

# CONTEXTO, PROCEDENCIA Y CONTENIDO A PARTIR DE NUEVAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS: UN CONJUNTO DE ÁNFORAS DE PUENTE TABLAS (JAÉN)

por

C. Rísquez\*, A. Sánchez\* y M. L. Cañabate\*

**Resumen:** El trabajo que vamos a desarrollar en las siguientes páginas se ha centrado en el estudio de cuatro ánforas pertenecientes a tres de las unidades habitacionales (casas) excavadas en el yacimiento arqueológico del Cerro de la Plaza de Armas de Puente Tablas (Jaén). Sobre ellas hemos trabajado a dos niveles. PRIMER NIVEL: Caracterización de esas cerámicas, a partir de Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X y Absorción Atómica, contrastándolas posteriormente con análisis realizados en otros trabajos sobre arcillas próximas al yacimiento y un conjunto de cerámicas estratificadas del mismo analizadas en otro estudio. SEGUNDO NIVEL: Análisis de contenidos de esas ánforas a partir de Cromatografía de Gases, Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas y Espectrofotometría UV-V, que han sido aplicadas no sólo sobre los recipientes sino también, y en el caso concreto de una de las ánforas, sobre el pavimento en que se depositó y sobre la unidad sedimentaria que la cubría.

**Palabras-clave:** Ánforas. Jaén. Análisis laboratorial.

**Abstract:** This paper is a two-level research on four amphoras belonging to three different dwellings excavated in the site Cerro de Plaza de Armas de Puente Tablas in Jaén.

First, the vessels are analysed using X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence and Atomic Absorption; the results are later compared with those obtained from nearby clays and from another set of stratified pottery.

The contents of the vessels are then studied using Gas Chromatography, Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Spectrophotometry UV-V. These techniques are also applied to the sedimentary units lying under and over one of the vessels.

## INTRODUCCIÓN

El yacimiento del Cerro de la Plaza de Armas de Puente Tablas (Jaén) (Fig. 1A) se encuentra dentro del Proyecto de Investigación "Poblamiento Ibérico en la Campiña de Jaén" dirigido por los Drs. A. Ruiz y M. Molinos (aprobado y subvencionado por la Junta de Andalucía desde 1985). Las primeras campañas de

---

\* Dpto. Territorio y Patrimonio Histórico; Área de Prehistoria. Universidad de Jaén. Paraje Las Lagunillas s/n, 23071 Jaén, España.

excavación estratigráfica (Ruiz y Molinos, 1985, 1986) pusieron de manifiesto una amplia secuencia de ocupación (s. IX a. n. e. - Final III/inicios I a. n. e.), y es a partir del año 1988 cuando se inicia la excavación en extensión del yacimiento. Ante la evidencia de que todas las etapas no pueden ser excavadas paralelamente de forma extensiva, se seleccionó para la primera fase la etapa definida como Puente Tablas VI-VII que abarca desde mitad-final del siglo V a. n. e. hasta la segunda mitad del IV (Ibérico Pleno) (Ruiz y Molinos, 1988, 1989, 1990), momento al que pertenecen las casas de las que hemos seleccionado la ánforas objeto de este estudio.

Estas excavaciones en extensión, cuyos objetivos fueron empezar a estudiar el urbanismo del asentamiento y la definición de los modelos de casa del siglo V-IV, se han centrado hasta el momento en el sector D-I del yacimiento (Fig. 1B) y han mostrado la existencia de un muro medianero que podría alcanzar hasta casi 53 metros en dirección NE. Este muro cierra lo que podemos denominar una manzana, que contiene una serie de casas, con habitaciones y compartimentos, y otras estructuras de habitación que podrían identificarse más con un almacén que con una vivienda por las características estructurales que presenta. En total han sido excavadas 6 unidades habitacionales, tres de las cuales van a ser las que tratemos aquí (casa 1, casa 2 y casa 5), por haberse realizado un estudio completo de las mismas.

La excavación extensiva aclaró también algunos aspectos referentes a una calle, ya excavada secuencialmente en las primeras campañas, con un ancho que oscila entre 3 y 3.5 metros y que da acceso a las casas en distintos niveles. Esto quiere decir que en algunas casas la entrada queda a nivel de la calle, mientras que en otras se accede a las mismas bajando unos escalones al estar ésta a un nivel inferior (Fig. 2A).

No nos vamos a extender en el urbanismo estudiado hasta el momento en este asentamiento, ya que ha sido objeto de diversos trabajos (Ruiz y Molinos, 1988, 1989, 1990; Molinos et al., 1993), sino que nos vamos a centrar en las tres casas de las que se han seleccionado las muestras, y en los espacios en los que éstas aparecieron. De partida tenemos que decir que, como se ha podido apreciar en la figura 2A, los módulos que presentan estas casas son iguales en sus dimensiones de fondo (14 metros). En cuanto al ancho, las casas 1 y 5 son similares mientras que la casa 2, con una estructura similar a las anteriores, ve ampliado su módulo en un lateral con una serie de habitaciones que la convierten en la más compleja de las tres que estamos tratando.

Por lo que respecta a la división de espacios, las casas 1 y 2 presentan un gran espacio semicubierto (patio) que da acceso a el resto de habitaciones, mientras que en la casa 5 la disposición es la contraria. Esta estructuración, como ya se ha explicado en otros trabajos, iría dirigida a solucionar un problema de iluminación.

En cuanto a las divisiones interiores, acabados (suelos de tierra apisonada y enlosados) y funcionalidad también se han podido constatar algunos aspectos interesantes (Rísquez et al., 1991; Ruiz y Molinos 1988, 1989, 1990), destacando el que nos ha llevado a realizar este trabajo, es decir, la presencia de ánforas, en la mayoría de los casos completas, en todos los patios (Fig. 2B), lo que unido a los resultados de algunos estudios sobre materiales realizados en los distintos espacios de las casas (Rísquez et al., 1991) nos hace pensar que parte de estos patios funcionaban como áreas de almacén de las casas.

La presencia de este tipo de cerámicas en estos contextos nos llevó a seleccionarlas para realizar una doble investigación:

a) Estudio de caracterización cerámica para poder valorar su procedencia y contrastarlo con los trabajos realizados sobre otros tipos cerámicos analizados para el mismo yacimiento (Rísquez, 1993).

b) Análisis sobre los posibles contenidos de las mismas, principalmente sobre la presencia o ausencia de ácidos grasos.

## TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LAS MUESTRAS

Se seleccionaron como ya hemos indicado anteriormente cuatro ánforas pertenecientes a las casas 1, 2 (espacios B y C) y 5. Cada una de ellas fue seccionada en tres partes (salvo la del espacio C de la casa 2 que lo fue en dos), pared interior, núcleo o parte central y la pared exterior con una máquina cortadora y pulidora para la preparación de láminas delgadas, para así poder efectuar en cada una de ellas los distintos análisis. La función que se le puede dar a un recipiente y el recubrimiento interno del mismo pueden producir distorsiones ópticas, mineralógicas y químicas no detectables cuando se analiza el recipiente como una sola unidad y que podrían hacer aconsejable su análisis por separado en las tres partes propuestas.

## ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN

### 1. Análisis mineralógico

*Estudio Óptico.* Tras la selección de las muestras, realizamos un estudio óptico de las mismas que nos permitiera, a partir de la observación de la matriz cerámica en distintos puntos, determinar el carácter homogéneo o no de la misma, medir el tamaño y la cantidad del desgrasante en cada una de las piezas, al mismo tiempo que hacer un estudio de las superficies y de los acabados (Tabla 1). Para

este estudio se ha utilizado una lupa binocular modelo Euromex Mains AC con 20 y 40 aumentos.

