

ESTUDIO EXPERIMENTAL ACERCA DE LA PÁTINA QUE ADQUIEREN LOS MATERIALES DE SÍLEX NEÓGENO PROCEDENTE DE LA SIERRA DE ATAPUERCA

Matilla Gutiérrez, Adelina y Navazo Ruiz, Marta
(Universidad de Burgos)

Jiménez Barredo, Fernando
(CENIEH)

amghistoriaypatrimonio@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se pretende conocer la variación en la composición de las diferentes pátinas que adquiere el sílex neógeno. Para ello se han analizado y comparado mediante LA-ICP-OES nueve muestras de sílex neógeno procedente de la Sierra de Atapuerca. Entre todas las piezas analizadas, se diferencian muestras naturales y arqueológicas. Además se ha realizado un trabajo experimental que consiste en dividir las piezas para ser enterradas y posteriormente comparadas con las que se han reservado en el laboratorio.

Palabras clave: pátina, sílex neógeno, Sierra de Atapuerca, LA-ICP-OES.

ABSTRACT

This paper aims to know the variation in the composition of the different patinas that acquires the Neogene chert. For this purpose, we have analyzed and compared by LA-ICP-OES nine samples of Neogene chert from the Sierra de Atapuerca. Among all the pieces analyzed, natural and archaeological samples differ. In addition there has been an experimental work of dividing the pieces to be buried and then compared with those that have been reserved in the laboratory.

Keywords: weathering rind, neogene chert, Sierra de Atapuerca, LA-ICP-OES.

INTRODUCCIÓN

El sílex es una roca que ha sido utilizada para la fabricación de herramientas durante la Prehistoria, siendo la que aparece en mayor proporción en los yacimientos al aire libre de la Sierra de Atapuerca.

Este material ha sido investigado y analizado en diversos estudios publicados con anterioridad, en los que se han caracterizado los dos tipos de sílex, cretácico y neógeno, que se encuentran en la Sierra¹. Todo ello relacionado con el estudio del aprovisionamiento de este material por parte de los grupos cazadores-recolectores que habitaban la Sierra de Atapuerca durante el Pleistoceno superior.

Esta roca parece ser susceptible a los agentes externos, naturales o antrópicos, que actúan en su superficie, generando con el paso del tiempo una alteración o pátina en su exterior. En este trabajo se realiza un estudio experimental en el que se comparan piezas geológicas y arqueológicas de sílex neógeno procedente de la Sierra de Atapuerca.

Se ha utilizado un método analítico (LA-ICP-OES) con el que es posible diferenciar los elementos de los que se componen las muestras naturales y las muestras arqueológicas, concluyendo con que existen diferencias entre unas y otras.

¹ M. NAVAZO *et al.*: "Caracterización y gestión de materias primas en los asentamientos pleistocenos al aire libre de la Sierra de Atapuerca (Burgos)". VII Congreso Ibérico de Arqueometría, Madrid, 2007.

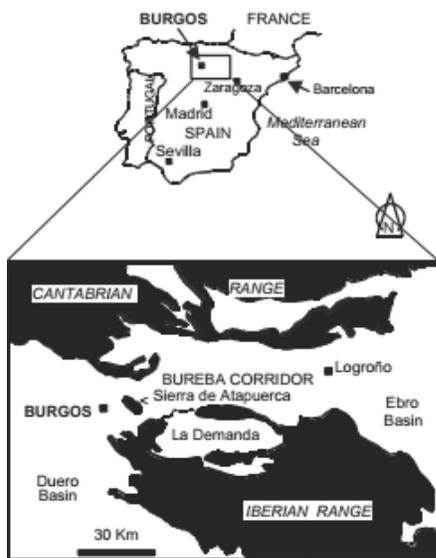


Figura 1. Localización de la Sierra de Atapuerca.

CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

La Sierra de Atapuerca se sitúa a 15 km de la ciudad de Burgos. Se trata de un macizo calcáreo que forma parte de las estribaciones del Sistema Ibérico, con una dirección NO-SE, encajada entre los valles de los ríos Arlanzón y Vena.

En la Sierra de Atapuerca se han identificado dos tipos de sílex según el origen de su formación: sílex cretácico originado en aguas marinas poco profundas durante el Turoniense o Cretácico superior y el sílex neógeno de origen lacustre perteneciente al Astiense dentro del periodo Neógeno.

Este último paquete sedimentario tiene su origen durante la Era Terciaria, la Sierra de Atapuerca estaba parcialmente

