055	V 0,020118 0,013033 0,275157 0,015137 0,062147 0,998623 0,148541 0,104436	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,023923 0,023925 0,029565 0,797362 0,146640 0,080010	Ni 0,028996 0,038392 0,202749 0,030209 0,050409 0,742994 0,082247 0,157997	Cr 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550 0,062483 0,925814 0,100604 0,153319
Fe <sub>2</sub> 0, Al <sub>2</sub> 0, Mn0 TiO <sub>2</sub> Mg0 Ca0 Na <sub>2</sub> 0 K <sub>2</sub> 0 SiO <sub>2</sub>	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,013806           0,800386           0,093524           0,87493           0,005438	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,031432 0,044854 0,857915 0,079325 0,159102 0,034341	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,195052 0,089562 0,495098 0,059455 0,323932 0,124264	Ce 0,020130 0,011322 0,212467 0,014527 0,026845 0,847618 0,125622 0,072055 0,014596	V 0,020118 0,013033 0,275157 0,015137 0,062147 0,978623 0,148541 0,104436 0,023606	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,02923 0,029565 0,797362 0,146640 0,080010 0,022340	Ni 0,028996 0,038392 0,202749 0,030209 0,050409 0,742994 0,082247 0,157997 0,046626	Cr 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550 0,062483 0,925814 0,100604 0,153319 0,030292
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub> Mn0 Ti0 <sub>2</sub> Mg0 Ca0 Na <sub>2</sub> 0 K <sub>2</sub> 0 Si0 <sub>2</sub> Ba	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034           0,000000	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,013806           0,800386           0,093524           0,087493           0,005438           0,175657	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,044854 0,857915 0,079325 0,159102 0,034341 0,240065	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,105052 0,089562 0,089562 0,059455 0,323932 0,124264 0,487079	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,847618           0,125622           0,072055           0,014596           0,14596           0,145876	V 0,020118 0,013033 0,275157 0,015137 0,062147 0,998623 0,148541 0,104436 0,023606 0,197572	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,029565 0,797362 0,146640 0,080010 0,022340 0,161594	Ni 0,028996 0,038392 0,202749 0,030209 0,050409 0,742994 0,082247 0,157997 0,046626 0,259314	Cr 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550 0,062483 0,925814 0,100604 0,153319 0,030292 0,266927
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO TiO <sub>2</sub> MgO CaO Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O SiO <sub>2</sub> Ba Nb	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034           0,00000           0,175657	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,013806           0,800386           0,093524           0,087493           0,005438           0,175657           0,000000	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,044854 0,857915 0,079325 0,159102 0,034341 0,240065 0,032391	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,105052 0,089562 0,495098 0,059455 0,323932 0,124264 0,487079 0,105072	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,847618           0,125622           0,072055           0,014596           0,163876           0,014748	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,998623           0,148541           0,104436           0,023606           0,197572           0,023500	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,02923 0,029565 0,797362 0,146640 0,080010 0,022340 0,161594 0,019329	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,050409           0,742994           0,082247           0,157997           0,046626           0,259314           0,026765	Cr           0,014786           0,024803           0,275972           0,015550           0,062483           0,925814           0,10604           0,153319           0,030292           0,266927           0,027017
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO TiO <sub>2</sub> MgO CaO Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O SiO <sub>2</sub> Ba Nb Zr	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034           0,00000           0,175657           0,240065	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,013806           0,00386           0,093524           0,087493           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,044854 0,857915 0,079325 0,159102 0,034341 0,240065 0,032391 0,000000	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,105052 0,089562 0,495098 0,059455 0,323932 0,124264 0,487079 0,105072 0,125293	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,847618           0,125622           0,072055           0,014596           0,143876           0,014748           0,049567	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,98623           0,148541           0,104436           0,023606           0,197572           0,02350           0,073012	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,02933 0,029565 0,797362 0,146640 0,080010 0,022340 0,161594 0,019329 0,077210	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,030209           0,030209           0,030209           0,030209           0,030209           0,030209           0,030209           0,030209           0,030209           0,030209           0,030209           0,04620           0,259314           0,026765           0,063190	Cr           0,014786           0,024803           0,275972           0,015550           0,062483           0,925814           0,106044           0,153319           0,302922           0,266927           0,027017           0,060719
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO TiO <sub>2</sub> MgO CaO Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O SiO <sub>2</sub> Ba Nb Zr Sr	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034           0,000000           0,175557           0,240065           0,487079	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,800386           0,093524           0,005438           0,175657           0,00000           0,32391           0,10572	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,04854 0,857915 0,079325 0,159102 0,034341 0,240065 0,032391 0,032391 0,00000 0,125293	Sr 0,113571 0,147562 0,194221 0,105052 0,089562 0,495098 0,059455 0,323932 0,124264 0,487079 0,105072 0,125293 0,000000	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,847618           0,125622           0,072055           0,014596           0,014748           0,049567           0,147831	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,098623           0,148541           0,104436           0,023606           0,197572           0,023050           0,073012           0,165517	<b>Zn</b> 0,039028 0,023682 0,168187 0,023923 0,029565 0,797362 0,146640 0,080010 0,022340 0,161594 0,019329 0,017210 0,118369	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,050409           0,742994           0,082247           0,157997           0,046626           0,259314           0,026765           0,063190           0,096457	Cr           0,014786           0,024803           0,275972           0,015550           0,062483           0,925814           0,106044           0,153319           0,302922           0,266927           0,027017           0,060719           0,119024
Fe,0, Al,0, MnO Ti0, MgO CaO Na,0 K,0 Si0, Ba Nb Zr Sr Ce	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,18465           1,262337           0,48706           0,154034           0,00000           0,175657           0,240065           0,487079           0,163876	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,800386           0,093524           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391           0,10572           0,014748	Zr           0,027190           0,048254           0,268745           0,031432           0,04854           0,857915           0,079325           0,034341           0,240065           0,032391           0,000000           0,125293           0,049567	Sr           0,113571           0,147562           0,194221           0,105052           0,089562           0,475098           0,059455           0,323932           0,124264           0,487079           0,105072           0,125293           0,00000           0,147831	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,847618           0,125622           0,072055           0,014596           0,145876           0,014748           0,049567           0,147831           0,000000	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,998623           0,148541           0,1024666           0,197572           0,023606           0,197572           0,023050           0,073012           0,165517           0,029522	Zn           0,039028           0,123682           0,168187           0,023923           0,02765           0,797362           0,146640           0,002340           0,022340           0,161594           0,019329           0,077210           0,118369           0,038348	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,050409           0,742994           0,082247           0,046626           0,259314           0,026765           0,03190           0,063190           0,096457           0,059636	Cr           0,014786           0,024803           0,275972           0,015550           0,062483           0,925814           0,105319           0,153319           0,30292           0,266927           0,027017           0,060719           0,119024           0,034770
Fe,0, Al,0, Mn0 Ti0, Mg0 Ca0 Na,0 K,0 Si0, Si0, Ba Nb Zr Sr Ce Y	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034           0,00000           0,175657           0,240065           0,487079           0,163876           0,197572	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,113806           0,800386           0,093524           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391           0,105072           0,014748           0,023050	Zr           0,027190           0,048254           0,268745           0,031432           0,04854           0,857915           0,079325           0,159102           0,034341           0,240065           0,03291           0,000000           0,125293           0,049567           0,073012	Sr           0,113571           0,147562           0,194221           0,105052           0,089562           0,475098           0,059455           0,323932           0,124264           0,487079           0,125293           0,425293           0,425293           0,437079           0,125293           0,425573	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,847618           0,125622           0,072055           0,014596           0,145876           0,014596           0,014596           0,014596           0,014597           0,014596           0,147831           0,000000           0,029522	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,998623           0,148541           0,104436           0,023606           0,197572           0,02350           0,073012           0,165517           0,029522           0,000000	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,023923 0,023955 0,797362 0,146640 0,080010 0,080010 0,02340 0,0161594 0,017327 0,0173210 0,118369 0,038348 0,039871	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,050409           0,742994           0,082247           0,046626           0,259314           0,026765           0,063190           0,096457           0,059366           0,0593102	Cr           0,014786           0,024803           0,275972           0,015550           0,062483           0,925814           0,10604           0,153319           0,030272           0,030272           0,0264927           0,027017           0,060719           0,119024           0,034770           0,011489
Fe,0, Al,0, Mn0 Ti0, Mg0 Ca0 Na,0 K,0 Si0, Ba Nb Zr Sr Ce V Zn	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,196133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034           0,00000           0,175657           0,240065           0,487079           0,463876           0,497572           0,161594	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,800386           0,093524           0,005438           0,005438           0,005438           0,005438           0,005438           0,005438           0,005438           0,0175657           0,00500           0,032391           0,105072           0,014748           0,023050           0,019329	Zr           0,027190           0,048254           0,268745           0,031432           0,04854           0,857915           0,079325           0,159102           0,034341           0,240065           0,032391           0,000000           0,125293           0,049567           0,073012           0,077210	Sr           0,113571           0,147562           0,194221           0,105052           0,089562           0,495098           0,059455           0,323932           0,124264           0,105072           0,125293           0,00000           0,147831           0,45517           0,118369	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,847618           0,125622           0,014596           0,014596           0,014596           0,0145967           0,0145967           0,147831           0,000000           0,029522           0,038348	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,998623           0,148541           0,1023606           0,197572           0,023500           0,073012           0,165517           0,029522           0,000000           0,039871	Zn           0,039028           0,023682           0,168187           0,023923           0,027565           0,797362           0,146640           0,080010           0,02340           0,161594           0,017210           0,118367           0,038348           0,039871           0,000000	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,30409           0,742994           0,082247           0,157997           0,046626           0,259314           0,026765           0,063190           0,059436           0,059436           0,059436           0,053102           0,034206	Cr           0,014786           0,024803           0,275972           0,015550           0,062483           0,925814           0,10604           0,153319           0,030292           0,0264927           0,027017           0,040719           0,119024           0,034770           0,011489           0,052853
Fe,0, Al,0, Mn0 Ti0, Mg0 Ca0 Na,0 K,0 Si0, Si0, Si0, Si0, Si7 Sr Ce V Zn Ni	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,19133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034           0,00000           0,175657           0,240065           0,487064           0,487079           0,487079           0,163876           0,175572           0,161594           0,259314	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,800386           0,93524           0,087493           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391           0,10572           0,014748           0,023050           0,19329           0,026765	Zr           0,027190           0,048254           0,268745           0,031432           0,04854           0,857915           0,079325           0,159102           0,034341           0,240065           0,032391           0,00000           0,125293           0,049567           0,073012           0,077210           0,063190	Sr           0,113571           0,147562           0,194221           0,105052           0,089562           0,495098           0,059455           0,323932           0,124264           0,105072           0,125293           0,125293           0,00000           0,147831           0,165517           0,118369           0,096457	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,847618           0,125622           0,072055           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,049567           0,147831           0,000000           0,029522           0,038348           0,059636	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,998623           0,148541           0,1023606           0,197572           0,023606           0,197572           0,023507           0,023507           0,023527           0,00000           0,39871           0,053102	Zn           0,039028           0,023682           0,168187           0,023923           0,023965           0,797362           0,146640           0,080010           0,023402           0,14554           0,039010           0,02340           0,017320           0,161594           0,077210           0,118369           0,038348           0,039871           0,00000           0,034206	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,050409           0,742994           0,082247           0,157997           0,046626           0,259314           0,026765           0,633190           0,059636           0,0597636           0,053102           0,034206           0,00000	Cr           0,014786           0,024803           0,275972           0,015550           0,062483           0,925814           0,10604           0,153319           0,030292           0,0264927           0,027017           0,060719           0,119024           0,034770           0,011489           0,052853           0,053234