ÁNFORA CASA 5 PARED INTERIOR	Parte externa. Desgrasantes y vacuolas orientadas horizontalmente. Gran cantidad de desgrasantes de tamaño fino/medio, alguno grueso. Se observa cuarzo, feldespato y hematites. Matriz homogénea.
	Parte interna. Presenta una capa (tiene la apariencia de arcilla blanca que lo impregna todo) que impide ver la mayor parte del desgrasante. Sí se observa la presencia de mica.
ÁNFORA CASA 5 CENTRO	Presenta una gran cantidad de desgrasantes, que en algunas zonas aparecen concentrados, de tamaño fino y medio con una cierta orientación en sentido horizontal. Cuarzo, calcita y feldespato y se observa la presencia de algunos óxidos.
ÁNFORA CASA 5 PARED EXTERIOR	Parte interna. Presenta gran cantidad de desgrasantes de tamaño fino y medio que aparecen concentrados en algunas zonas. Se observan fragmentos de cerámica triturada utilizada como desgrasante. Presenta cuarzo, calcita, feldespato y mica (dorada) en poca cantidad.
	Parte externa. Aunque se aprecia el desgrasante, una fina película de arcilla recubre toda la superficie exterior enmascarándolos.
ÁNFORA CASA 2B	Parte interna. Presenta un engobe recubriendo el fragmento, es de aspecto cenizoso, calcinado como si hubiera estado sobre un incendio.
	Parte externa. Recubrimiento de engobe que no deja ver claramente los desgrasantes.
	Centro. Gran cantidad de desgrasantes predominando los medios y finos aunque presenta algunos gruesos. Calcita, cuarzo, feldespato, hematites, mica blanca y aparecen fragmentos de cerámica reductora triturada usada como desgrasante. Presenta algunas vacuolas orientadas. Matriz homogénea.
ÁNFORA CASA 2C	Parte externa. Presenta un engobe y decoración a bandas de tonalidad muy clara poco visible. Se puede notar la pincelada irregular. Los desgrasantes muy poco visibles.
	Parte interna. Engobe anaranjado con una gran cantidad de sales producidas probablemente durante el proceso de abandono (se procede a su raspado y limpieza para que no influyan en la muestra). Desgrasantes poco visibles.
ÁNFORA CASA 1	Parte externa. Presenta un fino engobe de color anaranjado muy intenso y gran cantidad de mica blanca.
	Parte interna. Presenta una fina película recubriéndolo, no llega a ser engobe, se observa la presencia de desgrasante muy fino, abundancia de mica.
	Centro. Desgrasante mayoritariamente muy fino, con gran cantidad de mica, (la abundante presencia de este mineral en este fragmento hace a esta ánfora diferente del resto de las estudiadas). Presenta cuarzo y feldespato en menor proporción que las que se han examinado con anterioridad. Vacuolas orientadas horizontalmente. La arcilla utilizada en la elaboración de esta ánfora es de una tonalidad más rojiza que las anteriores, lo que también la hace distinta.

Tabla 1 — Resultados estudio óptico.

Los resultados que podemos obtener de este primer estudio nos llevarían a diferenciar claramente el ánfora de la casa 1 del resto. Por su parte el ánfora de la casa 2C presenta características propias como es la existencia poco visible de decoración. Finalmente tendríamos las muestras de la casa 5 y la casa 2B con características similares.

*Difracción Rayos X.* El análisis mineralógico se ha realizado con un Difractómetro Philips PW 1710 adaptado al programa de ordenador POLVO del Departamento de Mineralogía de la Universidad de Granada con el que hemos leído los difractogramas resultantes. La muestra fue previamente molida y el estudio se ha efectuado en portamuestras plano, obteniendo diagramas desde 2 a 80°. Sobre estos diagramas hemos realizado un análisis semicuantitativo de las

fases minerales presentes en las muestras (Tabla 2), para ello se han medido las áreas de los picos diagnóstico de los minerales, corrigiéndose a partir de los factores reflectantes correspondientes y calculando los porcentajes relativos de los mismos (Navarrete et al., 1991).

Muestra	Filosilicatos	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Plagioclasas	Hematites	Diópsido	Otros
Casa 5 int.	+	+++	+++	+	++++			
Casa 5 cent.	++	++++	++++	+	+++	+		
Casa 5 ext.		+++	++++	+	+++	+		
Casa 2B		++++			+++	+	+++	
Casa 2C	+	+++	++++	++	++	+		Yeso +
Casa 1	++++	+++	+++	+	+			

0 - 10 % Presentes +                      10 - 20 % Medio ++  
20 - 35 % Abundante +++                >35 % Muy Abundante ++++

Tabla 2 — Fases minerales.

Como podemos ver en la tabla anterior, los minerales presentes son bastante comunes, aunque se pueden observar algunas diferencias entre las muestras:

Por lo que respecta a las tres secciones del ánfora de la casa 5, se aprecian diferencias entre la pared interior, zona centro y pared exterior. Llama la atención la ausencia de filosilicatos en la parte exterior del ánfora y, si los hay, su presencia debe ser bastante menor que en el resto ya que el difractograma no ha dado ningún pico mínimamente significativo. Las proporciones de cuarzo y calcita experimentan algunas variaciones, siendo menor en la pared interior la presencia de calcita, mientras aumenta la proporción en plagioclasas y no presenta hematites, el cual sí lo está en el centro y en el exterior del ánfora. Uno de los problemas que podemos encontrarnos en estas tres muestras es que la excesiva presencia de carbonatos está encubriendo la presencia de otros minerales, por ello creemos conveniente la descarbonatación previa de las muestras, proceso que abordaremos en otra fase del trabajo (Fig. 3).

La muestra de la casa 2B es la única que presentan claramente un alto contenido en diópsido, por lo que podemos apuntar que la temperatura a la que ha sido sometida ha sido algo mayor a la del resto de las ánforas que tratamos aquí.

El ánfora de la casa 2C es algo distinta ya que presenta yeso, no existente en el resto de las muestras, ha disminuido bastante el porcentaje de plagioclasas, y continúa siendo muy importante la presencia de carbonatos.

Por último, la muestra de la casa 1 es distinta del resto ya que presenta unos altos porcentajes de filosilicatos, ya detectados en el estudio óptico, una clara disminución en los porcentajes de plagioclasas y no presenta hematites (Fig. 4).

Atendiendo a estos resultados, podríamos decir que mineralógicamente cada una de las ánforas presenta unas características distintas, aunque para la casa 5 y 2B esa diferenciación mineralógica podría obedecer a una mayor temperatura de cocción de la segunda.

Este trabajo mineralógico no lo damos por concluido, ya que los resultados hasta aquí obtenidos hacen oportuno retomarlo en una siguiente fase, completándolo con el análisis mineralógico de las muestras previamente descarbonatadas y el estudio de láminas delgadas.

## 2. Análisis Químico

*Fluorescencia de Rayos X y Absorción Atómica.* Empleando la Fluorescencia de Rayos X se han determinado los elementos mayores (Fe, Ti, Ca, K, P, Si, Al, Mg, y Na) utilizando un Espectómetro secuencial (Philips 1404). Los elementos menores (Zr, ZrK $\alpha$ , Nb, Y, Sr, Rb, Ba, Sc, V, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, y Ga) se determinaron por Absorción Atómica con un Instrumentation Laboratory modelo 357. Estos análisis han sido realizados en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada y aportan los siguientes datos (Tabla 3).

CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS MAYORES XRF (%)						
ELEMENTO	CASA 5 INT.	CASA 5 CENTRO	CASA 5 EXT.	CASA 2B	CASA 2C	CASA 1
MnO	0.21	0.23	0.24	0.24	0.21	0.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.37	7.41	7.53	8.11	7.54	6.13
TiO <sub>2</sub>	0.85	0.79	0.79	0.88	0.78	0.71
CaO	10.74	18.21	18.37	12.39	19.85	18.43
K <sub>2</sub> O	3.98	3.33	3.11	4.12	3.08	2.64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.96	0.15	0.17	0.28	0.30	0.23
SiO <sub>2</sub>	51.74	44.38	44.29	51.14	42.12	46.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.71	12.59	12.38	13.91	11.18	11.88
MgO	4.18	4.65	5.04	4.71	5.93	1.96
Na <sub>2</sub> O	0.52	0.46	0.47	0.56	0.15	0.22

Tabla 3

Como ya hemos indicado anteriormente, la división en tres partes del ánfora de la casa 5 está encaminada a obtener resultados que nos permitan valorar diferencias apreciables según tomemos la muestra en la parte interior, centro y exterior. Así mismo, también nos interesa tratar este ánfora como una sola unidad, tomando para ello los valores medios de los elementos de las tres secciones (Tabla 4) y compararlos globalmente con los resultados obtenidos en las demás ánforas.

VALOR MEDIO CONCENTRACIÓN ELEMENTOS MAYORES XRF (%)			
Ánfora casa 5			
MnO	0.22	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.43	SiO <sub>2</sub>	46.80
TiO <sub>2</sub>	0.81	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.22
CaO	15.77	MgO	4.62
K <sub>2</sub> O	3.47	Na <sub>2</sub> O	0.48

Tabla 4

La determinación de elementos menores por Absorción Atómica ha aportado los datos que presentamos a continuación expresados en partes por millón (ppm). Al igual que en el caso de los elementos mayores se han tratado por separado las partes interna, central y exterior del ánfora de la casa 5 junto con las demás ánforas (Tabla 5), y los valores medios de cada uno de los elementos de las tres secciones del ánfora (Tabla 6).

CONCENTRACIÓN DE ELEMENTOS MENORES AA (ppm)						
ELEMENTO	CASA 5 INT.	CASA 5 CENTRO	CASA 5 EXT.	CASA 2B	CASA 2C	CASA 1
Zr	155	136	142	151	113	172
ZrK $\alpha$	190	158	163	171	262	187
Ga	18	16	17	18	15	12
Nb	16	14	13	15	12	12
Y	24	22	23	24	15	20
Sr	1289	891	941	956	4557	923
Rb	124	113	106	121	93	92
Ba	1147	1062	1349	952	443	248
Sc	14	13	14	15	12	12
V	111	95	94	102	94	86
Co	20	22	20	22	15	7
Ni	64	62	64	65	48	36
Cu	56	60	67	62	47	24
Zn	86	79	86	87	69	69
Pb	22	14	22	19	8	21

Tabla 5

VALOR MEDIO CONCENTRACIÓN ELEMENTOS MENORES AA (ppm) Ánfora Casa 5			
Zr	144	Sc	13
ZrK $\alpha$	170	V	100
Ga	17	Co	20
Nb	14	Ni	63
Y	23	Cu	61
Sr	1040	Zn	83
Rb	114	Pb	19
Ba	1186		

Tabla 6

Los resultados que se desprenden de estos datos son interesantes en los dos aspectos que hemos marcado anteriormente, es decir, el tratamiento por separado de las muestras del ánfora de la casa 5 (interior, centro, exterior), y el estudio conjunto de las cuatro ánforas, poniéndose de manifiesto algunas diferencias importantes en cuanto a la concentración de los distintos elementos.

