

LAS ALMAGRAS NEOLÍTICAS DE LA CUEVA DE LA VAQUERA (SEGOVIA): LA TRANSFORMACIÓN TÉRMICA DE LA GOETHITA EN RELACIÓN CON LOS CAMBIOS DE COLOR DE LA PINTURA CERÁMICA

SOLEDAD ESTREMERÁ PORTELA* Y ALEJANDRO DEL VALLE GONZÁLEZ**

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los rasgos más característicos de la alcajería del Neolítico antiguo de la Cueva de La Vaquera es, sin duda, el tratamiento mediante una aguada roja que han recibido las superficies de buena parte de los recipientes y que nos permite sugerir la probable filiación meridional de este horizonte en la estación segoviana, puesto que la cerámica “a la almagra” es uno de los principales distintivos de este momento cultural en Andalucía.

En otras zonas de la Península Ibérica también se ha documentado la presencia de fragmentos decorados con almagra, aunque en menor proporción que en cualquiera de los yacimientos de la denominada Cultura de las Cuevas así, por ejemplo, en algunas estaciones neolíticas valencianas. En la Meseta, a pesar del escaso conocimiento del que todavía adolece el primer horizonte con economía productora, la abundancia de este acabado ornamental permitió a Fernández-Posse (1980) incluirla como uno de los elementos definidores del denominado, a partir de entonces, “Neolítico Interior”.

La gran cantidad de vasos con este baño rojo recuperados en la excavación del depósito neolítico de La Vaquera, así como los estudios previos que sobre este tipo cerámico se han venido realizando en los últimos años en el Mediodía peninsular, nos animaron a llevar a cabo el análisis de la pintura de nuestros recipientes.

En este artículo avanzamos algunas conclusiones sobre la naturaleza de la almagra y el proceso de fabricación de estas cerámicas en la cueva segoviana y, asimismo, presentamos los resultados obtenidos a partir de un trabajo experimental

* Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Valladolid.

** Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid.

sobre la transformación térmica de la goethita, óxido hidratado de hierro que fue detectado en varias muestras, y su relación con los cambios de color de la pintura¹.

2. EL YACIMIENTO Y EL CONTEXTO CRONO-CULTURAL DE LA CERÁMICA A LA ALMAGRA EN LA VAQUERA

La Cueva de La Vaquera se localiza en el término municipal de Torreiglesias, en la provincia de Segovia, en la confluencia de las coordenadas 41°05'15" de latitud norte y 4°03'25" de longitud oeste (hoja 457-I del mapa 1: 25.000 del Instituto Geográfico Nacional).

Se trata de una cavidad constituida por tres galerías, que suman aproximadamente un kilómetro de desarrollo, originadas por un curso de agua interior que erosionó las calizas secundarias. El complejo arqueológico se sitúa en la galería superior y está integrado por un yacimiento de habitación, un área de necrópolis, cuya utilización parece iniciarse en el Calcolítico, y las manifestaciones de arte parietal asociadas a ésta.

Los trabajos de excavación desarrollados por el Departamento de Prehistoria de la Universidad de Valladolid entre 1988 y 1995 han tenido como escenario la denominada Sala A, esto es, la zona de la galería superior más cercana a la boca de la cueva, donde se encuentra el espacio habitacional del yacimiento, y consistieron en la realización de un corte estratigráfico, que afectó a un espacio de 8 m². Gracias a este sondeo se ha podido documentar una estratigrafía de unos cinco metros de potencia, cuyo desarrollo cronocultural se extiende básicamente desde el Neolítico hasta la Edad del Bronce, aunque en la parte superior del depósito sedimentario identificamos algunos restos celtibéricos y altomedievales.