Fe,20, Al,20, Mn0 Ti0, Mg0 Ca0 Na,20 K,20 Si0, Si0, Si0, Zr Sr Ce V Zr Ce V Zn Ni Cr	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,19133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034           0,00000           0,175657           0,240065           0,487079           0,163876           0,197572           0,161594           0,259314           0,266927	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,93524           0,087493           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391           0,105072           0,01448           0,023050           0,019329           0,026765           0,027017	Zr           0,027190           0,048254           0,268745           0,031432           0,04854           0,857915           0,079325           0,159102           0,034341           0,24065           0,032391           0,00000           0,125293           0,0473012           0,0473012           0,077210           0,063190	Sr           0,113571           0,147562           0,194221           0,105052           0,089562           0,495098           0,495098           0,495098           0,124264           0,487079           0,125293           0,00000           0,147831           0,165517           0,18369           0,096457           0,119024	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,47618           0,125622           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014596           0,014748           0,029522           0,038348           0,059636           0,034770	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,998623           0,148541           0,1023606           0,197572           0,023606           0,197572           0,023500           0,165517           0,029522           0,00000           0,039871           0,053102           0,011489	Zn           0,039028           0,023682           0,168187           0,023923           0,027565           0,797362           0,146640           0,080010           0,02340           0,161594           0,017210           0,118369           0,039871           0,039871           0,034206           0,034206	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,050409           0,742994           0,82247           0,157997           0,046626           0,259314           0,026765           0,054190           0,059636           0,0597636           0,053102           0,034206           0,00000           0,05324	Cr           0,014786           0,024803           0,275972           0,015550           0,02483           0,925814           0,10604           0,153319           0,30292           0,266927           0,027017           0,060719           0,119024           0,034770           0,034783           0,052853           0,053234           0,000000
Fe,0, Al,0, Mn0 Ti0, Mg0 Ca0 Na,0 K,0 Si0, Si0, Si0, Si0, Si7 Ce V Zr Sr Ce V Zn Ni Cr	Ba         0,224740         0,150417         0,376062         0,19133         0,184645         1,262337         0,481563         0,045706         0,154034         0,00000         0,175657         0,240065         0,487079         0,163876         0,197572         0,161594         0,259314         0,266927	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,80386           0,93524           0,087493           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391           0,105072           0,014748           0,02350           0,019329           0,026765           0,027017	Zr 0,027190 0,048254 0,268745 0,031432 0,044854 0,857915 0,079325 0,159102 0,034341 0,240065 0,032391 0,00000 0,125293 0,049567 0,077210 0,077210 0,063190 0,060719	Sr         0,113571         0,147562         0,194221         0,105052         0,089562         0,475098         0,059455         0,323932         0,124264         0,487079         0,105072         0,125293         0,00000         0,147831         0,165517         0,118369         0,096457         0,119024	Ce         0,020130         0,011322         0,212467         0,014527         0,026845         0,47618         0,125622         0,014596         0,14596         0,145876         0,014596         0,145876         0,049567         0,049567         0,029522         0,038348         0,059636         0,034770	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,998623           0,148541           0,1023606           0,197572           0,023606           0,197572           0,023607           0,023608           0,197572           0,023607           0,039871           0,039871           0,053102           0,011489	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,023923 0,029565 0,797362 0,146640 0,080010 0,022340 0,161594 0,019329 0,017210 0,118369 0,037210 0,038348 0,039871 0,038348 0,039871 0,039871 0,038246 0,032853	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,050409           0,742994           0,82247           0,157997           0,046626           0,259314           0,026765           0,053102           0,053102           0,053102           0,053204	Cr 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550 0,062483 0,925814 0,100604 0,153319 0,030292 0,266927 0,027017 0,027017 0,027017 0,027017 0,011489 0,032853 0,052853 0,052853 0,052854
Fe₂0,         Al₂0,         Mn0         Ti0₂         Mg0         Ca0         Na₂0         K₂0         Si0₂         Ba         Nb         Zr         Sr         Ce         V         Zn         Ni         Cr         xi	Ba           0,224740           0,150417           0,376062           0,19133           0,184645           1,262337           0,481563           0,045706           0,154034           0,00000           0,175657           0,240065           0,163876           0,197572           0,161594           0,266927           5,027721	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,80386           0,93524           0,87493           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391           0,014748           0,023050           0,014748           0,022050           0,027017           1,643048	Zr           0,027190           0,048254           0,268745           0,031432           0,04854           0,857915           0,079325           0,159102           0,034341           0,240065           0,032391           0,00000           0,125293           0,0477210           0,037312           0,077210           0,063190           0,060719           2,272606	Sr           0,113571           0,147562           0,194221           0,105052           0,089562           0,495098           0,059455           0,323932           0,124264           0,487079           0,125293           0,00000           0,145517           0,148349           0,096457           0,190224	Ce       0,020130       0,011322       0,212467       0,014527       0,026845       0,847618       0,125622       0,014596       0,14596       0,145876       0,047567       0,020952       0,038348       0,059636       0,034770       1,883479	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,978623           0,148541           0,1023606           0,197572           0,023606           0,197572           0,02350           0,02350           0,02350           0,02350           0,02350           0,039871           0,039871           0,039871           0,031489           2,253932	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,02923 0,029565 0,797362 0,146640 0,080010 0,022340 0,161594 0,019329 0,019329 0,017210 0,019329 0,03848 0,039871 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,03848 0,039872 0,00000 0,00000 0,000000 0,00000000	Ni           0,028996           0,038392           0,202749           0,030209           0,050409           0,742994           0,082247           0,157997           0,046626           0,259314           0,026765           0,054360           0,055436           0,055436           0,053102           0,032204           0,053234           2,026524	Cr 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550 0,062483 0,925814 0,100604 0,153319 0,030292 0,266927 0,027017 0,0000
Fe₂0₃         Al₂0₅         MnO         TiO₂         MgO         CaO         Na₂O         K₂O         SiO₂         Ba         Nb         Zr         Sr         Ce         V         Zn         Ni         Cr         τ.i         vt/τ.i	Ba         0,224740         0,150417         0,376062         0,196133         0,184645         1,262337         0,481563         0,045706         0,154034         0,000000         0,175657         0,240065         0,163876         0,197572         0,161594         0,259314         0,26927         5,027721         0,304744	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,80386           0,093524           0,087493           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391           0,014748           0,023050           0,0173657           0,020707           1,043048           0,932516	Zr         0,027190         0,048254         0,268745         0,031432         0,04854         0,857915         0,079325         0,159102         0,034341         0,240065         0,032391         0,00000         0,125293         0,079312         0,077310         0,063790         0,063790         0,0647190	Sr           0,113571           0,147562           0,194221           0,105052           0,089562           0,475098           0,059455           0,323932           0,124264           0,487079           0,105072           0,125293           0,00000           0,147831           0,165517           0,118369           0,09457           0,11924           3,017358           0,507785	Ce       0,020130       0,011322       0,212467       0,014527       0,026845       0,847618       0,125622       0,072055       0,14596       0,14596       0,14596       0,147831       0,00000       0,029522       0,038348       0,059636       0,034770       1,883479       0,813478	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,98623           0,148541           0,1023606           0,197572           0,023500           0,073012           0,029522           0,00000           0,039871           0,053102           0,053102           0,05312           0,253932           0,679776	Zn           0,039028           0,023682           0,168187           0,02923           0,02955           0,797362           0,146640           0,080010           0,02340           0,161594           0,019329           0,077210           0,118369           0,03848           0,038971           0,0352853           0,0352853           1,872518           0,818240	Ni           0,028976           0,038392           0,202749           0,030207           0,050409           0,742974           0,082247           0,157997           0,046626           0,259314           0,026765           0,054360           0,059364           0,059304           0,053102           0,034206           0,033234           2,026524           0,756057	Cr         0,014786         0,024803         0,275972         0,015550         0,062483         0,925814         0,10604         0,153319         0,30292         0,266927         0,027017         0,060719         0,011489         0,03234         0,052853         0,052853         0,050000         2,229655         0,687177
Fe₂0₃         Al₂0₅         MnO         Ti0₂         MgO         CaO         Na₂O         K₂O         SiO₂         Ba         Nb         Zr         Sr         Ce         V         Zn         Ni         Cr         τ.i         vt/τ.i         r,v,τ.	Ba         0,224740         0,150417         0,376062         0,196133         0,184645         1,262337         0,481563         0,045706         0,154034         0,000000         0,175657         0,240065         0,163876         0,161594         0,259314         0,26927         5,027721         0,304744         0,936849	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,80386           0,093524           0,087493           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391           0,014748           0,023050           0,014748           0,023050           0,024765           0,027017           1,643048           0,932516           0,95952	Zr       0,027190       0,048254       0,268745       0,031432       0,04854       0,857915       0,079325       0,159102       0,034341       0,240065       0,032391       0,00000       0,125293       0,079312       0,077210       0,063190       0,063719       2,272606       0,674190       0,991755	Sr           0,113571           0,147562           0,194221           0,105052           0,089562           0,475098           0,059455           0,323932           0,124264           0,487079           0,105072           0,125293           0,00000           0,147831           0,165517           0,118369           0,074573           0,119324           3,017358           0,507785           0,788989	Ce           0,020130           0,011322           0,212467           0,014527           0,026845           0,847618           0,125622           0,072055           0,014596           0,14596           0,14596           0,014596           0,147831           0,00000           0,029522           0,038348           0,059636           0,034770           1,883479           0,813478           0,989681	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,98623           0,148541           0,1023606           0,197572           0,023500           0,073012           0,023507           0,023508           0,039871           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053102           0,053103           0,053104           0,053105           0,053105           0,053105           0,053105           0,053105           0,053105           0,053105           0,053105           0,053105           0,053105           0,053	Zn           0,039028           0,023682           0,168187           0,02923           0,02955           0,797362           0,146400           0,080010           0,022340           0,161594           0,017920           0,17210           0,18369           0,039871           0,039871           0,0352853           1,872518           0,818240           0,992117	Ni           0,028976           0,038392           0,202747           0,30207           0,30207           0,30207           0,30207           0,30207           0,30207           0,30207           0,050407           0,42247           0,157997           0,46626           0,259314           0,024765           0,03100           0,059436           0,059436           0,059436           0,053102           0,034206           0,034206           0,0334           0,05334           2,026524           0,756057           0,993808	Cr       0,014786       0,024803       0,275972       0,015550       0,062483       0,925814       0,10604       0,153319       0,30292       0,266927       0,027017       0,060719       0,034770       0,034770       0,052853       0,
Fe₂0₃         Al₂0₅         MnO         Ti0₂         MgO         CaO         Na₂O         K₂O         SiO₂         Ba         Nb         Zr         Sr         Ce         V         Zn         Ni         Cr                  r.i         v,τ.	Ba         0,224740         0,150417         0,376062         0,19133         0,184645         1,262337         0,481563         0,045706         0,154034         0,000000         0,175657         0,240065         0,487079         0,163876         0,259314         0,26927         5,027721         0,304744         0,936849	Nb           0,010764           0,006135           0,198744           0,002730           0,13806           0,80386           0,93524           0,087493           0,005438           0,175657           0,00000           0,032391           0,015072           0,014748           0,023050           0,024765           0,027017           1,643048           0,932516           0,95952	Zr         0,027190         0,048254         0,268745         0,031432         0,04854         0,857915         0,079325         0,159102         0,034341         0,240065         0,032391         0,00000         0,125293         0,049567         0,077312         0,047210         0,63190         0,647190         0,97755	Sr         0,113571         0,147562         0,194221         0,105052         0,089562         0,475098         0,059455         0,323932         0,124264         0,487079         0,105072         0,125293         0,00000         0,147831         0,056517         0,118369         0,196517         0,118369         0,197358         0,507785         0,788989	Ce         0,020130         0,212467         0,014527         0,026845         0,847618         0,125622         0,072055         0,014596         0,147831         0,00000         0,029522         0,038348         0,059636         0,034770         1,883479         0,8813478	V           0,020118           0,013033           0,275157           0,015137           0,062147           0,98623           0,148541           0,1023606           0,17572           0,023500           0,073012           0,029522           0,000000           0,039871           0,053102           0,011489           2,253932           0,679776           0,988464	Zn 0,039028 0,023682 0,168187 0,029565 0,797362 0,146640 0,080010 0,022340 0,161594 0,019329 0,077210 0,118369 0,038348 0,039871 0,038348 0,039871 0,03800 1,872518 0,818240 0,922117	Ni       0,028976       0,038392       0,202747       0,30207       0,3050407       0,3742974       0,082247       0,082247       0,157997       0,46626       0,259314       0,026765       0,03120       0,054637       0,059436       0,059436       0,053102       0,034206       0,05334       2,026524       0,756057       0,93808	Cr 0,014786 0,024803 0,275972 0,015550 0,062483 0,925814 0,100604 0,153319 0,030292 0,266927 0,027017 0,027017 0,027017 0,027017 0,034770 0,011489 0,052853 0,052855 0,052855 0,05585 0,05585 0,05585 0,05585 0,05585 0,05585