Respecto al primer punto, encontramos un gradiente de concentración de los elementos desde el interior al exterior o viceversa. En algunos de ellos (Tabla 3), esta progresión resulta interesante porque puede estar indicando no sólo la caracterización de las arcillas utilizadas sino también la posibilidad de la determinación de algún contenido. Nos estamos refiriendo a los porcentajes de  $P_2O_5$ , donde, si bien su representatividad en el conjunto de los elementos es baja, la diferencia entre las distintas muestras es muy acusada, siendo muy alta en la pared interior (0.96%) y descendiendo la concentración en la parte central (0.15%) y externa (0.17%). Aunque en otros elementos también se puede seguir este patrón, las variaciones son menos notables. Un comportamiento contrario en la variación sería el del CaO que presenta los mayores contenidos en la pared exterior y los menores en el interior. (Fig. 5A).

El citado modelo de variación se hace también notar en los resultados obtenidos para los elementos menores. En el caso del estroncio, los valores que presenta la pared interior son bastante más altos que los correspondientes al interior y al centro (1289 ppm), mientras que para el bario el contenido es bastante mayor en la pared exterior que en la interior o centro (Fig. 5B).

En el segundo punto y comparando los resultados de los elementos mayores en las cuatro ánforas, destacamos de nuevo el caso del  $P_2O_5$ , cuyo valor medio en el ánfora de la casa 5 (0.42%) es superior al resto de las ánforas. Ahora bien, si



consideramos en lugar de ese valor medio cada una de las concentraciones de  $P_2O_5$  correspondientes a las partes interna, central y externa, se manifiesta la importancia de trabajar sobre las distintas partes de una misma muestra. La alta concentración de  $P_2O_5$  en la parte interna, comparada con las partes central y externa, podría actuar como un indicador químico de algún contenido, observación que no podría plantearse con total seguridad si se tomara el valor medio.

Continuando con el análisis de los elementos mayores se establecen otra serie de variaciones entre las ánforas atendiendo a las concentraciones. En el ánfora de la casa 2C el elemento diferenciador es la baja concentración de  $Na_2O$ , mientras que la concentración del resto de los elementos se mantiene sin variaciones destacables. Los valores del ánfora de la casa 1 son, en general, inferiores a los obtenidos en el resto de las ánforas, destacando sobre todo el  $Na_2O$  y  $MgO$  y, en menor medida,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  y  $K_2O$ . Estos resultados, como ya hemos visto en anteriores análisis, permiten establecer tres grupos. El primero estaría compuesto por las ánforas de la casa 5 (considerando sus valores medios) y de la casa 2B, y las otras dos ánforas (2C y 1) formarían cada una un grupo.

En los resultados obtenidos para los elementos menores podemos destacar de igual manera cómo las muestras de las ánforas de las casas 2C y 1 tienen un comportamiento distinto del resto. En el primer caso (casa 2C), esto es debido a los bajos valores que alcanzan algunos elementos (Rb, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Pb), sobresaliendo, por ejemplo, el bajo contenido en Pb, y a la alta presencia de Sr (4557 ppm) que supera con creces al resto de las ánforas. Finalmente, para el ánfora de la casa 1 habría que resaltar los bajos contenidos en Ba, Co, Ni y Cu.

### **3. Tratamiento estadístico**

Se ha tratado mediante el Análisis Cluster y el Análisis Factorial para fijar tendencias, y el Análisis Discriminante, los resultados obtenidos para los elementos mayores y los elementos menores de las cuatro ánforas y se han comparado con los que se obtuvieron para las arcillas del yacimiento así como con los tipos resultantes de un estudio anterior sobre cerámicas del mismo yacimiento (Rísquez, 1993) empleando la misma metodología. Para el tratamiento de los datos hemos utilizado el paquete estadístico BMDP (1991).

Si comparamos los valores obtenidos para estas ánforas con las arcillas del yacimiento, estas arcillas aparecen claramente diferenciadas de las ánforas (Fig. 6). Así mismo, al contrastar los resultados de las ánforas con las cerámicas del yacimiento se pone de manifiesto que son claramente distintas entre sí. Como puede apreciarse en el cluster (Fig. 7) las cuatro ánforas tienden a agruparse y se diferencian al mismo tiempo del resto de las cerámicas.

Por todo lo estudiado hasta ahora llegaríamos a la conclusión de que las ánforas no parecen haber sido hechas con arcillas del yacimiento, siendo por tanto su origen alóctono y su procedencia de puntos distintos.

## ANÁLISIS DE CONTENIDOS

### 1. Análisis de ácidos grasos por Cromatografía de Gases

De una manera simple la Cromatografía de Gases consiste en la inyección de una muestra previamente derivatizada en un Cromatógrafo. Este proceso de derivatización es necesario para conseguir que los compuestos a analizar (en nuestro caso, ácidos grasos que poseen alta polaridad y elevado peso molecular) se transformen en unos derivados con menor polaridad (ésteres metílicos) y así se pueda conseguir una mejor determinación de los mismos. También antes de inyectar la muestra es necesaria la confección de un programa de temperatura adecuado al tipo de sustancias que se desean analizar.

La representación gráfica de un cromatograma consiste en una secuencia de picos que aparecen a unos tiempos determinados (tiempos de retención) y que se corresponden cada uno de ellos con un compuesto diferente. La identificación de cada uno de estos picos puede hacerse principalmente de dos formas:

- 1 – Mediante un espectrómetro de masas acoplado al cromatógrafo de gases.
- 2 – Por inyección previa de una disolución patrón de los compuestos que se esperan obtener. Los tiempos de retención de esta disolución se mantienen invariables siempre y cuando no se modifiquen las condiciones del análisis. Contrastando los tiempos de retención obtenidos en las muestras con los de la disolución patrón es posible identificar cada uno de los picos.

En este trabajo se han empleado las dos modalidades. A la muestra perteneciente al ánfora de la casa 5 se han asignado los picos correspondientes a los ácidos grasos tras el estudio detallado de los espectros de masas de cada uno de los picos mayoritarios, mientras que para el resto de las ánforas se han identificado los picos mediante la inyección previa y en las mismas condiciones de los ácidos grasos más comunes.

#### *Metodología de análisis*

El procedimiento previo a la inyección de la muestra en el cromatógrafo fue el siguiente.

### **a – Extracción**

Se pesan 2 gramos de muestra y se extraen dos veces con una mezcla de cloroformo: metanol (2:1) durante 30 minutos con ultrasonidos. A continuación se centrifugan las muestras a 3500 rpm., el líquido sobrenadante se decanta en un matraz de fondo redondo y se evapora a presión reducida en un rotavapor.

### **b – Derivatización**

Como se ha mencionado anteriormente la muestra se ha de derivatizar, es decir, se ha de transformar cada uno de los potenciales ácidos grasos en sus correspondientes ésteres metílicos.

La transformación en ésteres metílicos se realiza de la siguiente forma (Evershed, 1990): el extracto se trata durante 1 hora a una temperatura de 70°C con 1.5 ml. de una mezcla al 5% (v/v) de ácido sulfúrico concentrado/metanol. A continuación se diluye con 5 ml. de agua destilada y se extrae 3 veces con 2 ml. de éter etílico en cada extracción, obteniéndose los ésteres metílicos de los ácidos grasos y los lípidos neutros. Después de la evaporación del éter etílico bajo una corriente de nitrógeno, la muestra se disuelve en 0.5 ml de hexano y ya queda lista para la inyección de 1 µl en el cromatógrafo.

### ***Condiciones experimentales***

Los análisis por Cromatografía de Gases se han realizado en los Servicios Técnicos de la Universidad de Jaén con un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890A. La inyección de la muestra se llevó a cabo con un inyector split en una columna capilar de sílice fundida de 25m x 0.32mm d. i. con metil silicona como fase estacionaria y empleando un detector de llama.

Por su parte la muestra correspondiente al interior de la casa 5 se analizó en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada para complementar su análisis con la espectrometría de masas. El modelo de cromatógrafo fue el mismo pero acoplado mediante una interfase con un espectrómetro de masas. El inyector split-splitless empleado permite la inyección de la muestra en una columna capilar de sílice fundida igual a la anterior pero con unas medidas de 30m x 0.2mm d.i.