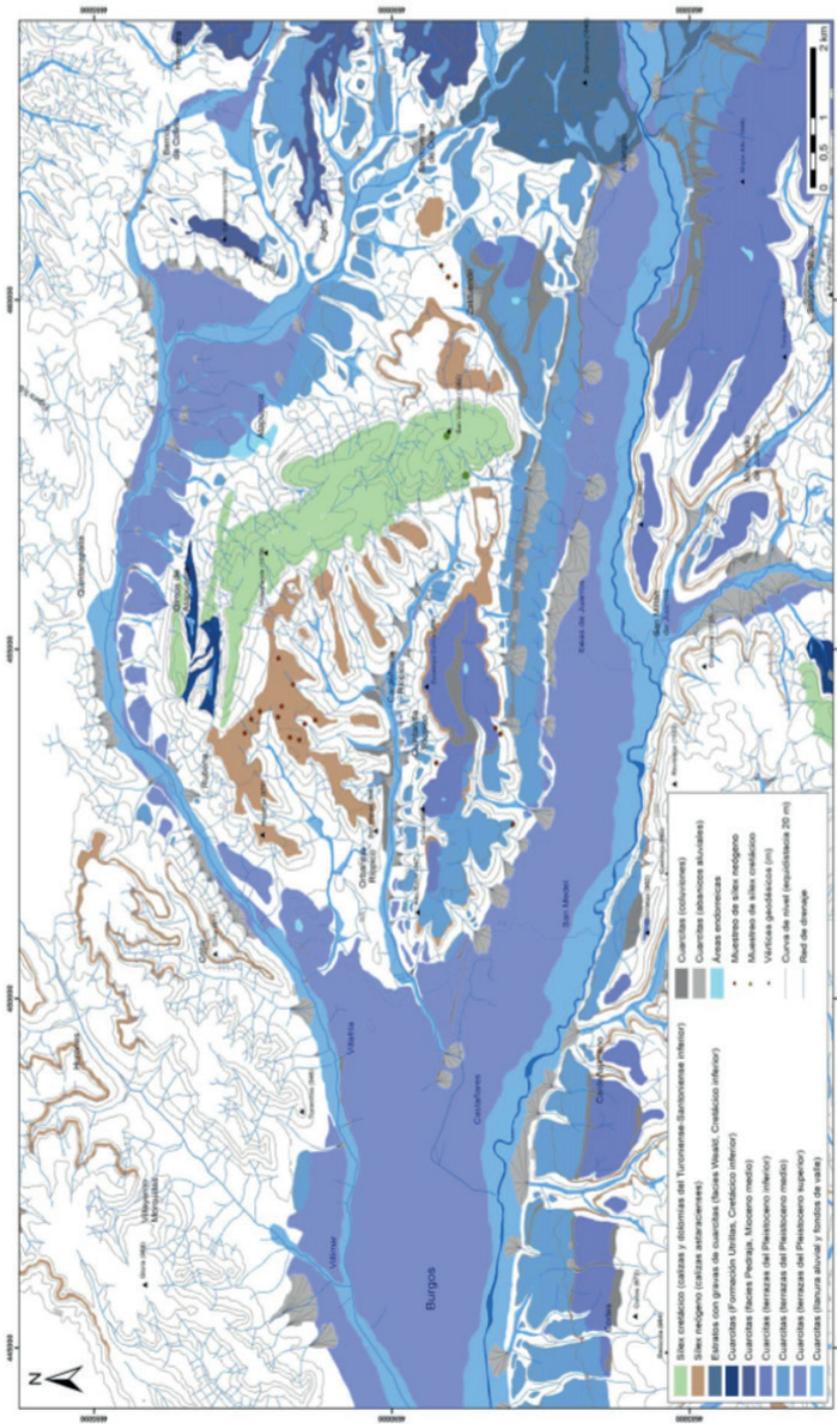


Figura 2. Mapa afloramientos y depósitos Sª Atapuerca.

Mapa de afloramientos y captación de materias primas. Realizado por Benito, A. en Navazo 2006.

cubierta por lagos superficiales de poca profundidad, a lo largo del periodo Neógeno las cuencas lacustres se van rellenando con los sedimentos procedentes de la erosión del paisaje y con la precipitación de restos de organismos vivos ricos en sílice procedentes de las aguas continentales dentro de un entorno calizo².

Posteriormente, durante la Era Cuaternaria, en el Pleistoceno, se produce el encajonamiento de los cursos fluviales actuales: Arlanzón, Vena y Pico, y la formación de las terrazas del Arlanzón. Esto ocasiona una erosión del paisaje precedente, así como la modificación de los depósitos primarios de sílex, y el transporte de este material hacia los depósitos secundarios. Las formaciones de calizas y de sílex neógenas son arrastradas y fragmentadas, liberando bloques que se depositan en las terrazas y laderas creadas por el río Arlanzón. Estos bloques presentan un córtex con potencia causado por la meteorización y diagénesis.

MATERIAL Y METODOLOGÍA

Descripción del material

El sílex neógeno se origina por la precipitación³, acumulación y compactación de organismos silíceos como

algas⁴, espículas de esponjas silíceas y otros restos de organismos silíceos que se depositan en las cuencas sedimentarias continentales, dando lugar a la disolución de los caparzones y al ácido silícico (H_4SiO_4) que posteriormente forma los nódulos de sílex, compuestos principalmente por SiO_2 . O bien por el ataque de disoluciones silíceas a otras rocas, lo que supone la disolución de la roca precedente (por ejemplo la roca caliza) y la precipitación de minerales que contienen SiO_2 en su composición, reemplazando los espacios que ocupaban los anteriores elementos.

En la Sierra de Atapuerca el sílex neógeno se caracteriza por estar compuesto de cuarzo y moganita. La moganita ($SiO_2 \cdot nH_2O$) es un óxido de silicio hidratado, con la misma composición química que el cuarzo pero con diferente cristalización, una cristalización denominada amorfa o polimorfa.

Durante el conjunto de evoluciones físicas y químicas, denominado diagénesis, sufridas por los depósitos de sílex desde su deposición hasta su posterior consolidación, se produce una alteración en el propio material. Este tipo de alteraciones, que se producen de manera natural durante la fractura del sílex y traslado a los depósitos secundarios, se han constatado en anteriores trabajos (Navazo et al., 2007: 356), en los que se han analizado diferentes muestras provenientes de depósitos secundarios, las cuales presentan diferente composición

² J. BERNABEU, T. OROZCO y X. TERRADAS (Eds.): Los recursos abióticos en la Prehistoria. Universitat de València, Valencia, 1998. Pp.: 41-42

³ Precipitación química: acción por la cual en una disolución se produce una materia sólida que queda depositada en el fondo.

⁴ Algas como las diatomeas, grupo de algas unicelulares de caparazón silíceo.

a las recogidas en los afloramientos, aun partiendo de la misma procedencia.

En cuanto a la descripción y caracterización de la pátina, este término se utiliza con mayor asiduidad para determinar la capa externa de oxidación que se genera en objetos de bronce u otros materiales metálicos. Sin embargo, en el campo de la petrología esta expresión se emplea para referirse a la capa externa que cubre algunas piezas de sílex, y que se produce debido a los cambios químicos en la superficie de estas rocas. Sin embargo, otros autores utilizan el término pátina para referirse a la delgada capa o barniz causado por las condiciones externas del clima, distinguiendo otro tipo de alteración causado por el uso de la pieza, el barniz sería una alteración antrópica, no necesariamente de color blanco.

Por lo tanto, existen diversos factores que intervienen en el proceso de patinación del sílex y en la creación de una superficie rugosa y de diferente coloración que lo recubre, entre ellos se encuentran: la composición mineralógica de la propia roca que pueda contener más o menos elementos e irregularidades, el contacto con el terreno donde esté depositada, las condiciones o las acciones antrópicas. Todo ello puede influir en la creación de una delgada lámina alrededor de toda la pieza o sólo en parte, además de las condiciones edafológicas y atmosféricas a las que haya estado expuesta la pieza, lo que en inglés se denomina *weathering rind*, refiriéndose a la "corteza" que recubre la roca y va transformando lenta-

mente el exterior, creando una capa de oxidación o transformación de los elementos que con el paso del tiempo va adentrándose en la roca y aumentando su potencia.

Dentro del material analizado en este trabajo, se distinguen cuatro muestras geológicas recogidas en superficie y cinco piezas arqueológicas provenientes del yacimiento de Hotel California.