# Taula 2

Matriu de variació composicional dels 26 individus caracteritzats.



Gràfic bivariant dels valors ln(K<sub>2</sub>0/MG) en abscisses i ln(Rb/MG) en ordenades. MG: mitjana geomètrica en la transformació en logaritmes de raons centrats. L'el·lipse no representa uns límits probabilístics i es dóna únicament a nivell orientatiu.

això, és important destacar que pràcticament la totalitat dels individus caracteritzats presenten concentracions molt altes en aquest component, sense que hi hagi base, pel moment, perquè siguin interpretades com a contaminacions. A més, aquests mateixos individus presenten unes concentracions en K<sub>2</sub>O també molt elevades. En tots dos components, geoquímicament relacionats, les concentracions són clarament superiors al que és habitual en les matrius ceràmiques, i són, per si soles, unes característiques importants i discriminants de 22 dels 26 individus caracteritzats (fig. 1).

Com a resum del tractament estadístic, es presenta el dendrograma (fig. 2) que resulta de l'anàlisi de conglomerats realitzada, amb el programa S-Plus 2000 (MathSoft, 1999), emprant la distància euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O,  $K_2O$ , SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons centrats. El dendrograma comença amb els 26 individus que es troben a la part inferior de la figura. Llavors, es realitzen una sèrie de fusions, pas a pas, en les quals s'agrupen bé dos individus, bé un individu amb un grup, o bé dos grups, fins a obtenir un únic grup format per tots els individus. Com més allunyada de la base del dendrograma es realitza aquesta fusió, més gran és la diferència en la composició química considerada dels individus o grups que es fusionen. L'estudi del dendrograma permet observar l'existència de fins a 7 agrupacions diferenciades, quatre de les quals (7, 1, 2 i 3) estan compostes per un únic individu. Aquestes agrupacions, que s'han de relacionar amb produccions poc representades en aquest estudi, s'identifiquen en individus procedents del conjunt de Sant Honorat i corresponen als tres tipus de produccions estudiades. Així, la 3 inclou l'individu MJ0384, que és una pisa arcaica; la 1 i la 2, els individus MJ0373 i MJ0378, respectivament, que són vaixella verda; i, finalment, la 7, l'individu MJ0407, que és una comuna vidriada. Els 22 individus restants, també inclouen els tres tipus de produccions estudiades i procedeixen tant del conjunt de Sant Honorat com del taller del carrer de l'Hospital. Aquests 22 individus són els que presentaven valors anormalment alts de K<sub>o</sub>O i Rb (fig. 1) i es classifiquen en tres agrupacions (4, 6 i 5), les diferències de les quals es deuen, bàsicament, al seu contingut de CaO (fig. 3). Aquesta dependència es comprova, igualment, amb el resultat de l'anàlisi discriminant quadràtica pas a pas, realitzada amb el programa Statgraphics 5.0, sobre la subcomposició Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO,, CaO, Na,O, K,O, SiO,, Ba, Rb, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni, Cr i MgO, que ha estat utilitzat com a divisor en la transformació de logaritmes de raons. En primer lloc, es realitza una anàlisi de la variància-covariància entre aquestes tres agrupacions considerades (4, 5 i 6) per tal d'identificar els components amb un major poder discriminant, i que en aquest cas són els components transformats CaO i, en molta menor mesura, Zr. Aquests components transformats són retinguts per calcular les funcions de classificació i les funcions discriminants. El gràfic d'aquestes dues primeres funcions discriminants (fig. 4), que explica el 100% de la dispersió total, mostra la clara discriminació que hi ha entre les tres agrupacions, gràcies, tal com ha quedat ja indicat, als valors relatius de CaO. És important destacar aquí com els cinc individus procedents del taller del carrer de l'Hospital queden perfectament integrats en les agrupacions 4 i 5, i mostren clarament la compatibilitat química entre els individus d'aquestes agrupacions procedents del conjunt de Sant Honorat i la producció del taller del carrer de l'Hospital. Les variacions en el contingut de CaO es poden deure a qüestions tant relacionades amb variacions naturals en les matèries primeres com, possiblement, a variacions



Dendrograma que resulta de l'anàlisi de conglomerats realitzada emprant la distància euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons centrats. Els punts negres indiquen els individus procedents del taller del carrer de l'Hospital.

intencionades derivades de la tecnologia de producció. En aquest sentit, sembla que es pot interpretar hipotèticament el fet que les produccions de pisa arcaica tendeixen a presentar concentracions més altes en calci que la resta de produccions (fig. 3). En tot cas, les similituds geoquímiques que hi ha entre aquestes tres agrupacions i la seva dependència respecte dels continguts de calci, semblen recolzar-hi una relació, que podria deure's a compartir un mateix origen comú, en un sentit més o menys estricte. Finalment, hem procedit a la contrastació dels resultats obtinguts amb aquests 26 individus respecte del banc de dades rellevant de què disposa l'ERAUB. Per a la qual cosa, s'han considerat 602 individus que pertanyen a les produccions tardanes de Mataró i Barcelona (Buxeda i Cau, 2004; 2005), a les produccions alto-medievals de Barcelona (Buxeda i Cau, 2006) i a les pises dels segles XIV a XVIII dels centres productors de Barcelona, Reus, Vilafranca del Penedès, Lleida, Paterna, Manises, Villafeliche, Terol, Muel, Talavera de la Reina, Puente del Arzobispo i Sevilla, com també dels centres receptors de Girona, Mataró i de l'illa de Gran Canària (Buxeda et alii, 2001; Garcia Iñañez, 2007; Garcia Iñañez et alii, en premsa-c). La matriu de variació composicional dels 18 components retinguts inicialment, pels 628 individus considerats, mostra ara un augment de la variació total (vt = 2,431447), clarament lligat al seu caràcter poligènic i,



CaO (Sant Honorat-Hospital)

Histograma dels valors normalitzats del CaO. Cada cel·la correspon a un individu. 4, 5 i 6 fan referència a l'agrupació a la qual pertany. P: pisa arcaica.



