

CARACTERIZACIÓN DE LA FUENTE DE VARISCITA DE PICO CENTENO (ENCINASOLA, HUELVA) Y ESTUDIO DE PROCEDENCIA DE CUENTAS DEL SUROESTE PENINSULAR

SOURCE CHARACTERIZATION VARISCITE OF PICO CENTENO (ENCINASOLA, HUELVA) AND STUDY OF ORIGIN OF THE SOUTHWEST PENINSULAR ACCOUNTS

Carlos P. Odriozola Lloret (1) / Jose Antonio Linares Catela (2) / Victor Hurtado Pérez

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC

(2) Cota Cero GPH S.L.

RESUMEN: En este trabajo estudiamos la explotación e intercambio de variscita de Pico Centeno (Encinasola, Huelva). El análisis XRD y XRF del mineral recogido en Pico Centeno durante las prospecciones arqueológicas proporcionan una impronta físico-química para cada una de las sub-fuentes localizadas durante la prospección. Estas improntas serán comparadas con otras fuentes europeas y con 50 cuentas procedentes de 8 tumbas megalíticas de dos regiones diferentes para comprobar modelos de distribución y procedencia.

El mineral recuperado durante las prospecciones de Pico Centeno es variscita, mientras que las cuentas resultaron ser de minerales diversos (moscovita, talco, clorita). A la hora de comprobar la procedencia a través de la composición química encontramos que la alta variabilidad natural de los elementos traza (tradicionalmente considerados indicadores del origen) no permiten establecer la procedencia de las cuentas. Contrariamente pensamos que diferentes proporciones de fosfatos resultado de la génesis de la roca y que resultan en un cociente P/Al diferente de 1, podría ser utilizado como indicador del origen. Cocientes P/Al mayores de 1 no han sido descritos para ninguna otra fuente en Europa.

SUMMARY: In this paper we discuss the exploitation and exchange of variscite at Pico Centeno source. XRF and XRD analyses of the mineral recovered at Pico Centeno mining district during archaeological survey provides a baseline mineral signature for the source and sub-sources, which were then compared to other sources and to 50 green beads from 8 megalithic tombs from two different regions, in order to test 'provenance postulate' and distribution models.

Mineral sampled during survey at Pico Centeno mining district turned out to be pure variscite phases, while extremely varied for the studied green beads: variscite, muscovite, talc or chlorite. We found that the concentrations of trace elements don not allow us to establish the origin of the beads, as traditionally claimed, due to the strong natural variability on minor and trace elements of the sources. Instead we found that different proportions of phosphate species, which results in P/Al ratios higher than 1, arose during the genesis of the variscite deposits. Thus, the P/Al atomic ratio should be an indication of provenance as it is established during mineral genesis. This issue has not been addressed in any of the other studied sources where this ratio seems to be ≈ 1 .

PALABRAS CLAVE: Variscita, Procedencia, Edad del Cobre, Iberia, XRF, XRD.

KEY WORDS: Variscite, Provenance, Cooper Age, Iberia, XRF, XRD.

I. INTRODUCCIÓN

Durante la Prehistoria Reciente la variscita fue explotada principalmente para producir cuentas de collar, de pulseras, de pendientes, ... Generalmente aparecen en monumentos megalíticos con cronologías que van desde el Neolítico hasta la Edad de Bronce por toda Europa. Esta asociación recurrente megalitismo-variscita trajo al pano-

rama arqueológico la idea de que en la Europa Prehistórica estas cuentas verdes eran intercambiadas a través de circuitos de larga distancia. En concreto, se pensó que existía un circuito que unía el golfo de Morbihan (Bretaña francesa) con el afloramiento de Palazuelos (Aliste, Zamora) que por aquel entonces (mediados de los años 70) era la única fuente de variscita conocida en Europa (Arribas *et al.* 1971). Tras los posteriores descu-