El yacimiento de Hotel California se encuentra situado en una ladera próxima al río Pico, dentro del término municipal de Cardénuela Riopico, y a su vez dentro del terreno militar perteneciente a la base de Castrillo del Val. La formación de este depósito se debe a una acumulación de sedimento arrastrado por la gravedad y las corrientes de agua que fluyen hacia el río Pico, que han ido desmantelando a su paso las terrazas fluviales del Arlanzón. Se trata de un asentamiento al aire libre datado en el Paleolítico Medio con una edad de hace 71.000 hasta 48.000 años⁵. Gracias a que este yacimiento se encuentra cortado por la Trinchera del Ferrocarril, se observó en uno de los cortes del talud la presencia de industria lítica, además se realizó un registro en superficie donde también se localizaron restos de talla dentro de varios niveles arqueológicos, asociados todos ellos a ocupaciones neandertales, posteriormente fue excavado en las diferentes campañas que comprenden los años 2006 a 2010. En estos trabajos anteriores⁶ fueron analizadas con

⁵ LEE J. ARNOLD *et al.*: "OSL dating of the Middle Palaeolithic Hotel California site, Sierra de Atapuerca, north-central Spain". The Boreas Collegium, 2012.

⁶ M. NAVAZO: "Sociedades cazadoras-recolecto-

el espectrómetro de masas 8 muestras de sílex natural neógeno procedente de Hotel California, concluyéndose que dentro de estas muestras existían dos patrones de composición muy parecidos y que éstas presentaban un patrón idéntico al del depósito secundario sobre el que se localizaba el yacimiento.

La industria lítica procedente de este yacimiento presenta una pátina de diferentes tonalidades: amarilla, blanca y negra/gris; esto se puede apreciar en otros yacimientos al aire libre como por ejemplo Fuente Mudarra⁷. Las piezas no muestran signos de rodamiento, por lo que fueron abandonadas en el mismo lugar del hallazgo. También se encontraron bloques naturales de sílex que fueron arrastrados desde su lugar de afloramiento mezclados con el sedimento, dos de los cuales han sido analizados en este trabajo.

Metodología

Para la realización de este trabajo se han seleccionado un total de 10 muestras, de las cuales 4 pertenecen a la categoría de geológicas y 6 son arqueológicas. Entre ellas se diferencian 4 que presentan una pátina de color negro, 2 una pátina de tonalidad blanca y 4 una pátina marrón o amarilla.

La metodología empleada consta de tres partes diferenciadas por: el trabajo de

campo, el trabajo de laboratorio y preparación de las muestras, y la técnica analítica empleada o análisis LA-ICP-OES.

El primer paso ha consistido en la selección de diferentes piezas para ser analizadas y posteriormente comparadas; esto consiste en localizar y seleccionar piezas de sílex neógeno, geológico y arqueológico, proveniente de la Sierra de Atapuerca, con diferencias de color en el exterior o pátina, negro, blanco, marrón u ocre. Este paso se puede llevar a cabo mediante un análisis macroscópico o a simple vista de cada pieza.

Una vez seleccionadas según el color que presenta la pátina y su procedencia, natural o arqueológica, se trasladan las muestras al laboratorio para proceder a cortarlas en diferentes fragmentos con el propósito de experimentar con ellas por separado. Se organizan y numeran los fragmentos y se elige cuáles van a ser enterradas, cuáles van a estar expuestas a la intemperie o en superficie y cuáles van a guardarse en el laboratorio sin intervenir en ellas, estas últimas se guardan en el laboratorio hasta desenterrar y levantar las otras. Realizado este paso, se siglan todos los fragmentos y se fotografian las muestras para distinguir, una vez enterradas las piezas, cuál era su posición o remontaje. En este proceso también se han realizado tablas con la descripción, identificación y fotografía de cada muestra, así como un cuadro de muestras con la identificación y número de todos los fragmentos, si han sido enterrados, expuestos en superficie o reservados dentro de una bolsa en el laboratorio.

ras en la Sierra de Atapuerca durante el Paleolítico medio: patrones de asentamiento y estrategias de movilidad". Tesis doctoral, Burgos, 2006. Pp. 257

⁷ M. SANTAMARÍA DÍEZ y M. NAVAZO RUIZ: "Análisis tecnológico de la industria lítica de Fuente Mudarra y su contextualización en el Paleolítico Medio". TFG, Universidad de Burgos, 2015.

Figura 3. Yacimiento Hotel California.



Figura 4. Bloques naturales analizados con diferente pátina.

La segunda parte del trabajo de campo ha consistido en la experimentación, el lugar escogido para poner en contacto con la tierra las muestras, ha sido el Centro de Arqueología Experimental (CAREX) de Atapuerca.⁸

Para enterrar las muestras se ha excavado un cuadro de 1 m², con una profundidad de 12 cm, en él se han introducido 10 muestras que posteriormente fueron cubiertas con la misma tierra que se había retirado, y en la superficie han sido depositadas las 10 muestras que van a estar expuestas a la intemperie. El resto, otras 10 muestras, han sido guardadas en bolsas individuales y reservadas en el laboratorio.

Una vez recogidas y desenterradas las muestras del Centro de Arqueología Experimental, se trasladan al laboratorio y se procede a su preparación para el análisis LA-ICP-OES.

En el laboratorio las muestras se cortan nuevamente mediante una sierra con disco de diamante, con unas dimensiones tipo lámina delgada, que permita ser introducidas en el portaláminas del Láser, con un espesor mayor a 30µm y menor a 4mm, o bien con un tamaño menor a 25mm de grosor que presente una superficie lisa para que el haz de luz láser incida correctamente sobre la zona que se quiere analizar.

Como último paso se lavan las piezas en una cubeta de ultrasonidos con agua destilada o desionizada; se realizan nuevas fotografías de las muestras, junto con un

⁸ La duración del experimento ha sido de dos meses, del 20/02/2015 al 24/04/2015.

cuadro Excel que nos servirá de ayuda en el posterior análisis de datos.

Análisis LA-ICP-OES

El análisis de los datos tiene como objetivo la comparación entre piezas geológicas y arqueológicas mediante la técnica LA-ICP-OES, desde el interior de la muestra hasta el exterior, localizando tres zonas, o puntos, para ser analizados.

Se han seleccionado 3-4 puntos para ablacionar en cada pieza, repartidos entre el **córtex**, la **interfase** y la **matriz**; intentando buscar puntos con las mismas características, esto es, que no presenten diferencias notables entre la misma muestra. Para ayudarnos se crea un mapa con el microscopio confocal, en el que aparezca representada la zona a analizar, para así tener una imagen de referencia que ayude a determinar los puntos en el resto de piezas.