Figura 4

Gràfic bivariant de les dues funcions discriminants resultant de l'anàlisi discriminant pas a pas entre les agrupacions 4, 5 i 6.

també, a l'existència de diversos processos d'alteració i contaminació. En aquest cas, l'origen de la variació composicional és causat, principalment, per les variacions relatives dels components Ni, Sr, Na<sub>2</sub>O i, sobretot, CaO (vt/ $\tau_i$ <0,5, és a dir <50%). Per contra, únicament el TiO<sub>2</sub> imposa una baixa variabilitat en emprar-se com a denominador en la transformació en logaritmes de raons (vt/ $\tau_i$ >0,9).

Com a resum del tractament estadístic, es pot veure el dendrograma (fig. 5) que resulta de l'anàlisi de conglomerats realitzada emprant la distància euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO, MgO, CaO, SiO\_2, Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons emprant el TiO<sub>2</sub> com a divisor. Cal destacar que els components Na<sub>2</sub>O i K<sub>2</sub>O no han estat ara considerats, ja que un nombre important dels individus de comparació presenten un doble procés d'alteració i contaminació, a

través de l'alteració de la fase vítria de la ceràmica i una subsegüent cristal·lització d'analcima, una zeolita sòdica, com a fase secundària, que provoca la lixiviació del K<sub>o</sub>O i un enriquiment amb Na<sub>o</sub>O al·lòcton. Com es veurà, aquest doble procés afecta també l'individu MJ0378 (agrupació 2) del conjunt aquí caracteritzat. L'estudi del dendrograma permet observar com les tres agrupacions formades per més d'un individu i relacionades amb el taller del carrer de l'Hospital (4, 5 i 6) es troben aïllades i no presenten similituds composicionals amb cap altre material de comparació. El mateix succeeix amb les agrupacions 1 i 7, formades per un únic individu, que no presenten cap similitud significativa i romanen aïllades. Per contra, sí que s'observen similituds entre l'agrupació 2 (l'individu MJ0378) i el grup de referència del centre productor de pisa de Paterna, com també entre l'agrupació 3 (l'individu MJ0384) i el grup de referència de majòlica de Barcelona BCN-DR/PI.

Un estudi més acurat de la possible significació de la similitud de l'individu MJ0378 (agrupació 2) amb el grup de referència (GR) de Paterna s'ha realitzat a través del càlcul de la distància de Mahalanobis al centroide d'aquest grup de referència, constituït per 18 individus. Aquesta distància es calcula segons

$$D^{2} = (y - \mu) \Sigma^{-1} (y - \mu),$$

on y és el vector de logaritmes de raons de l'individu que es compara,  $\mu$  és el vector de mitjanes de logaritmes de raons del GR de Paterna i  $\Sigma^1$  és la inversa de la matriu de covariàncies de logaritmes de raons d'aquest GR. La significació d'aquesta distància pot valorar-se mitjançant el càlcul de la T<sup>2</sup> de Hotelling (Davis, 1986) segons

$$\mathrm{T}^2 = \frac{n_\mathrm{a} \, n_\mathrm{b}}{n_\mathrm{a} + n_\mathrm{b}} \mathrm{D}^2 \; ,$$

on  $n_a$  correspon al nombre d'individus considerats en y (1 en aquest cas) i  $n_b$  correspon al nombre d'individus considerats en el GR emprat. Aquest valor es transforma després en un test F d'igualtat multivariant segons

$$F = \left(\frac{n_a + n_b - s - 1}{(n_a + n_b - 2)s}\right)T^2$$
,

on **s** és el nombre de variables emprades en el càlcul de  $D^2$ , amb **s** i ( $n_a+n_b-s-1$ ) graus de llibertat. D'aquí, finalment, se n'obté la probabilitat de pertànyer al grup de



Dendrograma que resulta de l'anàlisi de conglomerats realitzada emprant la distància euclidiana al quadrat i el mètode aglomeratiu del centroide, sobre la subcomposició Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, SiO<sub>2</sub>, Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Zn, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons emprant el TiO<sub>2</sub> com a divisor. Les fletxes indiquen les agrupacions d'un únic individu.



Histograma de les distàncies de Mahalanobis al centroide del GR de BCN-PI, amb indicació de la probabilitat associada (P).

referència. En aquest cas s'han fet els càlculs sobre la subcomposició  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , MnO,  $TiO_2$ , MgO, CaO,  $SiO_2$ , Ba, Nb, Zr, Sr, Ce, V, Ni i Cr, transformada en logaritmes de raons emprant el Zn com a divisor, i excloent el  $K_2O$  i el Na<sub>2</sub>O per la presència del doble procés d'alteració i contaminació en l'individu MJ0378. Malgrat les dificultats que planteja el baix nombre d'individus en el GR (18) respecte de les variables transformades emprades (15), els resultats mostren que les probabilitats de l'individu MJ0378 de pertànyer a aquest GR són únicament del 0,04%, fet que obliga a concloure que, malgrat les similituds observades, aquest individu no es pot classificar dins del GR de Paterna.

La situació és diferent pel que fa a l'individu MJ0384 (agrupació 3) en relació al GR de BCN-DR/PI. Aquest grup de referència inclou els individus procedents dels abocadors de les drassanes de Barcelona i de les voltes de l'església de Santa Maria del Pi (Garcia Iñañez, 2007). Malgrat que formen una única agrupació, sembla possible una certa diferenciació entre, aproximadament, els dos conjunts. En aquest cas, per la mateixa subcomposició que en el cas anterior, el GR consta de 33 individus, fet que augmenta de manera important la significació de

QUARHIS, ÈPOCA II, NÚM. 3 (2007), pp. 160-179

la probabilitat associada. Com es pot veure en l'histograma de la fig. 6, l'individu MJ0384, sense superar el llindar del 5%, sí que presenta una similitud destacable amb aquest GR. Aquesta similitud és igualment compartida per altres individus, entre els quals es troben materials d'època tardoromana, com ara el grup BC-2/PL-C (Buxeda i Cau, 2005) corresponent al grup PR/V definit arqueològicament (Beltrán de Heredia Bercero, 2005), que mostren, molt possiblement, una clara continuació en l'explotació dels mateixos materials per a la producció ceràmica en el pla de Barcelona. D'aquesta manera, es confirma ulteriorment la provinença del pla de Barcelona per a aquestes produccions, incloent-hi la de la present agrupació 3.

D'aquesta manera, l'estudi dels resultats de la caracterització química mostren l'existència de fins a 7 produccions diferents, de les quals, les produccions dels grups 1 i 7 (Taula 3), compostes per un únic individu, no poden associar-se, actualment, amb cap altra producció. Una situació similar es produeix amb la producció representada pel grup 2 (Taula 3), compost també per un únic individu. En aquest cas, els resultats han mostrat una certa similitud amb les produccions de Paterna. Malgrat això, en sentit estricte, aquesta similitud no pot sostenir-se sobre la base actual del nostre coneixement i, tot i no descartar un possible origen en l'àrea de València, per ara, aquesta producció ha de quedar sense cap atribució de provinença segura.

Una situació radicalment diferent es planteja per a la resta d'agrupacions, que inclouen 23 dels 26 individus caracteritzats. Així, la producció representada pel grup 3 (Taula 3) pot relacionar-se, encara que no identificar-se, amb les produccions del pla de Barcelona iniciades ja amb les produccions tardoromanes del grup BC-2/PL-C -PR/V (Beltrán de Heredia Bercero, 2005; Buxeda i Cau, 2005) i que conformaran la gran producció de pisa del GR BCN-DR/PI, des del segle XIV en endavant (Garcia Iñañez, 2007; Garcia Iñañez et alii, en premsa-b). Malgrat tot, aquesta no és l'única producció originària de Barcelona, sinó que els grups 4, 5 i 6 (Taula 3) semblen representar variacions, naturals i/o intencionals, en les produccions dels tallers associables amb el taller recentment excavat al carrer de l'Hospital. Aquesta identificació no vol pas dir, necessàriament, que aquestes produccions provinguin del taller del carrer de l'Hospital, ni tan sols que provinguin del mateix taller, sigui aquest quin sigui. En realitat, el que es pot concloure és un origen

	Grup 4 (n=6)		Grup 5 (n=9)		Grup 6 (n=7)		Grup 1	Grup 2	Grup 3	Grup 7
	m	desv. est.	m	desv. est.	m	desv. est.	(MJ0373)	(MJ0378)	(MJ0384)	(MJ0407)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,15	0,23	4,92	0,25	4,95	0,32	6,54	4,88	5,11	8,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	19,27	0,37	18,18	0,66	18,28	0,73	17,81	14,49	15,06	21,92
Mn0 (%)	0,03	0,01	0,04	0,01	0,05	0,01	0,04	0,03	0,07	0,01
TiO <sub>2</sub> (%)	0,74	0,01	0,71	0,02	0,70	0,03	0,88	0,72	0,67	0,86
MgO (%)	1,55	0,02	1,56	0,09	1,68	0,09	1,45	2,15	1,78	1,23
CaO (%)	1,46	0,23	4,56	1,19	9,25	0,72	10,84	10,88	15,67	0,62
Na <sub>2</sub> 0 (%)	0,41	0,03	0,45	0,05	0,56	0,13	1,21	1,20	0,67	0,81
K <sub>2</sub> 0 (%)	6,06	0,22	5,73	0,20	5,50	0,13	1,89	2,86	4,03	3,58
SiO <sub>2</sub> (%)	65,13	0,34	63,66	1,18	58,86	0,74	59,23	62,68	56,81	62,46
Ba (ppm)	951	104	777	176	685	118	144	371	561	598
Rb (ppm)	372	28	332	22	324	31	36	147	149	132
Nb (ppm)	17	1	16	1	16	1	18	17	16	18
Zr (ppm)	125	7	128	9	116	7	120	219	160	234
Sr (ppm)	84	8	94	7	107	10	319	199	183	71
Ce (ppm)	67	9	62	6	67	5	58	57	50	73
V (ppm)	124	2	108	7	99	6	153	74	73	141
Zn (ppm)	111	9	93	6	97	4	110	71	131	76
Ni (ppm)	28	4	27	3	31	5	45	24	40	40
Cr (nnm)	9/	6	87	8	80	4	165	75	69	126