Es el horizonte neolítico el que aquí nos interesa, pues a él pertenecen todos los fragmentos con almagra recuperados en el yacimiento. A partir del estudio evolutivo de la cultura material, que hemos completado posteriormente con los resultados de los análisis faunísticos y paleobotánicos, hemos establecido tres fases en el Neolítico de La Vaquera: la Fase I equivale al Neolítico Antiguo de la cavidad, con una cronología de finales del VI e inicios del V milenio cal A.C. y coincide con el momento de mayor intensidad en su ocupación. La Fase II puede definirse como Neolítico Reciente y se desarrolla entre el primer tercio del V milenio y mediados del IV cal A.C.. Por último, la Fase III representa el epílogo de este horizonte y su transición al Calcolítico, lo que acontece a partir de la segunda mitad del IV milenio cal A.C. (Estremera Portela, 1999 a y b).

Son las dos primeras fases las que han proporcionado todos los ejemplares con tratamiento a la almagra, en especial la primera, en la que los fragmentos que ofrecen restos de pintura llegan a alcanzar en algunos niveles el 50% del total de la cerámica. El equipamiento material de estos dos momentos se define, en líneas generales, por

¹ Los análisis de almagra de La Vaquera han sido realizados en el marco del Proyecto PB-0354, dirigido por el Dr. Germán Delibes de Castro y subvencionado por el Ministerio de Educación y Cultura.

recipientes ovoides con fondo cónico, globulares con cuello desarrollado y vasijas hemisféricas sobre cuyas paredes se dispone una amplia gama de asideros –orejetas, mamelones, asas de cinta–, así como una profusa decoración basada en temas inciso-impresos. La industria lítica tallada, realizada en sílex y cristal de roca, está orientada a la producción de láminas, entre las que destacan las piezas con retoque de uso que, con cierta frecuencia, ofrecen pátina de cereal. Por lo que respecta al hueso trabajado, la mayoría de los ejemplares son punzones, habitualmente realizados sobre metápodos de oveja, y elementos de adorno, entre los que destacan dos anillos.

Estos dos horizontes ofrecen además una economía de producción consolidada, que se basa en la ganadería, fundamentalmente de ovicaprinos, y en el cultivo de cereales –trigo y cebada–, aunque la caza todavía tiene un peso importante, sobre todo en la fase más antigua.

Disponemos de tres fechas absolutas que nos permiten situar cronológicamente ambos momentos: 6120 ± 160 b.p. (5050 cal A.C.) para la Fase I; 5800 ± 30 b.p. (4686 cal A.C.) y 4850 ± 80 b.p. (3640 cal A.C.) para la Fase II (Estremera Portela, 1999 a y b).

3. EL ANÁLISIS DE LAS ALMAGRAS: MÉTODO Y RESULTADOS

Al emprender el examen de la pintura cerámica, nuestro objetivo era caracterizar la almagra en cuanto a su composición mineralógica e intentar explicar cuál había sido el proceso seguido en la elaboración de los recipientes con este peculiar tratamiento decorativo. Sin embargo, la escasa consistencia y espesor de esta aguada supuso un grave inconveniente para realizar el análisis, pues, en primer lugar, era prácticamente imposible raspar la almagra sin llevarse parte de la matriz cerámica y, además, la cantidad de pintura así obtenida era insuficiente para hacer la Difracción de Rayos X. Por esta razón, optamos por analizar los propios fragmentos cerámicos, de cada uno de los cuales se obtuvieron dos difractogramas: uno de la superficie coloreada y otro de la que carecía de pintura, de manera que comparando ambos resultados podríamos aislar los componentes de la almagra. También los nódulos de ocre recuperados en los mismos niveles que las piezas con aguada fueron sometidos a este mismo examen².

A pesar de que elegimos aquellas piezas que ofrecían una capa roja más homogénea, tan sólo en tres de los trece fragmentos analizados pudimos detectar la composición de la almagra, mientras que en el resto no se consiguió identificar ningún componente de la pintura distinto de los de la arcilla, de lo que se deduce que los óxidos de hierro están presentes en un mínimo porcentaje en la mezcla.