Finalmente se ha realizado un análisis de elementos traza de cada muestra, según haya sido su experimentación: enterrada, dejada en la superficie (a la intemperie) o reservada en el laboratorio. El análisis de trazas es un proceso que permite identificar y cuantificar los elementos de la tabla periódica cuya proporción sea inferior a 0,01 % en todo el análisis realizado, mediante la separación de los elementos que componen la muestra.

RESULTADOS

Una vez obtenidos los resultados del análisis de datos de cada una de las

muestras, se puede realizar un análisis mucho más exhaustivo de los elementos que intervienen en su composición. Para ello se han elaborado una serie de diagramas en los que se muestra la distribución, aleatoria o normal, de cada uno de los elementos con respecto a los demás.

Para estudiar las relaciones entre las variables se ha realizado una matriz de coeficientes de correlación Pearson, en la que se han resaltado aquellos coeficientes que presentan un valor superior al crítico $r_{crit} = 0.369$, lo más cercano a 0.5. En las tres últimas columnas se diferencia el origen (enterrada, superficie o laboratorio), el tipo (natural o arqueológico) y la zona (cortex, interfase o matriz) donde ha sido extraída la muestra.

La matriz de correlación de Pearson nos permite medir el grado de correlación entre dos variables cuantitativas presentadas a lo largo de una línea. En la matriz se pueden observar, marcados de color verde, los elementos que guardan relación entre ellos. Esto significa que, cuando vemos una cifra positiva ambas variables guardan relación directa, si una variable aumenta, la variable correlacionada lo hace de la misma manera en una proporción directa (estroncio-lantano); y si la cifra es negativa, las variables guardan una relación inversa, cuando una variable aumenta, la otra variable disminuye (estroncio-calcio).

Los elementos predominantes en todas las muestras son el calcio y el silicio, con mayor proporción de uno u otro dependiendo de la zona (córtex,



Figura 5. Cuadro de experimentación, CAREX.

interfase o matriz), siendo el calcio el elemento que aparece con mayor porcentaje en el córtex y el silicio en la matriz.

La comparación de los elementos mayoritarios entre las fases de una misma pieza indica que en el interior de una muestra existen grandes diferencias en la concentración de elementos, ya sea en la parte externa como en la interna, distinguiéndose a la perfección el núcleo, la interfase y la corteza. En el análisis de elementos los que aparecen en mayor proporción son aluminio (Al), bario (Ba), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg), manganeso (Mn), lantano (La), litio (Li), estroncio (Sr), calcio (Ca) y silicio (Si), algunos de ellos aparecen con mayor frecuencia y en mayor proporción en una fase u otra, es el caso del litio que se presenta en la interfase de las muestras con pátina oscura o negra, y en la matriz de las muestras blancas. Aunque como ya se ha dicho anteriormente, el litio no resulta un elemento muy indicativo, ya que es muy móvil variando de un sitio a otro con gran facilidad.

En la relación entre calcio y silicio se observa que lo más común en todas las piezas es que, en la zona del córtex predomine el calcio y que el silicio aumente su presencia a medida que nos acercamos a la interfase, y mucho más a la matriz, a la vez que la concentración de calcio va disminuyendo cuanto más nos alejamos del córtex. La correlación entre calcio-silicio es indirecta aunque llega a alcanzar el nivel crítico, es fácilmente visible si comparamos la presencia de ambos elementos en una

misma pieza la corteza con una tonalidad más blanca y de textura menos brillante coincide con una mayor proporción de calcio que la matriz, de color gris y con brillo, donde predomina el silicio. Como es natural la corteza tiene mayor porcentaje de calcio y la matriz de silicio. Con excepción de algunas muestras, como es la Muestra nº 8 arqueológica y con pátina negra, que presenta diferencias con respecto a las demás, pues es en la única pieza donde el silicio predomina en todas las fases, disminuyendo el calcio a medida que nos adentramos en el núcleo de la muestra (lo que se presenta de manera normal en todas las demás). En las Muestras nº 5, arqueológica con pátina blanca, y Muestra nº 7 arqueológica y con pátina marrón, calcio y silicio se presentan en la misma proporción en todas las fases, esto coincide con la dificultad de diferenciar la franja de interfase en estas piezas por estar muy difuminada o simplemente carecer de esta zona de contacto, en este caso el silicio se presenta de una manera regular y mucho más estable que el calcio.

Contrariamente al resto de piezas, la Muestra nº7, presenta mayor proporción de elementos en la matriz, excepto de hierro (Fe) y manganeso (Mn).

En cuanto a la comparación de mayores entre las muestras Enterradas, de Superficie y del laboratorio, todas extraídas de la misma pieza y de un mismo origen, ninguna aporta diferencias, para ello nos tendremos que esperar a la comparación de elementos traza que se realiza a continuación.

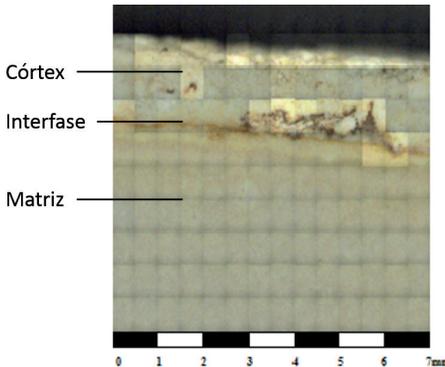


Figura 6. Muestra nº1 geológica.

Comparación de elementos traza

Al igual que en los análisis de mayores, en los análisis de trazas existe una diferencia entre las diferentes zonas, córtex, interfase y matriz en cuanto a la proporción y presencia de los elementos. En todas las muestras la zona del córtex es la que presenta mayor porcentaje de trazabilidad, sin embargo en la matriz los análisis de la mayoría de las muestras son imperceptibles.

Los elementos que predominan en la corteza son hierro (Fe) y asociado a este, magnesio (Mg). Otros elementos representativos son estroncio (Sr) y lantano (La).

El bario (Ba) es un elemento que se presenta en todas las zonas de manera constante y estable.

En la interfase aparecen los mismos elementos que en la corteza pero en menor proporción, con alguna excepción como por ejemplo la Muestra nº1 Enterrada (geológica, con pátina blanca), en la que los elementos a parecen con un mayor porcentaje en la zona de la interfase.