En ambos casos se empleó helio como gas portador y el programa de temperatura comenzó a 80°C con un gradiente de 10°C/min. hasta 320°C manteniendo esta temperatura 10 minutos.

### Resultados

Lo primero que habría que señalar como punto de partida es que las investigaciones sobre ácidos grasos a través del análisis como ésteres metílicos en recipientes arqueológicos han determinado que los ácidos grasos encontrados en mayor proporción han sido principalmente los de cadena saturada, como el ácido palmítico (C16:0) y ácido esteárico (C18:0), y los de cadena insaturada como el ácido oleico (C18:1) (Condamin y Formenti, 1978; Patrick et al., 1985).

Del conjunto de muestras analizadas por Cromatografía de Gases sólo en dos casos se han obtenido resultados susceptibles de ser comentados con mayor detenimiento. Se trataría de la muestra interior del ánfora perteneciente a la casa 5, así como las muestras del espacio C de la casa 2. El resto de las muestras de las ánforas de las casas 1 y 2B han sido descartadas por la ausencia de picos significativos.

La interpretación del análisis por Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas del ánfora de la casa 5 nos estaría indicando en un principio que dicha ánfora contuvo un aceite de origen vegetal debido a la presencia de cantidades apreciables de ácido oleico (C18:1), constituyente principal de este tipo de aceites (Fig. 8). Para reforzar y complementar estos resultados se procedió a analizar muestras de tierra de la unidad sedimentaria que rodeaba el ánfora y del pavimento sobre el que se encontró depositada (Heron et al., 1991). Los cromatogramas obtenidos, con una cantidad de los ácidos grasos en cuestión muy baja, estarían indicando que la posibilidad de contaminación del recipiente por acción de su entorno de enterramiento es muy baja y que por tanto debería mantenerse la propuesta de un contenido de aceite de origen vegetal en el ánfora de la casa 5.

En el caso del ánfora del espacio C de la casa 2 el cromatograma obtenido presenta mayores dificultades de interpretación (Fig. 9). Su selección viene motivada por las elevadas cantidades de ácidos grasos saturados (palmítico C16:0 y esteárico C18:0) que presenta y la ausencia de ácido oleico (C18:1, ácido graso insaturado). Con independencia de factores de alteración bioquímica, que serán comentados a continuación, podría establecerse la relación de los ácidos saturados palmítico y esteárico con la presencia de una grasa de origen animal (Skibo, 1992), no obstante, el análisis de colesterol efectuado también por cromatografía ha resultado negativo.

Como ya se ha indicado, el ácido graso más característico de los aceites de origen vegetal es el ácido oleico y por tanto debería esperarse su presencia cuando el contenido del recipiente fuese de este tipo, sobre todo si tenemos en cuenta que la arcilla de los recipientes cerámicos absorbe y retiene en su matriz dichos compuestos sobre todo si las condiciones de conservación son poco cambiantes. No obstante, existen una serie de procesos bioquímicos de alteración que pueden

propiciar que principalmente la cantidad de ácido oleico se vea disminuida. De tales procesos habría que destacar la oxidación, la hidrólisis y la acción enzimática (Evershed et al., 1992), cuya mayor o menor incidencia está en función de las condiciones del entorno del enterramiento, es decir, de la humedad, del carácter aeróbico o anaeróbico del medio, del grado de alcalinidad o acidez de la tierra y de la acción bacteriológica.

## **2. Análisis de fósforo por espectrofotometría ultravioleta-visible**

Los resultados de  $P_2O_5$  obtenidos por Fluorescencia de Rayos X en la muestra correspondiente al interior del ánfora de la casa 5, ofrecen interés considerable tanto en relación a la propia ánfora como con respecto a las otras. Así mismo nos colocan de nuevo frente al debate mantenido durante los últimos años en relación a la posibilidad de considerar el fósforo como indicador de contenidos o al menos como un primer paso sobre el cual se debe ir concretando más mediante técnicas de análisis más precisas.

El origen de la anterior discusión parte de los años 70 y ha sido retomada en los 80. Frente a la defensa del fósforo como indicador de contenido (Duma, 1972 y Cackette et al., 1987) se han colocado investigaciones en las que se defiende que la presencia anormal de fósforo en cerámicas arqueológicas no puede ser debida únicamente a un posible contenido sino que debe tenerse en cuenta el contenido de fósforo que presenta la tierra que está en contacto con la cerámica y que daría lugar a un patrón de contaminación reconocible en aumentos de la cantidad de fósforo localizados en el interior y exterior de la cerámica, es decir en las partes en contacto con la tierra (Freestone et al., 1985; Dennell and Hunt, 1990).

### ***Metodología de análisis***

Partiendo de estas consideraciones decidimos analizar de nuevo los recipientes, tanto en el interior como en el centro y exterior, utilizando el análisis de fósforo total mediante su determinación colorimétrica por el método de Murphy-Riley (1962) empleando un Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible (Perkin-Elmer Lambda 19). Además, para el ánfora de la casa 5 contábamos con muestras de tierra pertenecientes al pavimento sobre el cual apareció, de la unidad sedimentaria que la cubría y de la tierra aparecida en su interior que también fueron analizadas de similar manera.

### **Resultados**

Los resultados obtenidos determinan que la muestra perteneciente al interior del ánfora de la casa 5 se diferencia claramente de los resultados de las muestras del centro y exterior. Por su parte los valores de fósforo de las muestras de tierra antes comentadas distan mucho de tener algún parecido con el ánfora en su parte interna. El resto de las ánforas, salvo la 2C donde aparece un patrón similar al de la casa 5 aunque de manera poco clara, no presentan esta variación, manteniendo unos contenidos de fósforo homogéneos tanto en el interior como en el centro y exterior (Fig. 10).

Si el factor del entorno de enterramiento no parece el causante del valor extremadamente alto de la parte interna del ánfora de la casa 5, habría que pensar entonces en algún tipo de contenido que en nuestro caso tendría que estar en conexión con los ácidos grasos detectados en el mismo recipiente. Sin embargo, y como veremos a continuación, esta hipótesis no está exenta de problemas, si bien su intento de solución nos ha conducido a la realización de otro tipo de análisis y a la constatación de otras realidades.

Los ácidos grasos de origen vegetal como son los detectados por nosotros no se caracterizan por su contenido en fósforo, más bien, al contrario, éste suele ser muy pequeño. El análisis de un recipiente actual sobre el que habíamos vertido aceite hace un año refrendó la observación anterior. Sin embargo, en las grasas animales el fósforo si está presente formando parte de los fosfolípidos y por tanto existía la posibilidad de pensar que en realidad el contenido del ánfora de la casa 5 estaba en relación más con grasas de origen animal que vegetal. La solución a este problema vino a través de la realización de un análisis de colesterol (esterol característico de la grasa animal) por medio de Cromatografía de Gases cuyo resultado negativo si bien por una parte mantenía el enigma sobre la elevada cantidad de fósforo en el interior de la casa 5, por otra aportaba los datos suficientes para mantener con firmeza un contenido de aceite vegetal en el ánfora de la casa 5.

Finalmente, habría que decir que aunque no se ha podido establecer la relación del fósforo con un determinado contenido si podemos concluir que su presencia en una cantidad extremadamente alta no puede ser atribuida a la acción del entorno de enterramiento, sino más bien con algún tipo de contenido que al no ser un aceite de origen vegetal estaría indicando, en caso de detectarlo en el futuro, un uso no exclusivo para aceite del ánfora sometida a estudio.

## CONCLUSIONES

Tenemos que resaltar en primer lugar que los resultados obtenidos en el análisis por separado de las distintas partes de un mismo fragmento del ánfora de la casa 5 (pared interior, centro y exterior), aunque con carácter de estudio preliminar, han permitido hacer apreciaciones principalmente en lo que respecta a la presencia de engobes, recubrimientos interiores y exteriores, así como la posibilidad de establecer la presencia de indicadores químicos susceptibles de ser relacionados con contenidos.

En cuanto al tratamiento global podemos concluir que, según el estudio de caracterización cerámica, pueden establecerse tres grupos distintos: las ánforas de la casa 5 y casa 2B, el ánfora de la casa 2C y el ánfora de la casa 1. De los resultados obtenidos debe destacarse la alta concentración de estroncio que, si bien podría estar en relación con el alto contenido de carbonatos (Walter et Besnus, 1989), en el caso de el ánfora de la casa 2C su concentración extremadamente elevada nos induce a pensar que el estroncio podría actuar como indicador químico de algún contenido.

Enlazando con el tema de contenidos, sólo se han detectado ácidos grasos en dos de las cuatro ánforas, aunque debido a la diferente concentración en la que éstos están presentes podríamos atribuir en principio distintos contenidos para esas dos ánforas, sin poder llegar a precisar en el caso del ánfora de la casa 2C su contenido, mientras que en el caso del ánfora de la casa 5 podríamos atribuirle un uso de almacenaje de un aceite de origen vegetal.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración prestada a Daniel Martín del Dpto. de Mineralogía de la Universidad de Granada, a Juan Jiménez y a José Miguel Molina del Dpto. de Estratigrafía y Paleontología de la Universidad de Jaén. Así mismo damos las gracias a los Servicios Técnicos de la Universidad de Jaén y a Antonio Heredia por su cooperación.