Taula 3

Mitjanes (m) i desviacions estàndard (desv. est.) sobre els valors normalitzats per les agrupacions definides. ppm = parts per milió; n = nombre d'individus.

comú en una mateixa zona d'incertitud, que seria l'àrea a l'interior de la qual no és possible diferenciar analíticament les matèries primeres que podrien haver emprat els tallers assentats a la zona, compartint propòsits i objectius i amb la mateixa configuració normal, amb la mateixa tecnologia (Buxeda *et alii*, en premsa). No es pot descartar, doncs, que l'origen d'aquestes produccions es pogués trobar en un barri industrial situat a l'àrea on ha estat retrobat el taller del carrer de l'Hospital.

# Resultats de l'estudi tecnològic

Des del punt de vista tecnològic, la major part de les agrupacions identificades es poden considerar com a produccions poc calcàries (Taula 3). La divisió entre ceràmiques calcàries (CaO > 5-6%) i poc calcàries (CaO < 5-6%) és una de les divisions fonamentals pel que respecta a la tecnologia ceràmica. Normalment, els alts continguts en CaO d'una ceràmica es deuen a una presència important de carbonat càlcic, o calcita, la descomposició de la qual es produeix a altes temperatures segons

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Aquesta descomposició afavoreix, per una banda, la cristal·lització de calco-silicats i calco-alumini-silicats d'alta temperatura i, d'altra banda, la presència de CO<sub>3</sub>, el gas que provoca l'aparició d'una microestructura cel·lular (Tite *et alii*, 1982). A més, les pastes calcàries afavoreixen, en coccions majoritàriament oxidants, el desenvolupament de colors clars a altes temperatures, a causa del desenvolupament de certs piroxens i al baix desenvolupament dels òxids de ferro (Maniatis et alii, 1981; Maniatis et alii, 1983; Molera et alii, 1998). Previsiblement, aquests colors suaus són altament desitjats per al cos ceràmic de les pises, ja que així s'evita un major contingut en partícules opacifitzants en el vidriat per tal que aquest sigui totalment opac. Pel contrari, en les vaixelles verdes és preferible un color de pasta grisós o fosc, típic de les coccions preferentment reductores. D'aquesta manera, s'obté una tonalitat fosca a la pasta que, en contrast amb el vidriat verd de la coberta, proporciona una tonalitat verdosa encara més fosca.

Com es pot observar en la fig. 7, on se situen els individus caracteritzats en l'anomenat triangle ceràmic, el sistema  $SiO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO, s'aprecia l'existència de dues agrupacions, corresponents als grups 4 i 5, com



Triangle ceràmic en el sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO. an = anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>); mu = mul·lita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>); gh = gehlenita (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>); wo = wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>); qtz = quars (SiO<sub>2</sub>).

també d'un individu aïllat (grup 7), ubicades en el triangle d'equilibri termodinàmic quars-anortita-mullita, o en el límit entre aquest i el triangle quars-anortita-wollastonita, com correspon a les produccions poc calcàries. A més, s'observa la presència d'una agrupació (corresponent al grup 6) i de tres individus aïllats (grups 1, 2 i 3) en el triangle d'equilibri termodinàmic quars-anortita-wollastonita, típic de produccions calcàries. Aquests triangles d'equilibri termodinàmic indiquen els minerals que, partint d'un magma amb la composició d'aquests individus, cristal·litzarien durant el seu refredament. Evidentment, en l'estudi de les ceràmiques no es parteix d'un magma, sinó d'una pasta composta per minerals argilosos i d'altres, que forma part tant de la fase argilosa com de les partícules no plàstiques o desgreixadors. Ara bé, a mesura que la temperatura augmenta durant la cocció, les fases minerals primàries començaran un procés de descomposició que propiciarà la formació d'una fase vítria i la cristal·lització de fases cristal·lines d'alta temperatura. D'aquesta manera, com més alta sigui la temperatura de cocció assolida durant la cocció, cal esperar que les fases cristal·lines s'aproximin a les que delimiten el seu triangle d'equilibri termodinàmic (Maggetti, 1981; Heimann, 1989).

Aquesta descomposició de les fases primàries i la formació de fases de cocció, permet, a través de l'estudi dels difractogrames, l'estimació de les temperatures de cocció equivalents (TCE). Per això, es consideren les diferents associacions de fases cristal·lines presents a cada individu, amb les quals es conformen les diverses fàbriques que pot presentar cada grup químic. A partir dels canvis mineralògics observats, tot establint escales mineralògiques, s'infereixen, finalment, aquestes TCE (Buxeda *et alii*, 1995).

En el cas de l'agrupació 4, es poden identificar dues fàbriques diferents. En totes dues, s'observa la presència de quars, fil·losilicats (segurament il·lites-moscovites), feldspats alcalins i, amb diferències significatives d'intensitat, hematites. La principal diferència entre les dues fàbriques és la presència o no d'espinel·la. Aquesta fase de cocció cristal·litza entre els 900-950°C, en ceràmiques poc calcàries, però amb un cert contingut d'MgO. Així, una primera fàbrica 4-a, que inclou únicament l'individu MJ0403-CV, tindria una TCE estimada per sota dels 900-950°C (en aquesta discussió, emprarem les sigles CV per indicar que l'individu és de comuna vidriada; VV, de vaixella verda i P, de pisa arcaica). El seu límit inferior és difícil de situar, tot i que es podria estimar en el rang de 800-850°C si l'hematites fos també una fase de cocció, fet que, ara per ara, és impossible de saber. La resta d'individus d'aquest grup (MJ0311-VV, MJ0312-VV, MJ0376-VV, MJ0377-CV i MJ0404-CV) s'inclouen en la fàbrica 4-b. La TCE estimada se situa entre els 900-950°C, per la cristal·lització de l'espinel·la, però per sota dels 950-1000°C, pel manteniment dels fil·losilicats (fig. 8, esquerra superior).

En el cas de l'agrupació 5, tal com s'observa en el diagrama ternari de la fig. 7, els seus individus es troben en el límit entre les ceràmiques poc calcàries i calcàries. En aquestes circumstàncies, les fases de cocció poden ser diverses, segons el contingut de CaO de l'individu concret. Així doncs, en aquesta agrupació podem definir fins a tres fàbriques segons les associacions de fases cristal·lines per DRX. La primera de les quals, 5-a, inclou un únic individu (MJ0385-P) i no presenta cap fase clara de cocció. S'hi observa quars, fil·losilicats, feldspats alcalins, calcita i hematites. La TCE que es podria estimar és, en tot cas, inferior als 850-950°C, rang en el qual haurien d'haver cristal·litzat les fases de cocció. L'estimació del límit inferior seria per sobre dels 800-850°C, en el cas que l'hematites fos una fase de cocció, fet que no pot demostrar-se. La presència de calcita, d'altra banda, implicaria una TCE inferior als 800°C, però aquesta fase pot tenir,



Esquerra superior: Difractograma de l'individu MJ0377, representatiu de la fàbrica 4-b. Dreta superior: Difractograma de l'individu MJ0374, representatiu de la fàbrica 5-b. Esquerra inferior: Difractograma de l'individu MJ0379, representatiu de la fàbrica 6-b. Dreta inferior: Difractograma de l'individu MJ0378 de l'agrupació 2. anl: analcima; cal: calcita; gh: gehlenita; hm: hematites; ill: fil·losilicats (il·litamoscovita); kfs: feldspat alcalí; pg: plagiòclasi; px: piroxè; qtz: quars; spi: espinel·la.

fàcilment, un origen secundari (Buxeda i Cau, 1995; Cau et alii, 2002). Una segona fàbrica, 5-b, composta únicament per l'individu MJ0374-P, presenta, respecte de la fàbrica 5-a, la cristal·lització de plagiòclasi, piroxè i gehlenita com a clares fases de cocció (fig. 8, dreta superior). Aquestes fases corresponen a típiques fases de cocció de ceràmiques calcàries i la seva cristal·lització es deu al contingut alt en CaO que presenta aquest individu dins d'aquesta agrupació. La TCE es pot estimar com a superior als 850-900°C, per la cristal·lització de les fases de cocció, però inferior als 950-1000°C, pel manteniment dels fil·losilicats. Cal destacar que fins a 3 individus (MJ0381-P, MJ0385-P i MJ0402-CV) presenten difractogrames que no es poden associar clarament ni a la fàbrica 5-a, ni a la fàbrica 5-b, ja que sembla que s'hi detecten fases inci-



pients de cocció, però l'atribució no és segura. Finalment, 4 individus (MJ0371-VV, MJ0372-VV, MJ0405-CV i MJ0406-CV) componen la fàbrica 5-c, també d'alta temperatura. En aquest cas, la principal diferència amb la fàbrica 5-a és, de manera similar a com succeïa amb la fàbrica 4-b, la cristal·lització de l'espinel·la com a fase de cocció. També aquí, la cristal·lització de l'espinel·la s'explica perquè aquests individus presenten el caràcter més poc calcari d'aquesta agrupació. La TCE es pot estimar com a superior als 900-950°C, per la cristal·lització de l'espinel·la, però inferior als 950-1000°C, pel manteniment dels fil·losilicats. Cal destacar que, en principi, en aquesta agrupació, la pisa arcaica es comporta majoritàriament com a ceràmica calcària, mentre que la vaixella verda ho fa com a ceràmica poc calcària.