	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	La	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	Si	Sr	Th	Ti	U	Y	Zn	Zr	Origen	Tipo	Zona		
Al	-0.162	0.277	-0.011	0.632	0.507	0.046	-0.139	0.162	0.240	0.079	-0.032	0.333	-0.008	-0.159	-0.081	0.014	0.771	0.449	0.100	0.092	0.126	-0.244	-0.169	0.075			
Ba	0.384	-0.085	0.036	-0.083	0.522	-0.036	-0.094	-0.104	-0.097	-0.069	-0.003	-0.173	0.236	0.465	-0.062	-0.086	0.025	-0.115	0.092	0.126	-0.244	-0.169	0.075				
Ca	0.277	-0.384	-0.212	0.251	-0.141	-0.383	-0.268	-0.131	-0.068	-0.370	-0.364	0.116	-0.250	-0.300	-0.454	-0.198	0.013	0.256	-0.122	0.036	-0.010	-0.208	-0.273	-0.164			
Cu	-0.011	-0.085	-0.212	-0.050	0.533	-0.078	0.077	0.320	0.068	-0.092	0.601	-0.048	0.603	-0.367	0.376	0.976	0.013	0.256	-0.122	0.036	-0.010	-0.208	-0.273	-0.164			
Fe	0.432	0.036	0.251	0.050	0.533	-0.078	0.077	0.320	0.068	-0.092	0.601	-0.048	0.603	-0.367	0.376	0.976	0.013	0.256	-0.122	0.036	-0.010	-0.208	-0.273	-0.164			
K	0.507	0.036	0.251	0.050	0.533	-0.078	0.077	0.320	0.068	-0.092	0.601	-0.048	0.603	-0.367	0.376	0.976	0.013	0.256	-0.122	0.036	-0.010	-0.208	-0.273	-0.164			
La	0.046	0.522	-0.393	-0.078	0.066	0.169	-0.115	0.207	0.048	0.313	0.006	-0.073	-0.145	-0.222	0.896	-0.079	0.030	-0.040	-0.131	-0.231	-0.095	-0.305	0.276	0.030			
Li	-0.139	-0.038	-0.268	0.017	0.072	-0.133	-0.115	0.080	0.888	0.360	0.114	0.111	0.218	-0.222	-0.114	0.014	0.030	0.037	0.088	0.017	-0.277	0.112	0.026	-0.064			
Mg	0.162	-0.094	-0.131	0.320	0.034	0.252	0.207	0.080	0.469	0.270	0.818	-0.028	0.484	-0.282	0.253	0.227	0.282	0.106	0.469	-0.128	-0.046	-0.094	0.072	-0.024			
Mn	0.240	-0.104	-0.068	0.008	0.392	0.046	0.068	0.469	0.063	0.550	0.121	0.575	-0.65	0.385	0.801	0.118	0.390	0.811	0.035	-0.129	-0.262	0.156	0.024				
Na	0.079	-0.097	-0.370	-0.092	0.010	0.175	0.313	0.360	0.270	0.063	0.008	0.043	0.179	-0.026	0.230	-0.091	0.162	-0.001	-0.024	-0.141	-0.190	0.018	0.232	-0.107			
Ni	-0.032	-0.069	-0.264	0.601	-0.100	0.219	0.006	0.114	0.818	0.550	0.008	-0.057	0.604	-0.08	0.209	0.601	0.124	-0.021	0.632	-0.118	-0.019	0.026	0.115	0.063			
P	0.333	-0.063	0.110	0.048	0.976	-0.023	-0.073	0.111	-0.020	0.121	0.643	0.657	0.150	-0.039	-0.069	-0.042	0.144	0.359	0.640	0.347	0.119	-0.132	-0.231	0.691			
Pb	-0.068	-0.173	-0.250	-0.267	-0.385	-0.123	-0.222	-0.222	-0.482	-0.465	-0.026	-0.168	-0.138	-0.143	-0.318	-0.256	-0.382	-0.317	0.122	0.399	0.471	-0.030	0.106				
Si	-0.061	0.465	-0.454	0.376	-0.002	0.352	0.896	-0.114	0.253	0.365	0.230	0.209	-0.008	0.106	-0.318	0.360	0.041	-0.059	0.202	0.249	-0.054	-0.275	0.337	0.021			
Sr	0.014	-0.062	-0.198	0.976	-0.026	0.644	-0.079	0.014	0.227	0.601	-0.091	0.591	-0.042	0.548	-0.004	-0.021	0.535	0.360	0.149	0.126	0.048	0.129	-0.040	0.176	-0.012		
Th	0.771	-0.066	0.013	0.013	0.115	0.379	0.060	-0.030	0.282	1.118	0.162	0.124	0.144	0.062	-0.082	0.041	-0.004	0.149	0.126	0.048	0.129	-0.040	0.176	-0.012			
Ti	0.449	0.025	0.256	-0.033	0.953	0.085	-0.040	0.037	0.106	0.390	-0.001	0.021	0.356	0.013	-0.382	-0.059	-0.021	0.149	0.126	0.048	0.129	-0.040	0.176	-0.012			
U	0.100	-0.115	-0.123	0.822	0.173	0.525	-0.131	0.086	0.469	0.811	-0.024	0.632	0.046	0.317	0.202	0.337	0.202	0.337	0.172	0.041	-0.219	-0.177	0.152	0.006			
Y	0.652	-0.093	0.036	-0.065	0.239	-0.003	-0.231	0.017	-0.128	-0.035	-0.141	-0.118	0.347	-0.142	0.122	-0.249	-0.038	0.048	0.282	0.041	0.413	-0.052	-0.179	0.216			
Zn	0.126	-0.121	-0.010	-0.039	-0.036	0.013	-0.065	-0.277	-0.046	-0.129	-0.180	-0.019	0.115	-0.242	0.309	-0.054	-0.077	0.129	0.104	-0.215	0.413	-0.197	-0.175	0.208			
Zr																											

Figura 7. Matriz de coeficientes de correlación Pearson.

En la matriz la proporción de elementos traza es muy baja, resultando inapreciable, una excepción es la Muestra nº4 Superficie (geológica, pátina negra) donde predomina el litio únicamente.

En las muestras arqueológicas que presentan una pátina de color negro la proporción de estroncio unido a lantano, es mayor que en las muestras arqueológicas con una pátina de tonalidad blanca y marrón, en estas aparece un mayor número de elementos juntos entre los que predominan hierro y magnesio.

Sin embargo, en la muestra natural de pátina negra el elemento predominante es el bario, mientras que en el resto con pátina más clara coinciden hierro y magnesio, junto con estroncio.