## BIBLIOGRAFÍA

- BMDP: Data manager manual to accompany the 1990 software release. Los Angeles, BMDP statistical software, 1991.
- CACKETTE, M., D'AURIA, J. M. and SNOW, B. E. (1987): "Examining earthenware vessel function by elemental phosphorus content". *Current Anthropology*, 28, (1): 121-127.
- CONDAMIN, J. and FORMENTI, F. (1978): "Determination of the ancient content of amphorae". *Revue d'Archéometre*, 2: 43-57.
- DUMA, G. (1972): "Phosphate content of ancients pots as indication of use". *Current Anthropology*, 13. 127-130.

- DUNNELL, R. C. and HUNT, T. H. (1990): "Elemental composition and inference of ceramic vessel function". *Current Anthropology*, 31, (3): 330-336.
- EVERSHED, R. P. (1990): "Lipids from samples of skin from seven dutch bog bodies: Preliminary report". *Archaeometry*, 32: 139-153.
- EVERSHED, R. P., HERON, C., CHARTERS, S. and GOAD, L. J. (1992): "The survival of food residues: new methods of analysis, interpretation and application". *Proceedings of the British Academy*, 77: 187-208.
- FREESTONE, J. C., MEEKS, N. O. y MIDDLETON, A. P. (1985): "Retention of phosphate in buried ceramics: an electron microbeam approach." *Archaeometry*, 27, (2): 161-177.
- HERON, A., EVERSHED, P. and GOAD, J. (1991): "Effects of migration of soil lipids on organic residues associated with buried potsherds". *Journal of Archaeological Science*, 18: 641-659.
- MOLINOS, M., RÍSQUEZ, C., SÁNCHEZ, A. y MARFIL, A. (1993): "Hechos deposicionales y postdeposicionales: aspectos metodológicos para la definición de la "cojuntura cero". *Arqueología Espacial*, 16-17, 279-295.
- MURPHY, J. and RILEY, J. P. (1962): "A modified single solution method for determination of phosphorus in natural waters". *Analytica Chimica Acta*, 27: 21-26.
- NAVARRETE, M<sup>a</sup>. S., CAPEL, J., LINARES, J., HUERTAS, F. y REYES, E. (1991), Cerámicas neolíticas de la provincia de Granada. Materias primas y técnicas de manufacturación. Universidad de Granada, Monografía Arte y Arqueología, 9.
- PATRICK, M., DE KONING, A. J. and SMITH, A. B. (1985): "Gas liquid chromatographic analysis of fatty acids in food residues from ceramics found in the southwestern Cape, South Africa". *Archaeometry*, 27, (2): 321-326.
- RÍSQUEZ, C. (1993). Las cerámicas de cocción reductora en el Alto Guadalquivir durante época ibérica: hacia una tipología contextual. Tesis Doctoral. Microfichas. Universidad de Granada.
- RÍSQUEZ, C., HORNOS, F., RUIZ, A. y MOLINOS, M. (1991): "Aplicación del análisis multivariante: propuesta de una tipología contextualizada". *Complutum*, 1, 83-98.
- RUIZ, A. y MOLINOS, M. (1985): "Informe preliminar de la campaña de excavación sistemática de 1985 en el Cerro de la Plaza de Armas de Puente Tablas, Jaén". *Anuario Arqueológico de Andalucía*, Vol II, 345-352.
- RUIZ, A. y MOLINOS, M. (1986): "Informe preliminar de la campaña de excavación sistemática de 1986 en el Cerro de la Plaza de Armas de Puente Tablas, Jaén". *Anuario Arqueológico de Andalucía*, Vol. II, 401-407.
- RUIZ, A. y MOLINOS, M. (1988): "Informe de la campaña de 1988 en el Cerro de la Plaza de Armas de Puente Tablas, Jaén". *Anuario Arqueológico de Andalucía*, Vol. II, 179-184.
- RUIZ, A. y MOLINOS, M. (1989): "Informe de la campaña de 1989 en el Cerro de la Plaza de Armas de Puente Tablas (Jaén). Estudio de materiales". *Anuario Arqueológico de Andalucía*, Vol. II, 402-408.
- RUIZ, A. y MOLINOS, M. (1990): "Informe de la campaña de 1990 en el Cerro de la Plaza de Armas de Puente Tablas, Jaén". *Anuario Arqueológico de Andalucía*, Vol. II, 216-224.
- SKIBO, J. M. (1992): Pottery function. A use-alteration perspective. Plenum Press. New York and London.
- WALTER, V. et BESNUS, Y. (1989): "Un exemple de pollution en phosphore et manganèse de ceramiques anciennes". *Revue d'Archéométrie*, 13, 55-64.



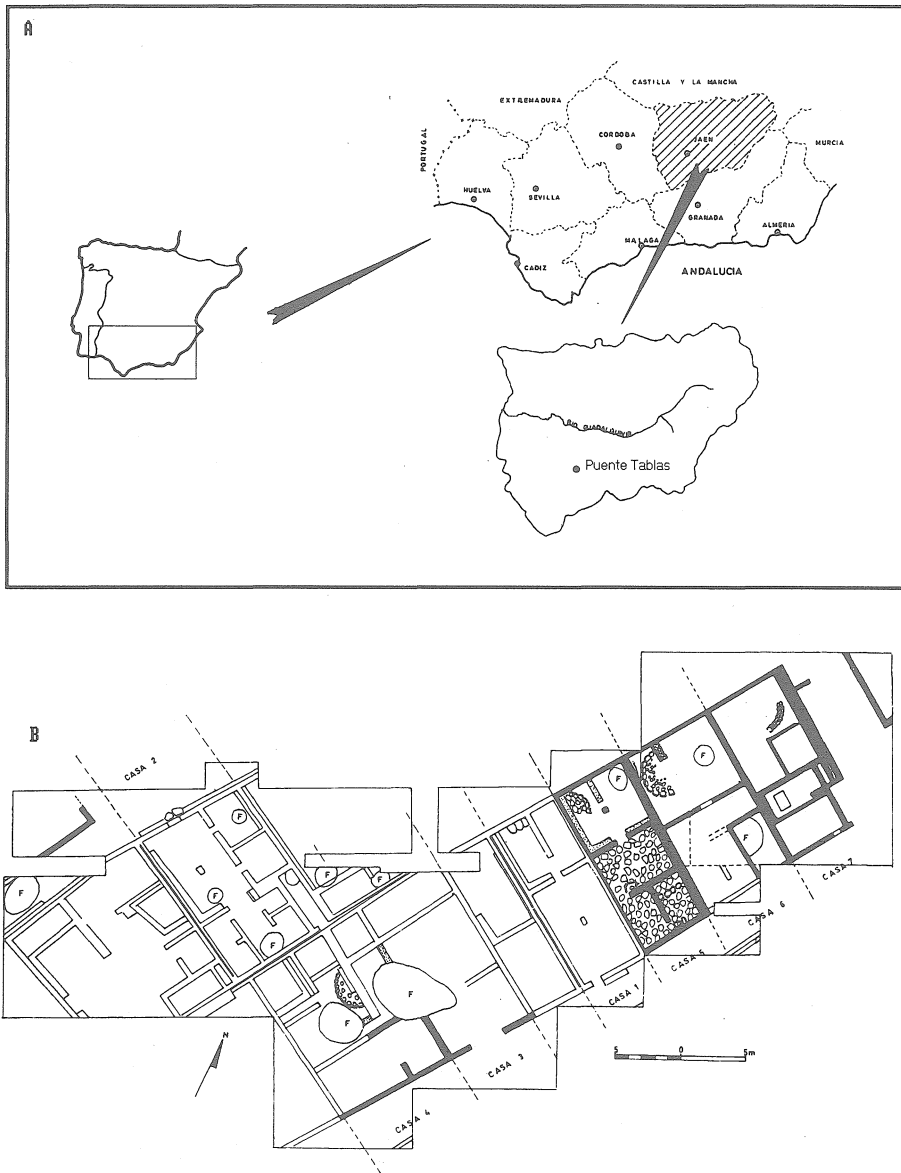


Fig. 1 — A: Localización del Yacimiento Plaza Cerro de Armas.  
B: Área excavada (Sector D-I).