L'agrupació 6, clarament calcària, presenta dues fàbriques ben diferenciades. En primer lloc, la fàbrica 6-a és similar a la ja descrita fàbrica 5-b, amb la presència de quars, fil·losilicats, feldspats alcalins, calcita i hematites, junt a clares fases de cocció com són la plagiòclasi, el piroxè i la gehlenita. La TCE es pot estimar com a superior als 850-900°C, per la cristal·lització de les fases de cocció, però inferior als 950-1000°C, pel manteniment dels fil·losilicats. Aquesta fàbrica inclou 6 dels 7 individus



Microfotografia de MER de l'individu MJ0311 (agrupació 4). La barra d'escala indica 100  $\mu m.$ 

d'aquesta agrupació (MJ0310-P, MJ0370-VV, MJ0380-P, MJ0382-P, MJ0383-P i MJ0386-CV). El darrer individu (MJ0379-P), conforma la fàbrica 6-b, on s'observa la desaparició dels fil·losilicats i de la gehlenita, alhora que hi ha un desenvolupament important de la plagiòclasi i del piroxè (fig. 8, esquerra inferior). Aquestes característiques permeten estimar una TCE superior als 1050°C, típica d'una sobrecocció.

Finalment, pel que fa a les quatre agrupacions formades per un únic individu, l'estimació de la TCE és molt problemàtica ja que no es tenen prou elements comparatius. Malgrat tot, sí que val la pena destacar la presència clara d'analcima en l'individu MJ0378-VV (fig. 8, dreta inferior). Aquesta zeolita sòdica s'ha observat sovint com una cristal·lització secundària, produïda durant l'enterrament, com a fruit d'un doble procés d'alteració i contaminació. En un primer moment, s'alteraria la fase vítria, fet que comportaria la pèrdua de part del potassi inicial. Subsegüentment, cristal·litzaria aquesta fase mineral, i fixaria el sodi de les aigües circulants (Buxeda, 1999; Schwedt *et alii*, 2006). La identificació d'aquest complex procés d'alteració i contaminació és característica en ceràmiques calcàries, cuites en el rang de sobrecoccions

poc severes (950/1.000-1.050°C), que és el rang en què es pot estimar la TCE d'aquest individu per la descomposició dels fil·losilicats i el manteniment de la gehlenita. Com ja ha estat destacat en discutir els resultats químics, la pèrdua de potassi i l'enriquiment en sodi s'han de tenir en compte en avaluar la similitud composicional amb altres ceràmiques caracteritzades. Pel que fa a l'individu calcari MJ0373-VV (agrupació 1), l'absència de fil·losilicats i gehlenita, junt amb la presència de plagiòclasi i piroxè, de manera similar a l'observat a la fàbrica 6-b, permet estimar una TCE superior als 1050°C, que correspon i explica l'aspecte de sobrecocció que presenta. L'individu calcari MJ0384-P (agrupació 3) tampoc no presenta fil·losilicats, però sí que s'hi observa la presència de gehlenita, junt a la plagiòclasi i al piroxè. Aquesta associació de fases cristal·lines, similar a la de l'individu MJ0378-VV (agrupació 2), excepte per l'absència d'analcima, permet estimar, igualment, una TCE en el rang de sobrecocció poc severa 950/1.000-1.050°C. Finalment, respecte de l'individu poc calcari MJ0407-CV (agrupació 7), la manca d'elements comparatius limita extraordinàriament la interpretació del seu difractograma. Malgrat tot, sembla identificar-se, junt als fil·losilicats, la presència de mul·lita. En aquest cas, es podria estimar una TCE en el rang 950-1.000°C.

Pel que fa a la caracterització dels vidriats, l'estudi ha permès observar que les ceràmiques de vaixella verda de les produccions de Barcelona (MJ0311 i MJ0312, agrupació 4) presenten un vidriat de plom, amb presència d'alteracions, on el color verd ha estat aconseguit gràcies a la presència de ferro, sense coure, en una cocció reductora (fig. 9), les restes de la qual es poden observar en la matriu, encara que la posterior reoxidació parcial indica que la darrera fase del refredament s'ha realitzat en atmosfera oxidant. Efectivament, la decoració verda característica d'aquesta vaixella s'aconsegueix a conseqüència de la difusió d'ions Fe2+ de la matriu ceràmica en el vidriat. La presència de Fe2+ en el vidriat, conjuntament amb el color grisós de la pasta reduïda, proporciona una tonalitat verdosa més o menys fosca a la coberta vidriada. Aquest fet no implica necessàriament que la cocció de la ceràmica hagués estat realitzada mitjançant un procés de cocció reductora intencional. Aquestes vaixelles ceràmiques es troben vidriades completament, fet que provoca que durant la cocció de la peça i del vidriat alhora no es permeti l'escapament lliure dels gasos produïts durant la cocció a l'interior del cos ceràmic, com són CO o CO



Microfotografia de MER de l'individu MJ0310 (agrupació 6). La barra d'escala indica 100  $\mu m.$ 



## Figura 11

Microfotografia de MER de l'individu MJ0310 (agrupació 6). La barra d'escala indica 10 µm.

per exemple, a causa de la fusió del vidriat que segella la peça. Aquest fet també està relacionat amb la reducció de la pasta ceràmica. La pasta d'aquesta vaixella verda, normalment poc calcària, queda reduïda en gran part com a conseqüència de la presència de gasos procedents de la combustió que no han pogut escapar perquè la fusió del vidriat ho ha impedit, fet que no permet que la possible atmosfera oxidant arribi a la pasta, que es manté així reduïda en gran part (Molera *et alii*, 1997). En tot cas, l'observació de la interfície entre el vidriat i la matriu sembla suggerir l'existència d'un doble procés de cocció, amb un primer bescuitat de la peça i una segona cocció per al vidriat.

Els resultats no són tan clars en el cas de l'individu de vaixella verda MJ0378 (agrupació 2), ja que la microanàlisi per MER-EDX del vidriat indica una presència de coure que es podria relacionar amb el color verd d'aquesta coberta. Cal destacar que aquest individu, junt amb l'individu, també, de vaixella verda MJ0373 (agrupació 1), mostren les concentracions de Cu, al cos ceràmic, més altes de totes (435 i 520 ppm, respectivament). Tot i que és impossible, per ara, concretar l'origen d'aquestes altes concentracions de Cu, és plausible la hipòtesi que formi part de la difusió del vidriat de la coberta en el cos ceràmic, testimoniat per les altíssimes concentracions de Pb. Aquests indicis permeten de suposar que en aquests casos es podria haver intentat aconseguir el color verd amb l'addició de Cu al vidriat.

Finalment, pel que fa a la pisa arcaica estudiada per MER (MJ0374 i MJ0381, agrupació 5; MJ0310, agrupació 6; MJ0384, agrupació 3), tota atribuïble a les produccions de Barcelona, presenta sempre un vidriat de plom molt alterat, tot presentant zones clares en la part interior en contacte amb la matriu i zones fosques, alterades, en la part externa (fig. 10). En tots els casos es documenta la utilització d'òxid d'estany (SnO<sub>3</sub>) emprat com a opacifitzant, observable en la matriu grisa del vidriat com a inclusions més brillants, que s'identifiquen bé gràcies a la seva microanàlisi (fig. 11). L'opacifització dels vidriats de plom és necessària ja que aquests vidriats són, en principi, transparents. Amb tot, aquestes inclusions d'estany pot ser que no siguin les úniques responsables de l'opacitat del vidriat, ja que també hi poden jugar un paper rellevant les inclusions de quars o feldspats, com també les possibles bombolles immerses en el vidriat. D'aquesta manera, l'opacitat és deguda, finalment, a la reflexió, refracció i dispersió de la llum en incidir sobre totes aquestes partícules i bombolles disperses en la matriu vítria (Vendrell-Saz et alii, 2000; Molera et alii, 2001). Si a aquesta opacifització s'hi afegeix que les pastes de les pises arcaiques, com també les posteriors pises, presenten, en general, una tonalitat cremosa, rosada o beix clar, aconseguida amb la utilització de pastes calcàries, s'assegura que el color de la matriu no ressalti a través del vidriat. A més, cal indicar que en tots els casos estudiats sembla que la coberta fou fixada en una segona cuita, sobre la peça prèviament bescuitada. Pel que respecta a la decoració de l'individu MJ0310, les línies de la decoració sembla que corresponen a la presència de ferro i, de manera molt minoritària, coure, que podrien haver adquirit aquesta coloració en una cocció reductora. Malgrat tot, aquest punt precisa d'ulteriors confirmacions.

# Conclusions

L'estudi arqueomètric ha permès la identificació de fins a 7 agrupacions diferents en el conjunt de Sant Honorat, de les quals, quatre es troben representades per un únic individu, mentre que les altres tres agrupen 22 dels 26 individus caracteritzats.

De les agrupacions representades per un únic individu, el grup 1 i el grup 7, per ara, no es poden posar en relació amb cap producció. En el cas de la producció del grup 2, hi ha certs elements que el relacionen amb les produccions de Paterna, però la identificació no és certament positiva. El fet que es pogués relacionar definitivament amb una producció de l'àrea valenciana resta, doncs, com a hipotètica. Un cas a part mereix la producció representada pel grup 3, de pisa arcaica, que es relaciona clarament amb els productes del pla de Barcelona, especialment amb els que posteriorment donaran lloc a la major producció de pisa de la ciutat, del segle XIV en endavant (la producció anomenada BCN-DR/PI). A més, les tres agrupacions restants, els grups 4, 5 i 6, semblen correspondre tots a una única producció, amb una gran variabilitat en el contingut de calci, en part, possiblement, buscada intencionadament per a la producció de la pisa arcaica. Aquesta producció, que a més de pisa arcaica inclou la vaixella verda i la ceràmica comuna vidriada, es relaciona clarament amb el recentment excavat taller del carrer de l'Hospital. Aquesta identificació no vol pas dir, necessàriament, que el conjunt de Sant Honorat provingui d'aquest taller, tot i que res permet de sostenir el contrari, però sí que indica clarament que

podria correspondre a una producció que es faria al voltant d'aquest taller, en sentit ampli. És a dir, als tallers que, possiblement en la mateixa zona, poguessin estar treballant amb les mateixes matèries primeres i amb la mateixa tècnica de fabricació.