Para el análisis estadístico se ha realizado un análisis *Cluster*, que consiste en una clasificación de los datos mediante agrupamientos jerárquicos u homogéneos que presenten características similares. La principal ventaja de esta técnica analítica es que permite analizar un conjunto de datos partiendo de un número de variables desconocidas *a priori*, siendo este el factor que precisamente se pretende determinar⁹. Así el objetivo que se pretende con este análisis, es clasificar o presentar un conjunto de elementos en distintos grupos según las similitudes que manifiesten. Con ello se pueden establecer las relaciones jerárquicas entre los casos estudiados.

En el primer dendrograma, construido teniendo en cuenta todos los casos, se observa un agrupamiento de la mayoría de las muestras correspondientes a la matriz en una rama (cuadro verde de la izquierda). Las muestras de interfase y córtex tienen una mayor similitud, como es de esperar, agrupándose en un cluster (el de la derecha, con dos ramas). Cada una de esas ramas puede asignarse a un tipo de muestras (interfase, en amarillo y córtex en verde) ya que está constituida principalmente por muestras de ese tipo. Finalmente hay un cluster (sin cuadro) que no proporciona información útil, ya que la mezcla de muestras es bastante heterogénea.

Si se separan por tipos arqueológicos por un lado y naturales por otro, y se repite el análisis, se obtienen dos dendrogramas con información interesante: las muestras arqueológicas son en general más heterogéneas que las naturales, a la vista de los agrupamientos generados. Aun así, se pueden intuir agrupamientos de las tres zonas de muestras. Este agrupamiento es más evidente en las muestras naturales, como se puede observar en los siguientes gráficos.

En el diagrama en el que aparecen agrupadas las piezas arqueológicas, en la columna central representada de color amarillo, se observa que existe un predominio de las muestras reservadas en el laboratorio, mientras que los otros dos grupos son más heterogéneos, en el grupo situado a la izquierda aparecen representadas un mayor número de muestras con pátina negra.

⁹ www.uv.es/ceaces/multivari/cluster/CLUSTER2.htm

En el diagrama donde se representan las piezas geológicas, se diferencian tres columnas, en el centro y de color amarillo se distingue un mayor número de muestras registradas por la zona de su interfase, en la columna de la izquierda la zona de la matriz y en la columna de la derecha la zona del córtex.

Esto puede indicarnos que las diferencias entre las zonas (córtex, interfase y matriz) en las piezas arqueológicas se encuentran de manera menos definida que en las muestras geológicas, que sí que se dividen claramente en grupos según la zona donde se ha realizado el análisis. Siendo las muestras geológicas más homogéneas que las arqueológicas, con excepción de las muestras arqueológicas nº 8 y nº 9 (que presentan una pátina negra).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

A la vista de los análisis y los resultados obtenidos, cabe preguntarse si realmente, el hecho diferencial entre una muestra arqueológica y una natural, hace que la roca se altere de tal manera que los componentes con mayor movilidad que la constituyen puedan migrar de una zona a otra o salir de la roca. Esto puede deberse a que las piezas arqueológicas han sido sometidas tanto a agentes físicos, como a factores antrópicos o artificiales, lo que les lleva a ser más susceptibles que la roca natural. Algunos de los agentes que pueden alterar artificialmente la roca pueden ser: inmersión en calor intenso (fuego),

lixiviados (lavado), procesos mecánicos (pulidos y limpieza mecánica), sometimiento a agentes químicos (ácidos, compuestos orgánicos, pigmentos, etc.).

En los análisis realizados la diferencia más notable entre las piezas arqueológicas y geológicas es la relación entre los elementos mayoritarios, calcio y silicio, que se presentan con mayor o menor proporción en unas zonas u otras. Siendo el calcio el elemento mayoritario en el córtex y el silicio en la matriz. En la zona de interfase de las muestras arqueológicas, en contraste con las geológicas, la presencia de ambos elementos, calcio y silicio, está presente en proporciones similares, lo que se puede explicar con una zona de contacto o interfase muy difuminada y difícilmente distinguible del núcleo o la matriz de la pieza. En las piezas arqueológicas que presentan una pátina blanca-marrón, se observa un núcleo con una composición mucho más heterogénea que en las piezas de pátina negra. Dentro de las muestras de pátina negra, la Muestra nº 9 presenta una doble pátina, al haber sido levantada su pátina negra original para crear un filo cortante, esta superficie ha adquirido una nueva pátina de color blanco, en vez de negro, al igual que la del resto de piezas.

Las diferencias entre las muestras arqueológicas halladas en un mismo yacimiento, puede indicar que entre ellas existe una diferencia en cuanto a los procesos posdeposicionales experimentadas por cada muestra, ya que todas provienen de la misma formación.

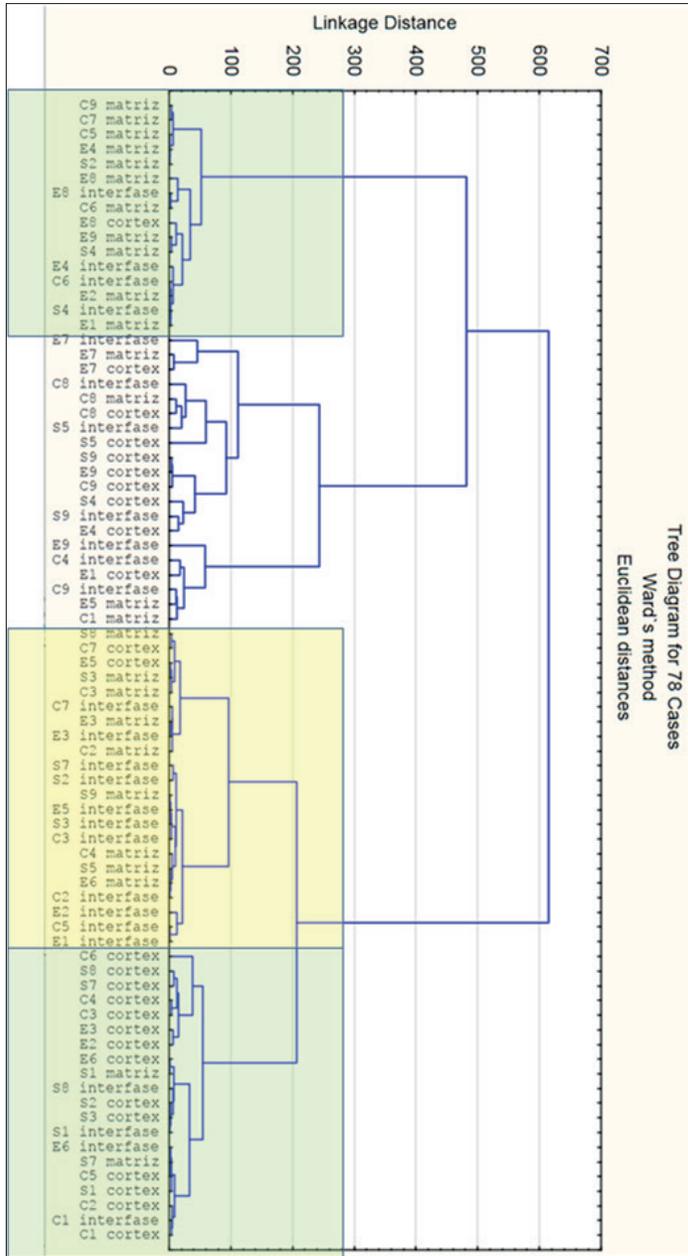


Figura 8. Análisis Cluster, piezas arqueológicas y geológicas.