Est. II

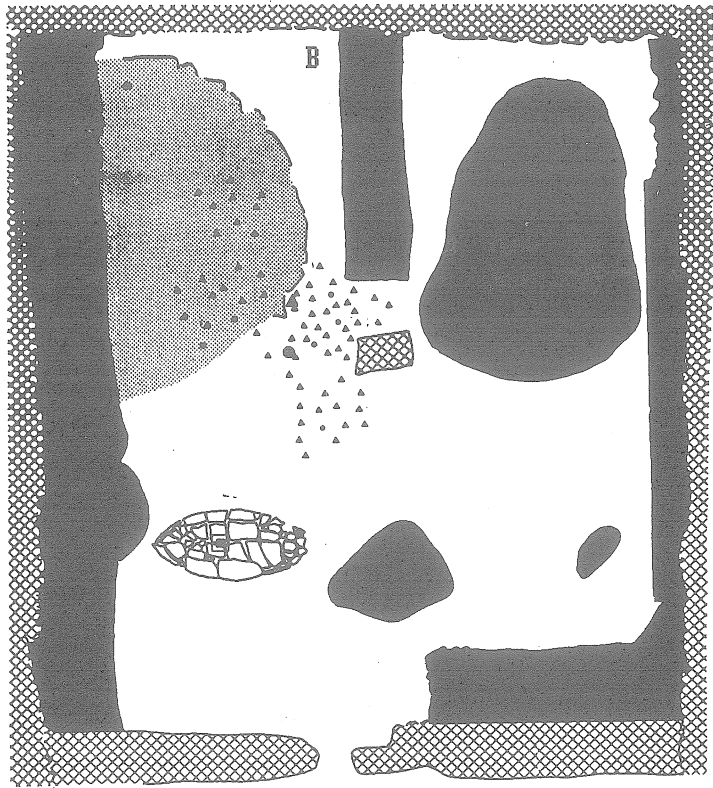
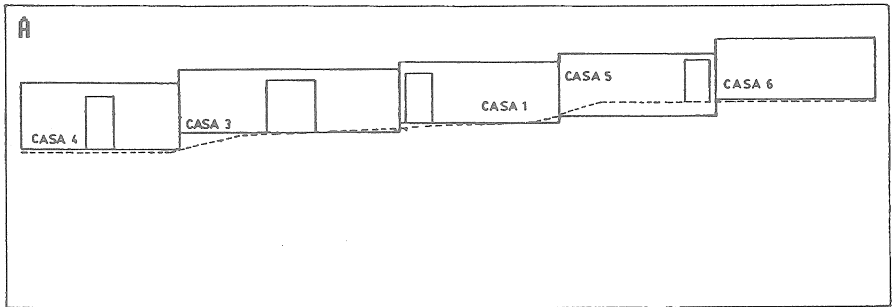


Fig. 2 — A: Croquis Perfil Calle 1. B: Situación del ánfora, croquis espacio A, casa 5.

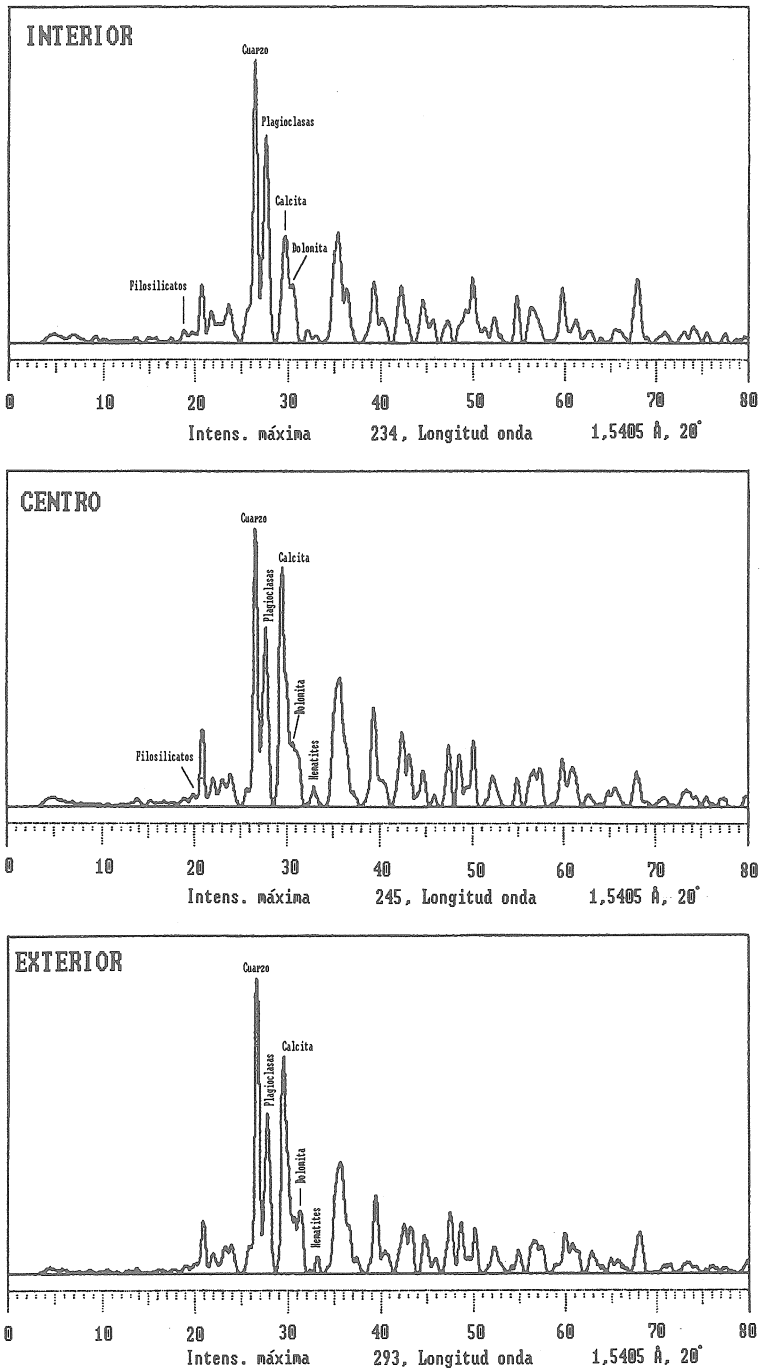


Fig. 3 — Difractogramas de las secciones del ánfora de la casa 5.

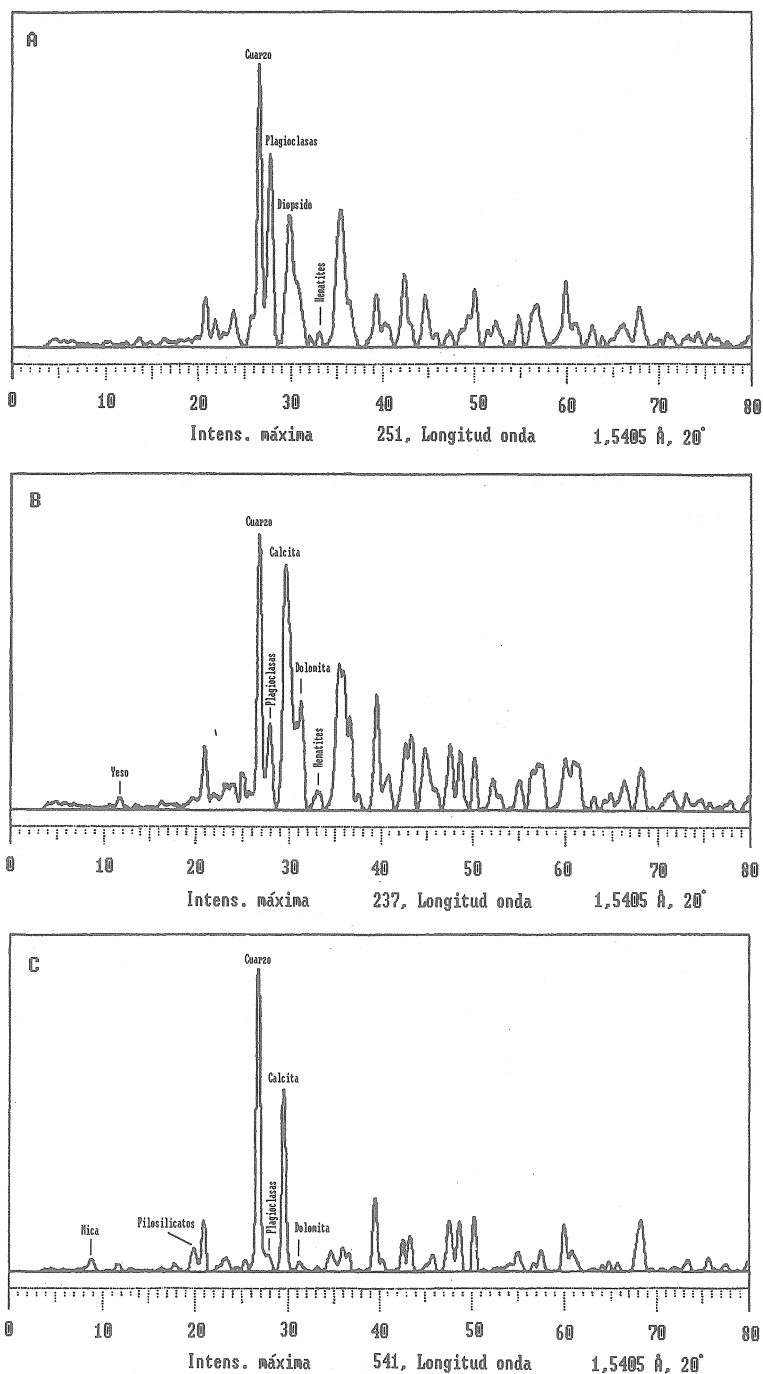


Fig. 4 — Difractogramas de las ánforas de las casas 2B, 2C y 1.