Des del punt de vista tecnològic, és clara la utilització de temperatures de cocció preferentment al voltant dels 900-950°C, fet que podria ser problemàtic per a una perfecta maduració del vidriat de plom, que podria necessitar de temperatures de cocció lleugerament superiors. En tots els casos examinats, es presenten dobles coccions, amb un primer bescuitat de la peça, seguit d'una segona cocció per fixar el vidriat. Pel que respecte a la vaixella verda, en les produccions de Barcelona el color s'aconseguiria per la difusió del ferro de la matriu en el vidriat en condicions reductores. Per contra, en les agrupacions 1 i 2, possiblement importades, hi ha elements per sostenir que el color verd s'aconseguia amb la utilització de coure. Finalment, cal destacar que, en el cas de la pisa arcaica, l'opacifització del vidriat s'aconseguiria, bàsicament, amb la utilització de l'òxid d'estany. És igualment important destacar que, en les produccions de Barcelona, sembla que hi ha una clara selecció de les pastes calcàries per a l'elaboració de la pisa arcaica, fruit d'una intencionalitat tècnica per aconseguir colors del cos ceràmic suaus que col·laborin en l'opacifització dels vidriats.

Amb aquest estudi, doncs, queda demostrada l'existència de fins a dues produccions diferents de pisa arcaica durant el segle XIII a la ciutat o a l'àrea de Barcelona. A més, es constata que aquesta producció de pisa arcaica no es fa necessàriament de manera independent, en tallers especialitzats, de la producció de la ceràmica comuna vidriada i de la vaixella verda. Tot i que aquest aspecte ultrapassa els objectius d'aquesta recerca, això podria passar perquè les estructures gremials i l'especialització en la producció de la pisa serà un fenomen del segle XIV o de moments posteriors, però que no regula de manera estricta la producció en aquest segle XIII. Malgrat tot, és necessari indicar que el baix nombre d'individus estudiats obliga a pensar que algunes de les conclusions ara presentades es puguin matisar en el moment en què s'incrementi l'evidència analítica, especialment en els aspectes tecnològics. Però és clar que la producció de Barcelona de pisa arcaica, com també de vaixella verda i de comuna vidriada, és un fet ara ja definitivament demostrat.

# BIBLIOGRAFIA

AITCHISON, J. 1986. *The statistical analysis of compositional data.* Monographs on Statistics and Applied Probability, Chapman and Hall, Londres-Nova York.

ALAIMO, R.; BULTRINI, G.; FRAGALÀ, I.; GIARRUSSO, R.; MON-TANA, G., 2004. "Microchemical and microstructural characterisation of medieval and post-medieval ceramic glaze coatings", *Applied Physics A. Materials Science & Processing*, núm. 79, pp. 263-272.

BELTRÁN DE HEREDIA BERCERO, J. 2005. "Las producciones locales e importaciones de cerámica común del yacimiento de la plaza del Rei de Barcelona, entre la época visigoda y el período islámico. Siglos VI-VIII", *Quarhis* 01, pp. 68-89.

BELTRÁN DE HEREDIA BERCERO, J. 2007. "Pisa arcaica i vaixella verda al segle XIII. L'inici de la producció de pisa decorada en verd i manganès a la ciutat de Barcelona ", QUARHIS, núm. 3, pp. 138-159.

BERTI, G., GELICHI, S.; MANNONI, T. 1995. "Trasformazioni tecnologiche nelle prime produzioni italiane con rivestimenti vetrificati (secc. XII-XIII)", a DEMIANS D'ARCHIMBAUD, G. (ed.): *La céramique médiévale en Méditerranée*, AIECM2, Aix-en-Provence, pp. 383-403.

BERTI, G.; RIZZO, C. R. 1997. "Ceramiche e ceramisti nella realtà pisana del XIII secolo", *Archeologia Medievale*, núm. 24, pp. 495-524.

BERTI, G.; MENCHELLI, S. 1998. "Pisa. Ceramiche da cucina, da dispensa, da trasporto, dei secoli X-XV", *Archeologia Medievale*, núm. 25, pp. 307-333.

BUXEDA I GARRIGÓS, J.; MARTÍNEZ FERRERAS, V.; VILA SOCIAS, L. en premsa. "Les primeres produccions d'àmfores romanes a la *Tarraconense*. Per una arqueometria del canvi tecnològic, de la producció i del consum", a LÓPEZ MULLOR, A. (ed.): *La producció i el comerç de les àmfores de la província* Hispania Tarraconensis, Museu d'Arqueologia de Catalunya, Barcelona.

BUXEDA I GARRIGÓS, J.; CAU, M. A. 1995. "Identificación y significado de la calcita secundaria en cerámicas arqueológicas", *Complutum*, núm. 6, pp. 293-309.

BUXEDA I GARRIGÓS, J.; CAU ONTIVEROS, M. A.; GURT I ES-PARRAGUERA, J. M.; TUSET I BERTRAN, F. 1995. "Análisis tradicional y análisis arqueométrico en el estudio de las cerámicas comunes de época romana", a AA. VV: *Ceràmica comuna romana d'època alto-imperial a la Península Ibèrica. Estat de la qüestió*, Monografies Emporitanes VIII, Empúries, pp. 39-60.

BUXEDA I GARRIGÓS, J. 1999. "Alteration and contamination of archaeological ceramics: The perturbation problem", *Journal of Archaeological Science*, núm. 26, pp. 295-313.

BUXEDA I GARRIGÓS, J.; MADRID I FERNÁNDEZ, M.; GURT I ESPARRAGUERA, J. M. 2001. "Provinença i tecnologia de les ceràmiques de pisa i d'obra de Manises del dipòsit de la plaça Gran de Mataró", a CERDÀ, J. A. (ed.): *La ceràmica catalana del segle XVII trobada a la plaça Gran (Mataró)*, Associació Catalana de Ceràmica Decorada i Terrissa, Barcelona, pp. 155-170.

BUXEDA I GARRIGÓS, J.; KILIKOGLOU, V. 2003. "Total variation as a measure of variability in chemical data sets", a VAN ZELST, L. (ed.): *Patterns and process: A festschrift in honor of Dr. Edward V. Sayre*, Smithsonian Center for Materials Research and Education, Suitland, Maryland, pp. 185-198.

BUXEDA I GARRIGÓS, J.; CAU ONTIVEROS, M. A. 2004. "Caracterització arqueomètrica de les produccions tardanes d'Iluro", *Laietania*, núm. 15, pp. 449-498.

BUXEDA I GARRIGÓS, J.; CAU ONTIVEROS, M. A. 2005. "Caracterització arqueomètrica de les ceràmiques tardanes de la plaça del Rei de Barcelona", *Quarhis* 01, pp. 90-99.

BUXEDA I GARRIGÓS, J.; CAU ONTIVEROS, M. A. 2006. "Caracterització arqueomètrica de les ceràmiques espatulades de la plaça del Rei de Barcelona", *Quarhis* 02, pp. 140-151.

CAPELLI, C. 1996. "I problemi dei rivestimenti nelle fabbriche italiane del XIII secolo", *XXIX Atti dei Convegni Internazionali della Ceramica*, Centro Ligure per la Storia della Ceramica, Albisola.

CAPELLI, C. 1999a. "Indagini archeometriche sulla protomaiolica savonese", *Albisola*, núm. 32, pp. 73-86.

CAPELLI, C. 1999b. "Il contributo delle analisi minero-petrografiche per le caratteristiche delle produzioni savonesi e pisane: considerazioni preliminari sulle maioliche arcaiche", *Albisola*, núm. 32, pp. 43-48.

CAPELLI, C.; GANGI, G. di 2000. "Ricerche archeometriche sulle produzioni ceramiche della Calabria Centro-meridionale: le ingobbiate medievali", a BROGIOLO, G. P. (ed.): *Il Congresso Nazionale di Archeologia Medievale*, All'Insegna del Giglio, Florència, pp. 429-434.

CASALETTO, M. P.; CHIOZZINI, G.; CARO, T. de; INGO, G. M. 2006. "A multi-analytical investigation on medieval pottery from Caltagirone (Sicily, Italy)", *Surface and Interface Analysis*, núm. 38, pp. 364-368.

CAU, M. A.; DAY, P. M.; MONTANA, G. 2002. "Secondary calcite in archaeological ceramics: evaluation of alteration and contamination processes by thin section study", a KILIKOGLOU, V.; HEIN, A.; MANIATIS, Y. (ed.): *Modern trends in scientific studies on ancient ceramics*, BAR International Series S1011, Archaeopress, Oxford, pp. 9-18.

D'AMBROSIO, B.; MANNONI, T.; SFRECOLA, S. 1986. "Stato delle ricerche mineralogiche sulle ceramiche mediterranee",

*La ceramica medievale nel Mediterraneo Occidentale,* Florència, pp. 601-609.

DAVIS, J. C. 1986. *Statistics and data analysis in geology*, John Wiley & Sons, Nova York.

DEMIANS D'ARCHIMBAUD, G.; VALLAURI, L. 1999. "Productions et importations de céramiques médiévales dans le Midi méditerranéen français", a PADILLA LAPUENTE, J. I.; VILA CARABASA, J. M. (ed.): *Ceràmica medieval i postmedieval. Circuits productius i seqüències culturals*, Monografies d'arqueologia medieval i postmedieval, 4. GRAMP-Universitat de Barcelona, Barcelona, pp. 72-110.