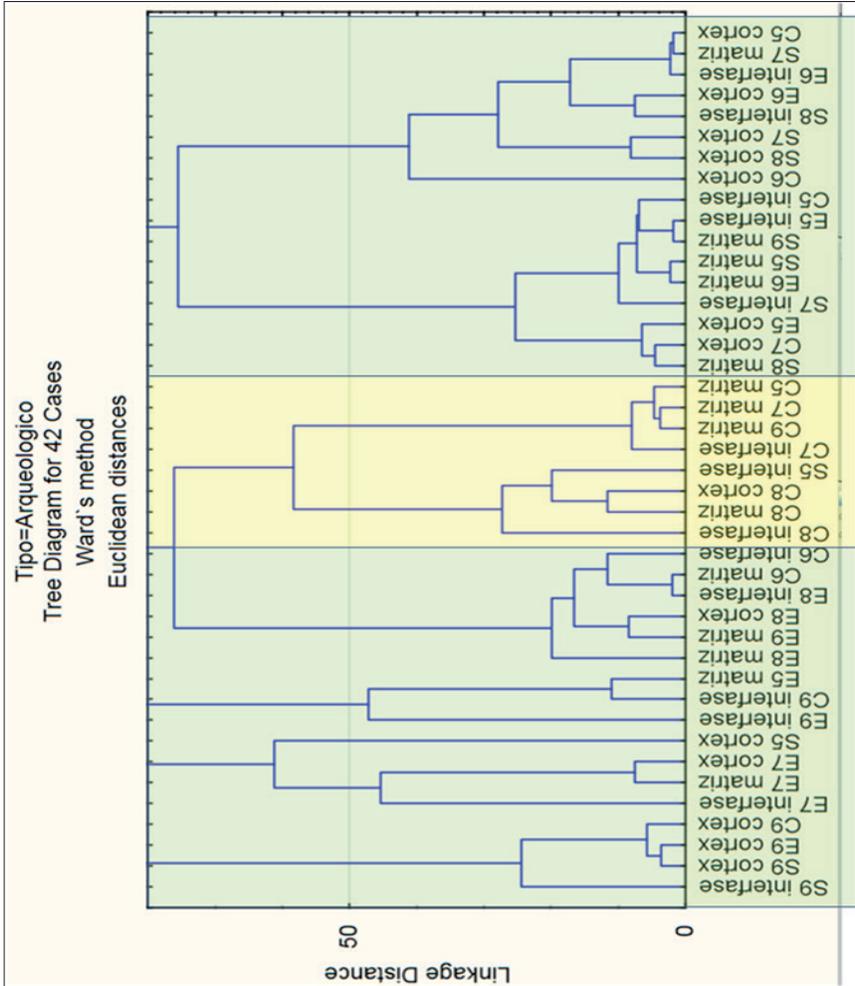


Figura 9. Análisis Cluster, piezas arqueológicas.

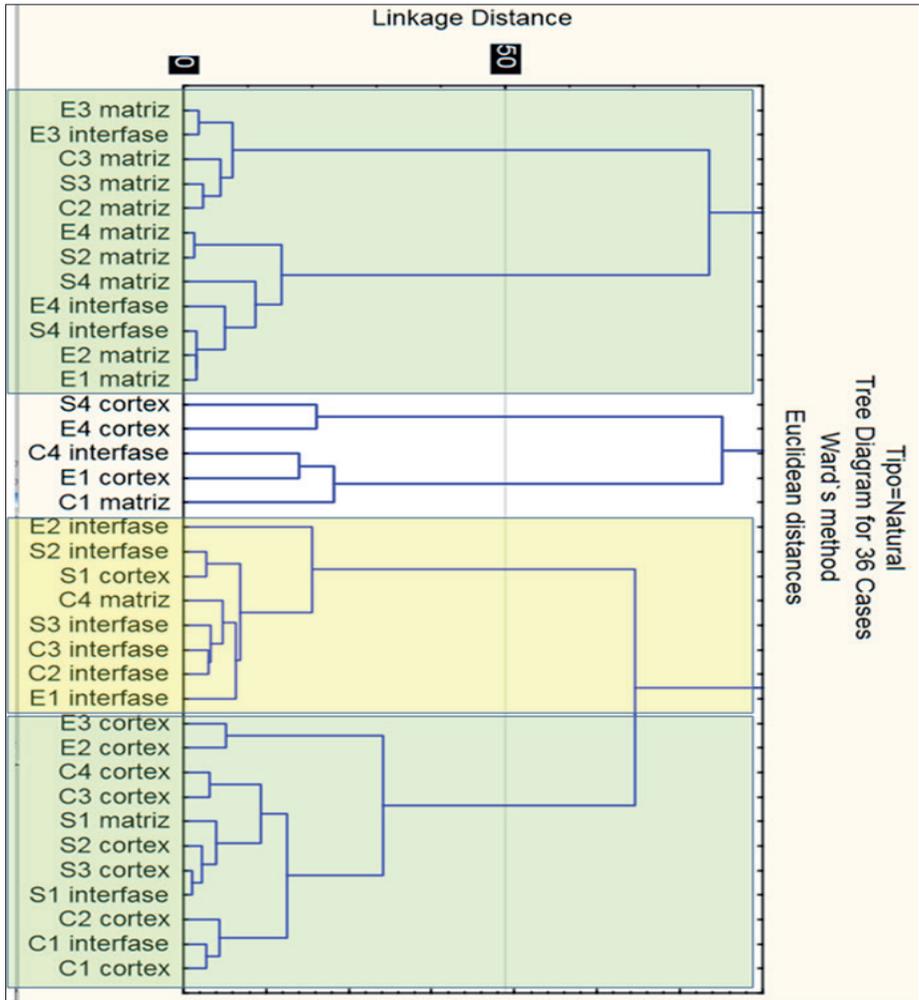


Figura 10. Análisis Cluster, piezas geológicas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación no hubiera podido llevarse a cabo sin la orientación, ni las observaciones prestadas por Marta Navazo y Fernando Jiménez.