Así, de las tres muestras en que se logró aislar el pigmento, en una se pudo constatar la presencia de hematite, mientras que en las otras dos el óxido de hierro empleado en la mezcla fue la goethita. En cuanto a los nódulos de ocre, la mayoría

² Para los análisis se utilizó un Difractómetro de Rayos X Philips PW1710, del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

se identificaron como hematite, excepto dos que correspondían a goethita; tanto unos como otros debieron de ser recogidos por las gentes de La Vaquera en las minas de hierro de la Sierra de Ayllón, que fueron explotadas desde antiguo y que se localizan a unos 60 km de la cueva en dirección noreste.

Puesto que ambos minerales han sido reconocidos en la almagra de las cerámicas, es de suponer que se emplearon indistintamente en su preparación, aunque no proporcionen los mismos efectos cromáticos, pues de la hematite se obtiene un polvo de color rojo intenso, que siempre es pardo (o incluso amarillo) en el caso de la goethita identificada en el yacimiento. Por lo tanto, si los fragmentos cerámicos en cuya pintura se había detectado goethita ofrecían un color rojo-granate en un caso y rojo-anaranjado en el otro, debía de existir un procedimiento que permitiera alterar la coloración de este óxido de hierro. A continuación, pasamos a describir la experiencia realizada en el laboratorio para comprobar si efectivamente existía una relación entre el calentamiento y los cambios de color de la goethita.

La goethita es un óxido hidratado de hierro III, cuya fórmula se establece como $\text{FeO}\cdot\text{OH}$, pero que posee muchas variedades en función del aspecto morfológico y del color. Pueden encontrarse goethitas de varios colores, desde la limonita, de amarilla a naranja, hasta las de color negro, pasando por las pardas e, incluso, las irisadas, que son una auténtica curiosidad mineralógica.

Sobre la limonita y, en general, sobre la goethita se han realizado muchos trabajos, pero realmente no es hasta comienzos del siglo XX cuando se estableció la misma identidad mineralógica para ambas, pues hasta entonces se habían considerado diferentes especies minerales, aunque muy relacionadas químicamente.

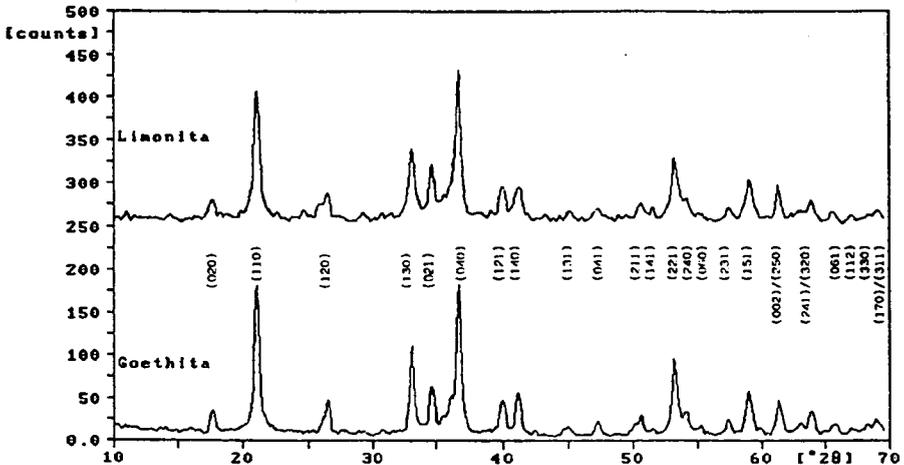


Fig. 1. Diffractogramas de rayos X comparados de una goethita negra y una goethita amarilla (normalmente llamada limonita). Como puede observarse, existe una total similitud estructural y química que se manifiesta por la aparición de los mismos picos de difracción. Los números entre paréntesis corresponden a los planos reticulares cristalinos característicos de este mineral.