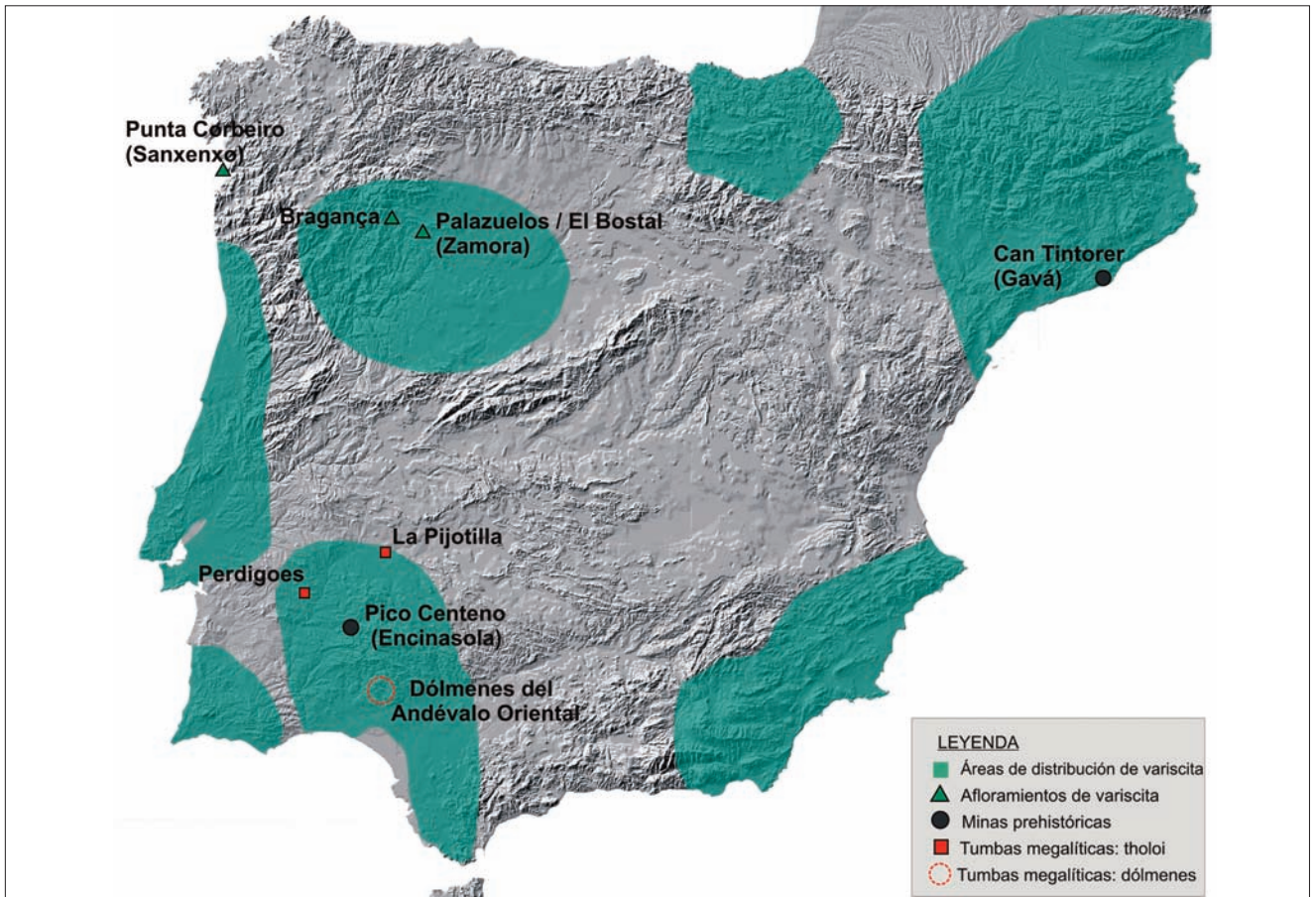


Fig. 1. Ubicación de las fuentes de variscita ibéricas y su área de distribución.

brimientos de Pannacé (Loire-Atlantique, Francia) y más tardé Can Tintorer (Gavá, Barcelona) se reabrió el debate acerca de los orígenes de la variscita en Europa, su producción y distribución. Desde entonces, se viene realizando un esfuerzo enorme para localizar y caracterizar fuentes de variscita, de las que actualmente no se conocen más de 9 en Europa Occidental.