FABBRI, B.; GUALTERI, S.; LEGA, A. M. 2000. "Application technology and composition of the glazes of the Renaissance "Italo-moresque and diluted Zaffera" majolica manufactured in Faenza (Italy)", *32nd International Symposium Archaeometry*, Ciutat de Mèxico (Mèxic).

GALLI, A.; MARTINI, M.; SIBILIA, E.; PADELETTI, G.; FERMO, P. 2004. "Luminiscence properties of lustre decorated majolica", *Applied Physics A. Materials Science & Processing*, núm. 79, pp. 293-297.

GARCIA IÑAÑEZ, J. 2007. Caracterització arqueomètrica de la ceràmica vidrada decorada de la Baixa Edat Mitjana al Renaixement dels principals centres productors de la Península Ibèrica, Tesis Doctorals en Xarxa [0205107-115739], Universitat de Barcelona. Barcelona.

GARCIA IÑAÑEZ, J.; BUXEDA I GARRIGÓS, J.; GLASCOCK, M. D.; SPEAKMAN, R. J. en premsa-a. "Archaeometric characterization of Renaissance tin lead glazed pottery from Talavera de la Reina, Puente del Arzobispo and Seville (Spain)", *36th International Symposium on Archaeometry (ISA 2006)*, Quebec (Canadà).

GARCIA IÑAÑEZ, J.; BUXEDA I GARRIGÓS, J.; MADRID FER-NÁNDEZ, M.; GURT I ESPARRAGUERA, J. M.; CERDÀ I MELLA-DO, J. A. en premsa-b. "Archaeometric characterization of Middle Age and Renaissance tin lead glazed pottery from Barcelona", a WAKSMAN, S. Y.; SCHMITT, A. (ed.).: Archaeometric and Archaeological Approaches of Ceramics. EMAC'05, Proceedings of the 8th European Meeting on Ancient Ceramics, Lió.

GARCIA IÑAÑEZ, J.; BUXEDA I GARRIGÓS, J.; SPEAKMAN, R. J., GLASCOCK, M. D.; SOSA SUÁREZ, E. en premsa-c. "Characterization of 15th-16th century majolica pottery found on the Canary Islands", a POPELKA-FILCOFF, R. S.; SPEAK-MAN, R. J.; GLASCOCK, M. D. (ed.): Archaeological chemistry: Analytical techniques and archaeological interpretation, American Chemical Society, Atlanta.

GARCIA IÑAÑEZ, J.; SCHWEDT, A.; MADRID I FERNÁNDEZ, M.; BUXEDA I GARRIGÓS, J.; GURT I ESPARRAGUERA, J. M. en premsa-d. "Caracterización arqueométrica de los principales centros productores catalanes de cerámica mayólica de los siglos XVI y XVII", a MOLERA, J. (ed.): Actas del 6° Congreso Ibérico de Arqueometría, Girona.

HEIMANN, R. 1989. "Assessing the technology of ancient pottery. The use of ceramic phase diagrams", *Archeomaterials*, núm. 3, pp. 123-148.

JORNET, A.; BLACKMAN, M. J.; OLIN, J. S. 1985. "13th to 18th century ceramics from the Paterna-Manises area (Spain)", a KINGERY, W. D. (ed.): *Ancient technology to modern sciences*, I, The American Ceramic Society, Columbus, pp. 235-255.

JORNET, A.; BLACKMAN, M. J.; OLIN, J. S. 1986. "Investigation on post-medieval glazed ware from the Sevilla and Talavera-Puente areas", 87th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati.

KINGERY, W. D.; ARONSON, W. D. 1990. "On the technology of Renaissance Maiolica glazes", *Faenza*, núm. 5, pp. 226-234.

KLEINMANN, B. 1986. "History and development of early Islamic pottery glazes", a OLIN, J. S.; BLACKMAN, J. (ed.): *Proceedings of the 24th International Archaeometry Symposium*, Smithsonian Institution Press, Washington, pp. 73-84.

MAGGETTI, M. 1981. "Composition of Roman pottery from Lousonna (Switzerland)", a HUGHES, M. J. (ed.): *Scientific studies in ancient ceramics*, British Museum Occasional Paper, 19, Londres.

MANIATIS, Y.; SIMOPOULOS, A.; KOSTIKAS, A. 1981. "Moessbäuer study of the effect of calcium content on iron oxide transformations in fired clays", *Journal American Ceramic Society*, núm. 64, pp. 263-269.

MANIATIS, Y.; SIMOPOULOS, A.; KOSTIKAS, A.; PERDIKATSIS, V. 1983. "Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides develpoed in fired clays: the role of Ca", *Journal American Ceramic Society*, núm. 66, pp. 773-781.

MANNONI, T. 1972. "Analisi mineralogiche e tecnologiche delle ceramiche medievali - Nota II", *V Atti dei Convegni Internazionali della Ceramica*, Centro Ligure per la Storia della Ceramica, Albisola.

MANNONI, T. 1974. "Analisi mineralogiche e tecnologiche delle ceramiche mediterranee - Nota III", *VII Atti dei Convegni Internazionali della Ceramica*, Centro Ligure per la Storia della Ceramica, Albisola.

MANNONI, T. 1975. "Analisi mineralogiche e tecnologiche delle ceramiche mediterranee - Nota IV", *VIII Atti dei Convegni Internazionali della Ceramica*, Centro Ligure per la Storia della Ceramica, Albisola.

MANNONI, T. 1977. "Analisi mineralogiche e tecnologiche delle ceramiche mediterranee - Nota V", *X Atti dei Convegni Internazionali della Ceramica*, Centro Ligure per la Storia della Ceramica, Albisola. MANNONI, T. 1979. "Analisi mineralogiche e tecnologiche delle ceramiche mediterranee - Nota VI", *XII Atti dei Convegni Internazionali della Ceramica*, Centro Ligure per la Storia della Ceramica, Albisola.

MARCHESI, H.; THIRIOT, J.; VALLAURI, L. 1997. *Marseille, les ateliers de potiers du XIII<sup>e</sup> et le quartier de Saint-Barbe (V<sup>e</sup>-XVII<sup>e</sup> s.)*, París.

MASON, R. B.; TITE, M. S. 1997. "The beginnings of tin-opacification of pottery glazes", *Archaeometry*, núm. 39(1), pp. 41-58.

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

MILANESE, M. 2004. *Studi e ricerche sul villagio medieval di Geridu. Miscellanes 1996-2001*, Università degli Studi di Sassari, Sàsser.

MOLERA, J.; PRADELL, T.; MARTÍNEZ, S.; VENDRELL-SAZ, M. 1993. "The growth of sanidine crystals in the lead of glazes of Hispano-Moresque pottery", *Applied Clay Science*, núm. 7, pp. 483-491.

MOLERA, J.; GARCÍA, M.; PRADELL, T.; VENDRELL-SAZ, M. 1996. "Hispano-moresque pottery production of the fourteenth-century workshop of Testar del Molí (Paterna, Spain)", *Archaeometry*, núm. 38, pp. 67-80.

MOLERA, J. 1997. Evolució mineralògica i interacció de les pastes càlciques amb els vidrats de plom: implicacions arqueomètriques. Tècniques de fabricació de la ceràmica islàmica i mudèjar, Col·lecció de Tesis Doctorals Microfitxades [3134], Universitat de Barcelona, Barcelona.

MOLERA, J.; VENDRELL-SAZ, M.; GARCÍA, M.; PRADELL, T. 1997. "Technology and colour development of hispano-moresque lead-glazed pottery", *Archaeometry*, núm. 39, pp. 23-39.

MOLERA, J.; PRADELL, T.; VENDRELL-SAZ, M. 1998. "The colours of Ca-rich ceramic pastes: origin and characteriza-tion", *Applied Clay Science*, núm. 13, pp. 187-202.

MOLERA, J.; PRADELL, T.; MESQUIDA, M.; VENDRELL-SAZ, M. 2001. "Características técnicas y procesos de producción de las cerámicas del s. XIII en Paterna", a MESQUIDA, M.; LÓPEZ PERIS, J. E.; PRADES, S.; SMOLKA, R. (ed.): *Las ollerías de Paterna. Tecnología y producción*, vol. 1 Siglos XII y XIII, Ayuntamiento de Paterna. Paterna, pp. 235-261.

MYERS, J. E.; AMORES, F.; OLIN, J.; PLEGUEZUELO, A. 1992. "Compositional identification of Seville majolica at overseas sites", *Historical Archaeology*, núm. 26, pp. 131-147.

RICCI, C.; BORGIA, I.; BRUNETTI, B. G.; SGAMELLOTTI, A.; FABBRI, B.; BURLA, M. C.; POLIDORI, G. 2005. "A study on late medieval transparent-glazed pottery and archaic majolica from Orvieto (Central Italy)", *Archaeometry*, núm. 47, pp. 557-570. SCHWEDT, A.; MOMMSEN, H.; ZACHARIAS, N.; BUXEDA I GARRIGÓS, J. 2006. "Analcime crystallization and compositional profiles - comparing approaches to detect post-depositional alterations in archaeological pottery", *Archaeometry*, núm. 48, pp. 237-251.

TITE, M. S.; MANIATIS, Y.; MEEKS, N. D.; BIMSON, M.; HUG-HES, M. J.; LEPPARD, S. C. 1982. "Technological studies of ancient ceramics from the Near East, Aegean and Southeast Europe", a WERTIME, T. A.; WERTIME, S. F. (ed.): *The evolution of the first fire-using industries*, Smithsonian Institution Press, Washington, pp. 66-71.

TITE, M. S.; FREESTONE, I. C.; MASON, I.; MOLERA, J.; VEN-DRELL-SAZ, M.; WOOD, N. 1998. "Lead glazes in antiquity -Methods of production and reasons for use", *Archaeometry*, núm. 40, pp. 241-260.

VENDRELL-SAZ, M.; MOLERA, J.; TITE, M. S. 2000. "Optical properties of tin-opacified glazes", *Archaeometry*, núm. 42, pp. 325-340.