Tª Muestra	COLOR		FACTOR DE LUMINANCIA	Nº Ref
	x	y	Y	
Limo fría	0,4899	0,419	14,58	1
100	0,4918	0,4195	16,04	2
195	0,5006	0,4019	12,39	3
235	0,5155	0,3828	6,43	4
380	0,5075	0,3504	3,64	5
560	0,5018	0,3478	4,27	6
720	0,5098	0,3498	4,87	7

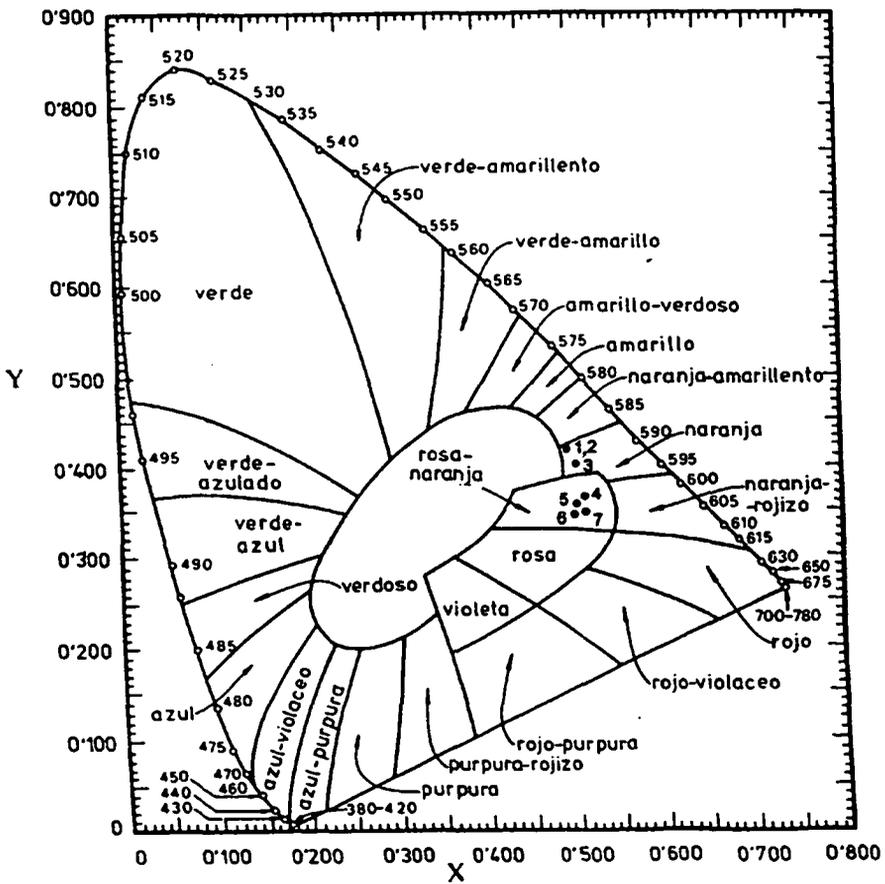


Fig. 2. Coordenadas cromáticas de goethita calentada a diversas temperaturas y su representación en un Diagrama de cromaticidad mediante el triángulo de Maxwell.

La denominación de limonita se atribuye normalmente a su color amarillo (según algunos autores como el limón), pero para ser más rigurosos habría que relacionarla con la tonalidad de los limos o barros existentes en las zonas pantanosas donde puede ser abundante o en las escombreras de las minas, donde mezclada con arcillas forma auténticos cenagales en épocas húmedas. Numerosos autores la formulan como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, es decir, una hematite hidratada, aunque ésta no suele admitirse en la actualidad, pues se prefieren fórmulas más sofisticadas como $\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ó $2\text{FeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, La Difracción de Rayos X demuestra una completa similitud entre la goethita y la limonita, cuya estructura y composición química son similares, es decir $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ (Fig. 1). En consecuencia, conviene estudiar cómo se producen las diferentes coloraciones que presenta este material y que tan útiles son para la preparación de pigmentos.