También deseo agradecer la ayuda proporcionada por parte de mis compañeras Marta Santamaría y Claudia Santamaría; a Carlos Sáiz, Alfonso Benito y Leticia Miguens. Así como al CENIEH y al CAREX por permitirnos el uso de sus instalaciones para hacer posible la realización de este estudio.

Este proyecto se ha realizado con la colaboración de MINECO/FEDER CGL2015-65387-C3-1-P

BIBLIOGRAFÍA

- J. BERNABEU, T. OROZCO y X. TERRADAS (Eds.): Los recursos abióticos en la Prehistoria. Universitat de València, Valencia, 1998. 39-54
- J. M. BERMÚDEZ DE CASTRO, J. L. ARSUAGA, E. CARBONELL y J. RODRÍGUEZ (Eds.): Atapuerca. Nuestros antecesores. Fundación del Patrimonio Histórico de Castilla y León, Valladolid, 1999.
- P. BODU, *et al.*: "An open-air site from the recent Middle Paleolithic in the Paris Basin (France): Les Bossats at Ormesson (Seine-et-Marne)". *Quaternary International* 331, 2014. 39-59
- M^a. A. BUSTILLO, *et al.*: "Un viaje al Madrid pantanoso de hace 10 millones de años. El origen del sílex, su minería y usos desde la Prehistoria a la actualidad". Ministerio de Ciencia e Innovación, CSIC, noviembre 2010.
- A. G. COEDO y M.T. DORADO: "Resolución espacial en la ablación láser acoplada a la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo". *Revista de Metalurgia* 46 (1), enero-febrero, 2010. 52-54.
- C. DELAGE: *Siliceous Rocks and Prehistory. Bibliography on Geo-archaeological Approaches to Chert Sourcing and Prehistoric Exploitation*. Oxford, BAR International Series 1168, 2003.
- J. C. DÍEZ FERNÁNDEZ-LOMANA y J. A. RODRÍGUEZ MARCOS: *Las raíces de nuestra historia: De Atapuerca al Neolítico*. Ed. Caja Círculo, Burgos, 2009.
- G. GAUTHIER y A. L. BURKE: "The Effects of Surface Weathering on the Geochemical Analysis of Archeological Lithic Samples Using Non-Destructive Polarized Energy Dispersive XRF". *Geoarchaeology: An International Journal*, Vol. 26, No. 2. Wiley Periodicals, 2011. 269-291
- P. J. GLAUBERMAN y R. M. THORSON: "Flint Patina as an Aspect of "Flaked Stone Taphonomy": A Case Study from the Loess Terrain of the Netherlands and Belgium". *Journal of Taphonomy*, Volume 10, Issue 1, 2012. 21-43
- H.A. GRAETSCH y J.M. GRÜNBERG: "Microstructure of Flint and other chert raw materials". *University of Oxford, Archaeometry* 54, 1, 2012. 18-36
- LEE J. ARNOLD *et al.*: "OSL dating of the Middle Palaeolithic Hotel California site, Sierra de Atapuerca, north-central Spain". *The Boreas Collegium* 42, 2012.
- L. MONTES y R. DOMINGO (coord.): "El asentamiento magdalenense de Cova Alonsé (Estadilla, Huesca)". *Monografías Arqueológicas*. Prehistoria, 48 Universidad de Zaragoza, 2013.

- M. NAVAZO: Asentamientos prehistóricos en la Sierra de Atapuerca. Ediciones Sierra de Atapuerca, Burgos, 2002.
- M. NAVAZO: "Sociedades cazadoras-recolectoras en la Sierra de Atapuerca durante el Paleolítico medio: patrones de asentamiento y estrategias de movilidad". Tesis doctoral, Burgos, 2006.
- M. NAVAZO *et al.*: "Caracterización y gestión de materias primas en los asentamientos pleistocenos al aire libre de la Sierra de Atapuerca (Burgos)". VII Congreso Ibérico de Arqueometría, Madrid, 2007.
- A. POLVORINOS, *et al.*: "Estudio arqueométrico de las láminas de sílex procedentes de la Tumba III del yacimiento de La Pijotilla (Badajoz)". VII Congreso Ibérico de Arqueometría, Madrid, 2007.
- M. REY I SOLÉ: "Aproximación al estudio arqueopetroológico de la lithoteca de la Charente (Francia)". Trabajo Fin de Master, Universidad de Barcelona, 2011.
- M. REY I SOLÉ: "Caracterización de las materias primas de la Dolina de l'Ezquerria de los Alzines". *Pyrenae*, Nº 45, Vol. 1, 2014.
- T. ROLL, *et al.*: "Characterization of Montana Cherts by LA-ICP-MS". En: *Laser Ablation-ICP-MS in Archaeological research*, Speakman, R.J. and Neff, H., University of New Mexico Press, USA, 2005. Pp.: 59-74
- M. SANTAMARÍA DÍEZ y M. NAVAZO RUIZ: "Análisis tecnológico de la industria lítica de Fuente Mudarra y su contextualización en el Paleolítico Medio". TFG, Universidad de Burgos, 2015.
- M.S. SHACKLEY: "Archaeological petrology and the archaeometry of lithic materials". University of California, Berkeley, 2008.
- A. TARRIÑO: "Rocas silíceas sedimentarias. Su composición mineralógica y terminología". KREI, Nº 3, Gasteiz, 1998.
- A. TARRIÑO: "El sílex en la Cuenca Vasco- Cantábrica y Pirineo Navarro: caracterización y su aprovechamiento en la Prehistoria". Secretaría General Técnica, Museo Nacional y Centro de Investigación de Altamira, 2006.
- A. TARRIÑO: "Estudio de la procedencia de los sílex recuperados en el yacimiento de Labeko Koba (Arrasate, País Vasco)". Munibe Nº52, San Sebastián, 2002.
- STEVEN M. COLMAN y KENNETH L. PIERCE: "Weathering Rinds on Andesitic and Basaltic Stones as a Quaternary Age Indicator". Western United States, Washington, D.C. 1981.
- M. THIRY, P. FERNANDES, A. MILNES y J.P. RAYNAL: "Driving forces for the weathering and alteration of silica in the regolith: Implications for studies of prehistoric Flint tools". *Earth Science Reviews*, 136, 2014. 141-154