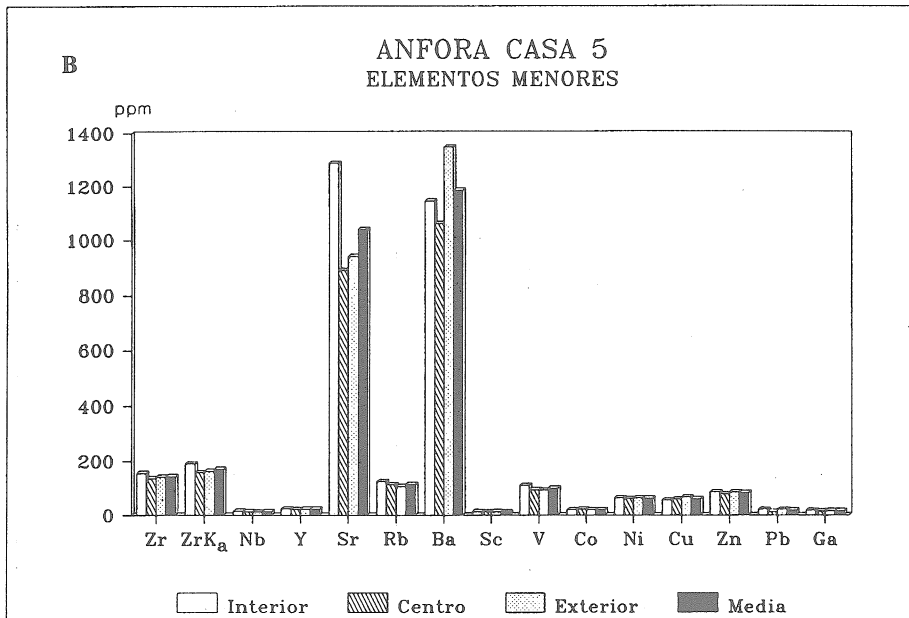
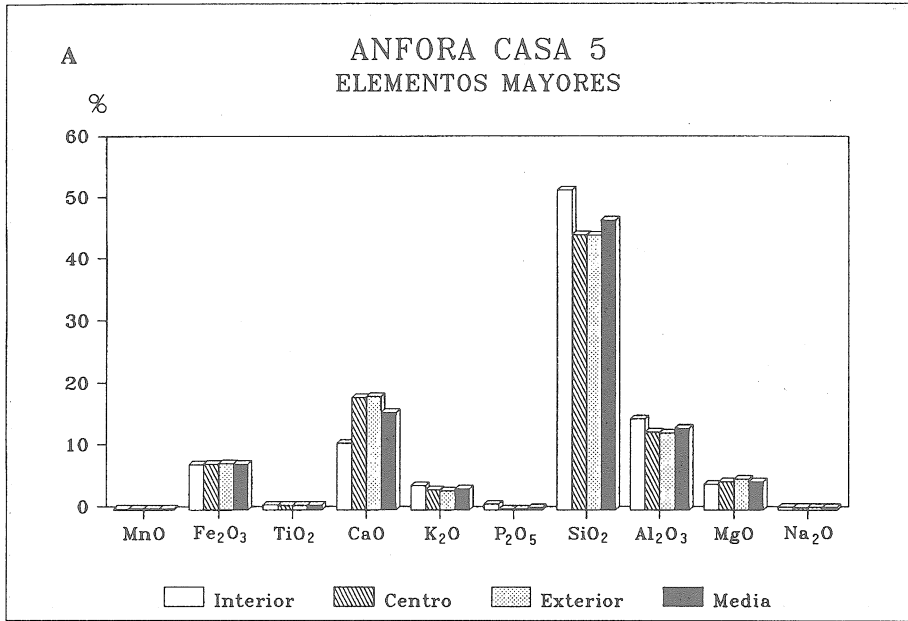


Fig. 5 — A: Ánfora casa 5. Elementos mayores. B: Elementos menores.

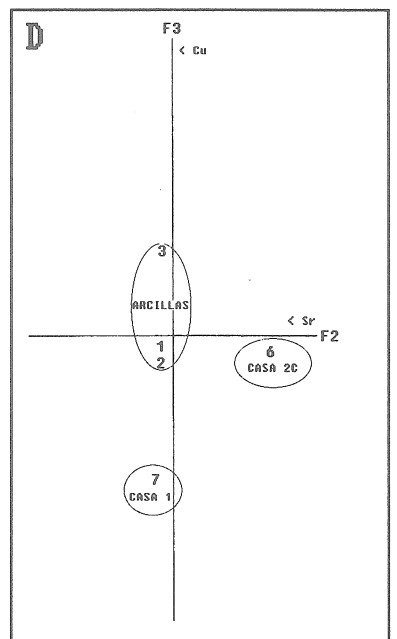
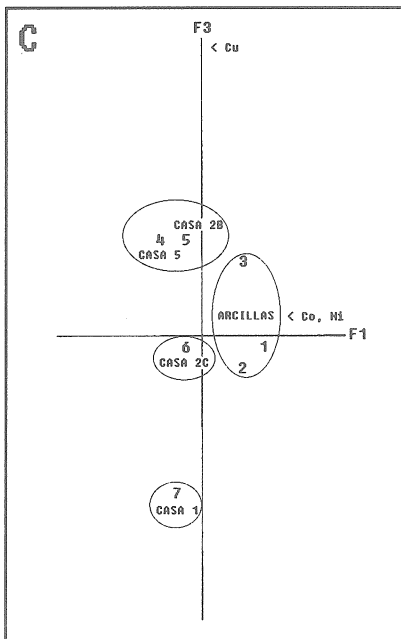
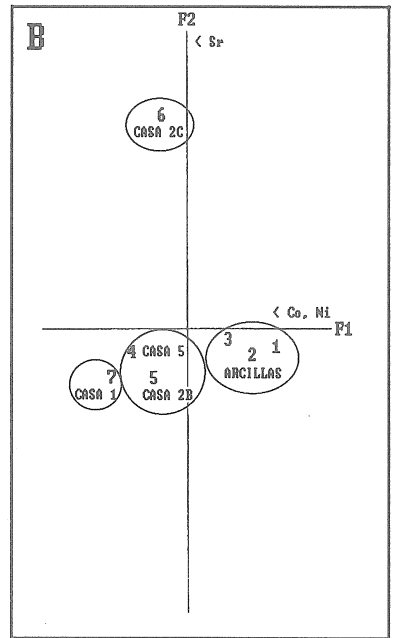
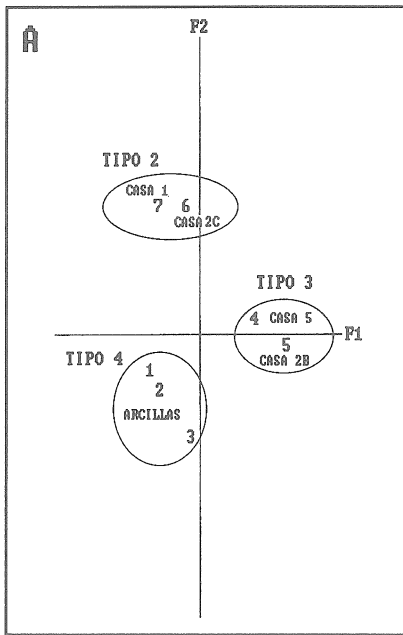


Fig. 6 — Análisis Factorial. A: Arcillas/elementos mayores ánforas.  
 B,C,D: Arcillas/elementos menores ánforas.

AMALG.		1	1		1	1	1							
DISTANCE	1	2	3	4	1	0	6	9	4	8	3	7	5	2
	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
1.183	-+-	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
1.522	-+--	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
1.861	-+---	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
2.280	I	I	I	-+-	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
2.150	I	I	I	-+--	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
2.395	I	I	I	I	I	I	-+-	I	I	I	I	I	I	I
2.818	I	I	I	I	I	I	--+-	I	I	I	I	I	I	I
2.875	I	I	I	-+---	I	I								
2.932	I	I	I	----	+	----								I
3.829	I	I	-----	+										I
3.901	I	-----	+											I
4.024	-----	+	----											I
4.547														-+

Fig. 7 — Análisis Cluster.