Con el fin de seguir los procesos de transformación con la temperatura se ha tomado una limonita natural de gran pureza, de color amarillo anaranjado, y se ha sometido a sucesivos calentamientos en un horno de mufla. Para ello se han preparado seis crisoles de porcelana con 1 gramo del mineral finamente molido ($\sim 50 \mu\text{m}$) y se han introducido en el horno. Una vez colocados en la solera se han expuesto a una temperatura de 100°C durante cinco horas y se ha extraído una primera muestra (LIMO100); a continuación se ha aumentado la temperatura hasta 195°C , manteniéndola durante otras cinco horas y obteniendo una segunda muestra (LIMO195). La misma operación se ha repetido otras cuatro veces a 235 , 380 , 560 y 720°C , respectivamente. Las muestras calentadas van experimentando cambios de color que van del amarillo anaranjado hasta el rojo, pasando por diversos tonos pardos y pardo-rojizos (Fig. 2).

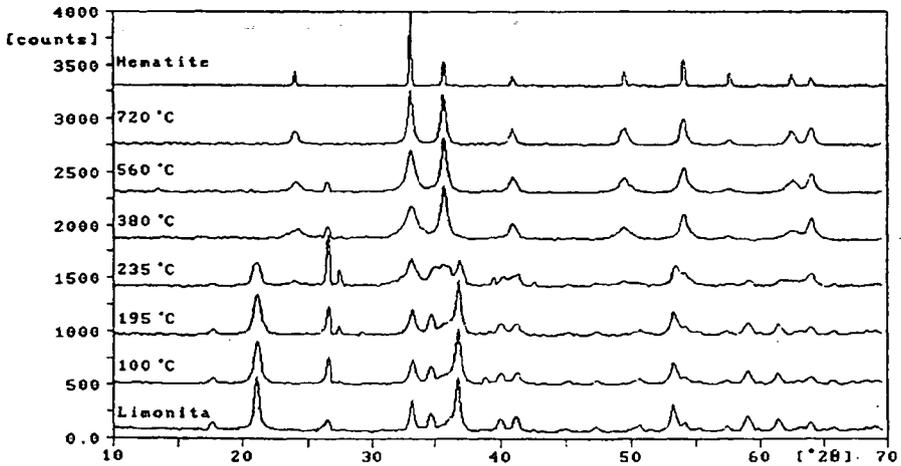


Fig. 3. Evolución térmica de la limonita seguida mediante DRX, donde se observa la desaparición de los picos de la goethita (limonita) y la aparición de los correspondientes a la hematite u oligisto. El difractograma superior corresponde a una hematite natural (roja), a efectos de comparación.

Para comprobar las transformaciones mineralógicas que han tenido lugar durante el proceso, cada una de las muestras ha sido sometida a Difracción de Rayos X, habiéndose obtenido los difractogramas que aparecen en la Fig. 3. Por otro lado, se ha realizado un Análisis Térmico Diferencial (ATD), una técnica que estudia los cambios energéticos de la muestra en función de la temperatura y que mediante las fluctuaciones de la curva nos permite deducir cambios estructurales (Fig. 4).

Para la interpretación de los resultados conviene tener en cuenta tanto los difractogramas obtenidos como el estudio térmico. Lo primero que se observa en el ATD es una leve transformación que tiene lugar entre la temperatura ambiente y 240°C, y que corresponde al desprendimiento de agua, llamada de interposición, que no forma parte de la composición. Debido a este contenido de agua, algunos autores expresan la fórmula $\text{FeO}\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, como se pone de manifiesto mediante DRX, durante este desprendimiento de agua no se modifica la estructura. Además, el fino tamaño del material hace que haya un exceso de humedad, pues existe una gran relación superficie/volumen y una mayor proporción de agua adsorbida (agua unida a la superficie del grano).

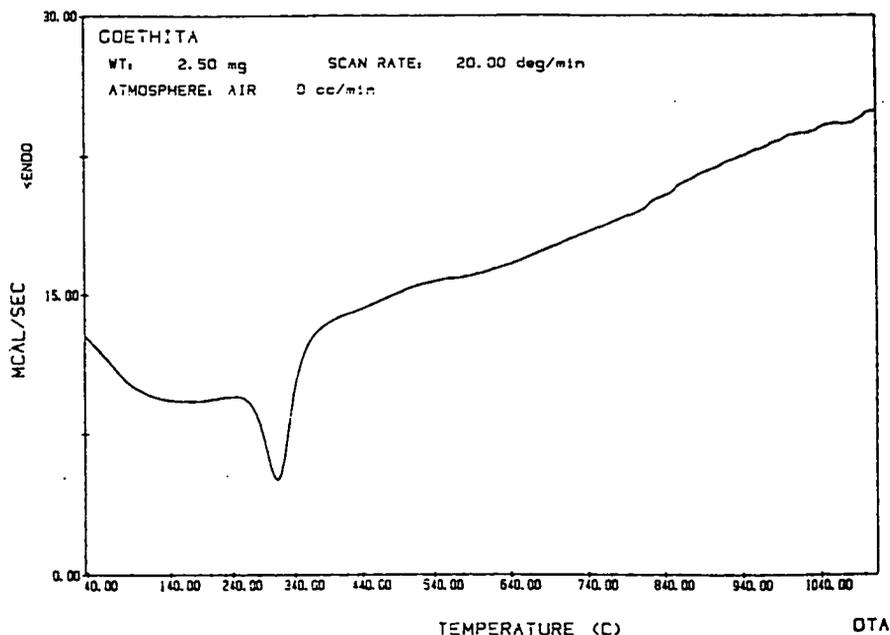
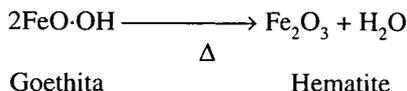


Fig. 4. Análisis Térmico Diferencial de una goethita natural. Se observan importantes cambios estructurales entre 240°C y 400°C, coincidiendo con la transición goethita-hematite,, que se completa con el reordenamiento de la hematite entre 500 y 900°C, momento en el cual se alcanza un orden estructural total correspondiente a la red trigonal de dicha especie.

Entre 240 y 400°C se observa una pérdida sistemática de peso que se atribuye a la pérdida de agua de constitución, lo cual da lugar a una importante reestructuración³, según la reacción:



Tal transformación puede observarse mediante la técnica estructural de la Difracción de Rayos X (Fig. 3).

Aunque dicha transición puede decirse que culmina antes de los 400°C (Fig. 4), el reordenamiento total de la hematite no se completa hasta los 900°C, pues como se observa en el estudio térmico se producen suaves ajustes energéticos entre 500 y 900°C (endotérmicos). Por este motivo, los difractogramas tomados en esta zona muestran una cierta anchura en los picos de difracción.

Precisamente es durante los procesos de reestructuración cuando se observan los cambios de color de los óxidos de hierro, pues hay que tener en cuenta que la causa de tales coloraciones está en la situación estructural del hierro [Fe (III)] en la molécula, pues pasa de estar rodeado de oxígenos e hidróxidos a estar sólo rodeado de oxígenos. Durante la etapa de reordenamiento, entre 500 y 900°C, el Fe (III) hexacoordinado con oxígenos pasa de encontrarse en un octaedro ligeramente distorsionado a un octaedro perfectamente regular y por ello los picos de difracción se van estrechando en la hematite formada cuando aumenta la temperatura.