Est. VIII

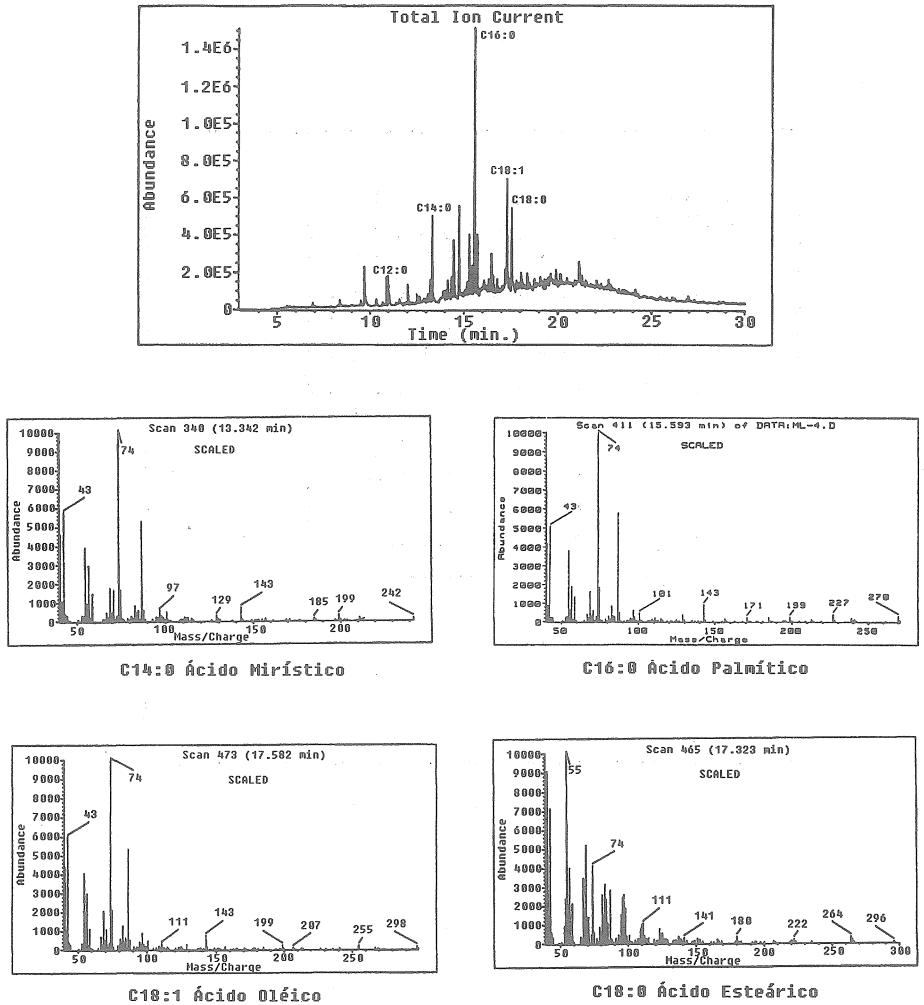


Fig. 8 — Cromatograma de gases y espectro de masas del ánfora de la casa 5.



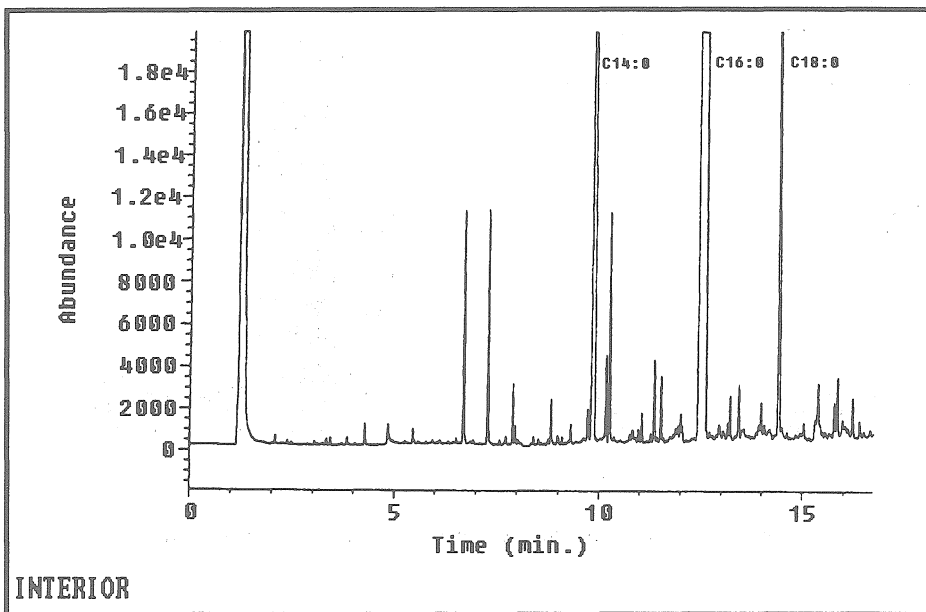
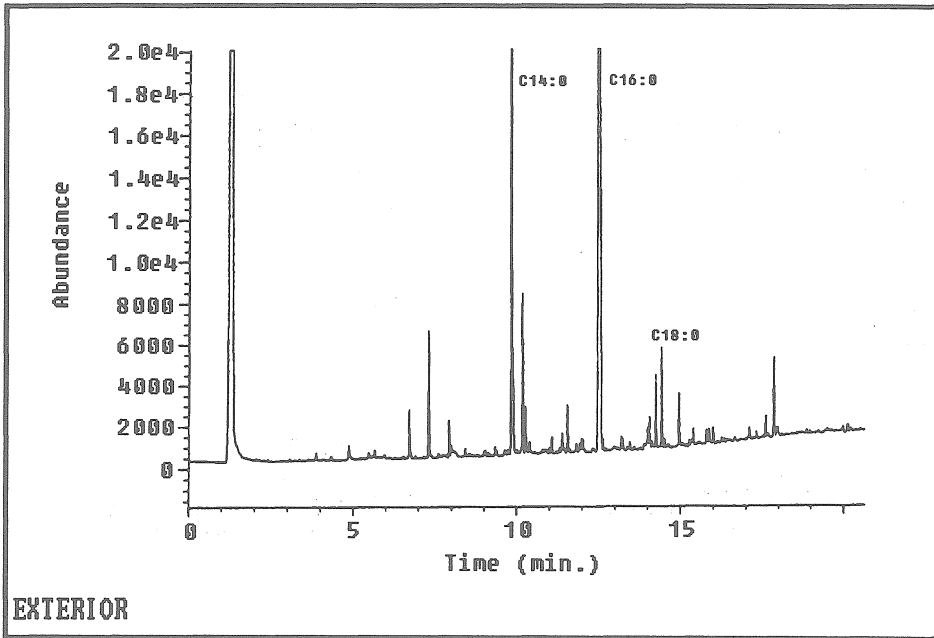


Fig. 9 — Cromatogramas de gases del ánfora de la casa 2C.

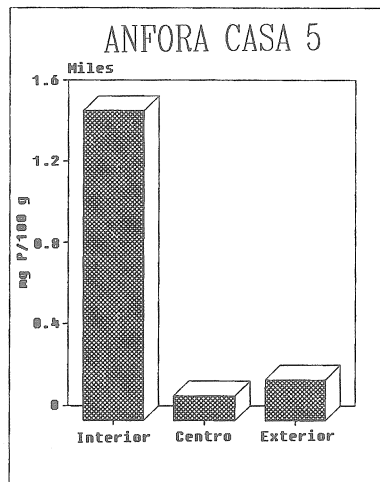
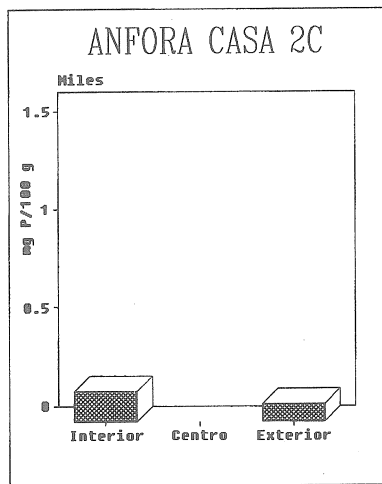
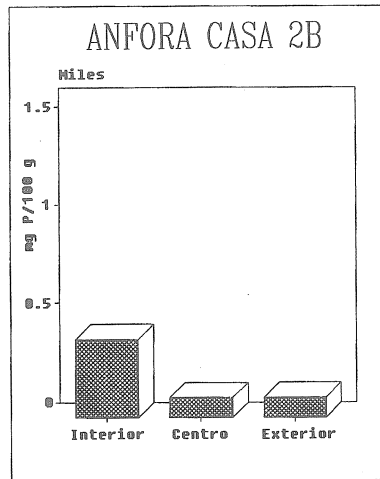
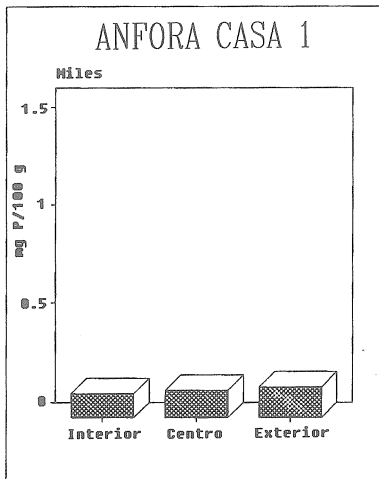


Fig. 10 — Concentraciones de fósforo de las distintas ánforas.