Este análisis experimental nos ha permitido comprobar que la goethita sufre intensos cambios en su coloración al ser calentada⁴, sin que llegue a producirse su completa transformación en hematite, proceso que se inicia a partir de 280°C y que se completa a los 900°C. Podemos concluir, pues, que la goethita, tras su calentamiento a baja temperatura –quizá entre 300 y 400°C– adquiere una tonalidad rojiza, sin que químicamente se detecte la hematite debido a que su transformación acaba de comenzar.

4. PROPUESTA DE ELABORACIÓN DE LAS CERÁMICAS A LA ALMAGRA EN LA VAQUERA

En las líneas que siguen y a partir de los resultados que acabamos de comentar, sugerimos una hipótesis sobre el proceso de fabricación de las cerámicas con almagra del horizonte neolítico del yacimiento segoviano. En nuestra opinión, éste

³ Se produce un cambio estructural y químico que implica que la estructura rómbica de la goethita ($a = 4.64 \text{ \AA}$, $b = 10.00 \text{ \AA}$, $c = 3.03 \text{ \AA}$) se transforme en la trigonal romboédrica de la hematite ($a = 5.03 \text{ \AA}$, $c = 17.73 \text{ \AA}$), cuya red romboédrica tiene las dimensiones $a_m = 5.42 \text{ \AA}$, $\alpha_m = 55^\circ 17'$.

⁴ Para determinar exactamente las coloraciones de la goethita al ser calentada se realizó el análisis de las muestras en un Colorímetro Minolta CR230.

consistió en mezclar el mineral de hierro molido (hematite o goethita) con agua y arcilla, para aplicar dicha mezcla una vez cocido el recipiente, tras lo cual se sometería a una nueva cocción, seguramente por debajo de los 400°C.

Proponemos una doble cochura de la pieza basándonos en distintas evidencias. En primer lugar, si aplicada la aguada sobre el recipiente se hubiera cocido una única vez a una temperatura entre 700 y 850°C, que, tal como demuestran los análisis realizados por el Dr. Vázquez Varela en la Universidad de Santiago de Compostela, es la que alcanzaron los vasos de La Vaquera, la almagra ofrecería una buena adherencia a la superficie y, sin embargo, ya hemos mencionado que se pierde con suma facilidad.

Por otro lado, en la muestra en la que se identificó la presencia de hematite, también se pudo comprobar que la illita no sólo presentaba un contenido más alto en la almagra que en la matriz cerámica, sino que también había sufrido una reestructuración, lo que indicaba que la pieza experimentó un nuevo calentamiento.

En cuanto a las almagras preparadas con goethita, tuvo que realizarse una segunda cocción a baja temperatura con el fin de que la pintura adquiriese un tono rojo. Si el pigmento se hubiera aplicado antes de la primera cocción que, como hemos señalado, tuvo lugar a 700-850°C, la goethita estaría completando su transformación en hematite y, por lo tanto, en los difractogramas deberíamos observar al menos trazas del mismo.

Sugerimos, pues, que la vasija recibió el baño de almagra una vez cocida y que, a continuación, fue sometida a un nuevo calentamiento, aunque en esta ocasión a una temperatura considerablemente inferior y tal vez en una atmósfera oxidante. El propósito de esta segunda cocción es eliminar el agua de la mezcla para conseguir una mínima adherencia de la pintura a la superficie del recipiente y, fundamentalmente, obtener el apropiado tono rojizo en las almagras elaboradas con goethita.

Por lo que se refiere a las investigaciones realizadas sobre cerámicas a la almagra de yacimientos andaluces, a las que nos hemos referido en la introducción de este trabajo, creemos preciso señalar que, en un primer momento, también se propuso la existencia de una doble cochura para las piezas de la Cueva de La Carigüela, en Granada, debido a la presencia de maghemita en los nódulos de mineral de hierro que se habían utilizado en la preparación de la pintura. Considerando que la maghemita desaparece cuando se superan los 350-400°C, los autores de este estudio concluyeron que debió de realizarse una primera cocción entre 700-800°C y una segunda a una temperatura por debajo de los 400°C (Navarrete y Capel, 1980). Sin embargo, nuevos análisis sobre muestras de este mismo yacimiento junto con la preparación de almagras experimentales, vinieron a demostrar que la maghemita se mantiene estable por encima de los 700°C cuando se ha formado en presencia de materia orgánica, por lo que estas mismas autoras defienden, a partir de los resultados de este segundo estudio, una única cocción para estas cerámicas (Capel *et alii*, 1984).

Volviendo de nuevo a las almagras de La Vaquera, el mínimo espesor del engobe (como ya hemos señalado en las páginas anteriores, la DRX no logró detectar los óxidos de hierro en la mayoría de las muestras) y la facilidad con que se pierde, nos llevan a sugerir que el contenido de mineral de hierro en la mezcla no fue muy alto, tal y como hemos podido comprobar en uno de los fragmentos, cuya pintura conte-

nía menos de un 10% de hematite, de modo que podemos concluir que nos hallamos ante “aguadas” de almagra, en la definición de los citados autores (ibídem).

Este trabajo tiene el carácter de un primer acercamiento a la tecnología de la cerámica a la almagra de la cueva segoviana. Esperamos poder completar este estudio con el análisis de nuevas muestras, aplicando quizás otras técnicas además de la DRX, y con la preparación de almagras experimentales.

AGRADECIMIENTOS

D. Salvador Azpeleta, del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid, por su colaboración en el análisis mediante Difracción de Rayos X.

Dr. Jesús Martín Gil, de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Valladolid, por su colaboración en los análisis térmicos.

Dr. J. Manuel Vázquez Varela, de la Universidad de Santiago de Compostela, que ha realizado los análisis cerámicos de La Vaquera.

D. José Luis Redondo Tejerina, por su asesoramiento en técnicas colorimétricas.

BIBLIOGRAFÍA

- BRINLEY, G. W. y BROWN, G. (1980): *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*. Mineralogical Society. Monografía nº 5. Londres.
- CAPEL, J.; LINARES, J.; HUERTAS, F. y NAVARRETE, M.^a S. (1984): “Cerámicas con decoración a la almagra: identificación y caracterización de los términos almagra, aguada y engobe. Proceso decorativo”. *Cuadernos de Prehistoria de la Universidad de Granada*, nº 9: 97-114. Granada.
- ESTREMER PORTELA, M.^a S. (1999a): “Sobre la trayectoria del Neolítico Interior: precisiones a la secuencia de la Cueva de La Vaquera (Torreiglesias, Segovia)”. *II Congreso del Neolítico a la Península Ibérica*. Valencia, 7-9 de abril, 1999.
- (1999b): *Primeras comunidades agropastoriles entre el V y el III milenio A.C. en la Meseta Norte: El testimonio de la Cueva de La Vaquera (Torreiglesias, Segovia)*. Tesis Doctoral inédita defendida en la Facultad de Filosofía y Letras de la Universidad de Valladolid.
- FERNÁNDEZ-POSSE Y DE ARNÁIZ, M.^a D. (1980): “Los materiales de la Cueva del Aire de Patones (Madrid)”. *Noticiario Arqueológico Hispánico, Prehistoria*, 10: 39-64. Madrid.
- NAVARRETE, M.^a S. y CAPEL, J. (1980): “Algunas consideraciones sobre la cerámica a la almagra del neolítico andaluz”. *Cuadernos de Prehistoria de la Universidad de Granada*, nº 5: 15-34. Granada.
- PALACHE, C.; BERMAN, H. y FRONDEL, C. (1966): *The system of mineralogy*. Vol. I. John Wiley and Sons. Inc. Nueva York.
- PUTNIS, A. (1992): *Introduction to mineral sciences*. Cambridge University Press. Cambridge.