El objetivo de este trabajo es caracterizar físico-químicamente la fuente de variscita de Pico Centeno (Encinasola, Huelva) (Figura 1), para así, poder establecer, a través de la comparación de estas características (incluyendo los resultados de otros autores sobre las fuentes de Palazuelos de la Cueva y Can Tintorer), la procedencia de 50 cuentas procedentes de 8 megalitos de 2 regiones distintas. Para ellos debemos tener en mente que, tras la idea de fuente/origen subyace que las diferencias en la composición química entre diferentes fuentes naturales debe exceder, de forma alguna, a las diferencias observadas en la fuente, tal y como dicta el

postulado de la procedencia (Weigand *et al.* 1977).

Uno de los primeros problemas que afloran al trabajar con minas de variscita es la variabilidad natural inherente al depósito y que en casos como el de Can Tintorer ha dado más de un quebradero de cabeza a sus investigadores a la hora de determinar el origen de las cuentas catalanas y francesas, dado que la variabilidad natural de este afloramiento es muy elevada, existiendo grandes diferencias composicionales y mineralógicas entre las fases monominerales (variscita) y poliminerales (estregita/variscita) (Edo *et al.* 1995).

A la hora de realizar este estudio debemos tener presente que tan sólo se conocen algunos indicios de explotación prehistórica en Pico Centeno (Linares Catela 1999, 2000; Nocete y Linares 1999) y que no se ha realizado estudio alguno sobre la variabilidad natural de ésta. Hay que tener en cuenta que la suma de la variabilidad natural y de la varianza debida al error experimental y de

muestreo debe ser suficientemente pequeña como para que no se produzca un solapamiento entre la distribución de los elementos que se usen para discriminar entre fuentes (Weigand *et al.* 1977).

II. LA VARISCITA

La variscita es un aluminofosfato hidratado con una frecuencia de aparición natural muy baja. El grupo mineral de la variscita son fosfatos ortorrómbicos cuya fórmula general es $[MPO_4 \cdot 2H_2O]$, donde $M = Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, \dots$. La variscita es un mineral secundario que se forma por la deposición directa de aguas subterráneas fosfatadas al descender a lo largo de fisuras y al reaccionar con rocas ricas en aluminio (Larsen 1942). Generalmente ocurre en forma masiva, en nódulos, rellenando cavidades y en concreciones en rocas arcillosas y especialmente en las pizarras. Las fases puras son blancas y transparentes, pero su color varía de tonalidades amarillas a verdes, aunque el color típico de las masivas es verde turquesa con brillo cerúleo. De cualquier forma el color depende de su proceso de formación y la presencia de elementos distintos del P y el Al, tales como el cromo (Cr^{3+}) y el vanadio (V^{4+}), que son en definitiva los responsables del color de la variscita (Calas *et al.* 2005).

La variscita se conoce también como calaita desde que Plinio (Historia Natural XXXVIII) introdujera el término para referirse a todas las piedras verdes con brillo. El uso y abuso del término calaita hasta mediados de la década de los años 90 ha traído cierta confusión a la literatura arqueológica y a ciertas asunciones generalizadas tales como: I- que las calaitas estaban siendo intercambiadas por toda Europa; II- que todas las piedras verdes eran variscita, y III- que consecuentemente debían proceder de alguna de las fuentes conocidas. Desde mediados de la década de los años 70 el término calaita ha recibido tremendas críticas cuando se usa aludiendo a las cuentas de collar de variscita (Dominguez Bella 2004), a pesar de lo cual no ha sido hasta estudios relativamente recientes (Edo *et al.* 1995; Pozo *et al.* 2002; Villalba 2002; Querré *et al.* 2007, 2008) cuando se ha demostrado que no todas las rocas verdes o azul verdosas utilizadas para la elaboración de cuentas de collar estaban hechas con variscita y que el apro-

visionamiento de materias primas es mucho más variado de lo esperado, i.e. estregita, moscovita, clorita, sericita, talco, turquesa, ...

III. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo expondremos sucintamente los datos de las prospecciones arqueológicas llevadas a cabo en Pico Centeno y sus alrededores y discutiremos los resultados del análisis mineralógico (XRD) y composicional (μ -XRF) realizados sobre las muestras geológicas recogidas durante las prospecciones y de las cuentas de collar del **Guadiana Medio**: *tholois* 1 y 2 de Perdigões (Valera *et al.* 2002), la tumba 3 de La Pijotilla (Hurtado 1986, 1991) y del **Andévalo Oriental**: Dolmen 4 de Los Gabrieles (Linares Catela 2006, 2010), Dólmenes de Puerto de los Huertos, Casullo y Mascotejo de El Gallego-Hornueco (Linares Catela 2010) y, finalmente, el Dolmen 2 de Pozuelo (Cerdán *et al.* 1952). Las 50 muestras de variscita tomadas durante las prospecciones junto con las cuentas de collar fueron analizadas por procedimientos no destructivos con una microsonda de XRF EDAX Eagle III y con un difractor Siemens D5000 equipado con un juego de cristales Goebbels.

Los diagramas se obtuvieron usando un difractor $\theta/2\theta$ Siemens D5000 con radiación $Cu K\alpha$ operado a 50 kV y 35 mA. Se utilizó un juego de espejos Goebbels conjuntamente con un haz paralelo. Los diagramas se tomaron con un paso de $0.02^\circ 2\theta$ entre 3° y $65^\circ 2\theta$ con un tiempo de recuento de 10 s por paso a temperatura ambiente.

Los datos composicionales se obtuvieron tras enfocar directamente sobre la muestra un área de 100 μm con un microscopio óptico. El área seleccionada se analiza utilizando la radiación $K\alpha$ producida por un tubo de Rh operado a 40 kV.

Se han analizado un total de 50 muestras geológicas, cada muestra ha sido dividida en 5 alícuotas. A cada alícuota se le han realizado un total de 5 medidas, de tal forma que los datos aquí expuestos son la media de 5 análisis por cada alícuota. Este exhaustivo análisis tiene como objetivo medir la variabilidad natural de Pico Centeno y de las diferentes sub-fuentes localizadas durante la pros-

pección. Por otra parte hemos analizado un total de 50 cuentas de collar procedentes de 8 monumentos funerarios de regiones y tipologías distintas con el objetivo de verificar los modelos de distribución.

Las cuentas de los *tholois* de Perdigões han sido sometidas a un muestreo aleatorio, donde el único criterio de selección fue cubrir todas las tipologías de cuentas apreciadas de entre las más de 3000 cuentas recuperadas en cada tholos. Por su parte en La Pijotilla se han analizado las 3 únicas cuentas, de las más de 500 recuperadas en la tumba 3, que eran de color verde. Las cuentas procedentes del Andévalo Oriental han sido analizadas en su totalidad.

Existen diferencias a resaltar entre ambas

regiones en estudio ya que por un lado los megali-tos del Guadiana Medio son de tipo tholos mientras que los del Andévalo Oriental son de tipo dolménico.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante la prospección se localizaron fuentes y evidencias de actividad humana asociada a la explotación de variscita en el Cerro de Pico Centeno y a lo largo de las formaciones silúricas del sinforme de Terena (N120E) hasta la frontera con Portugal. Tras estas prospecciones se llevó a cabo un muestreo de los afloramientos y minas donde se detectó actividad minera así como de aquellos afloramientos sin actividad humana evidente, haciendo hincapié en muestrear tanto las variscitas

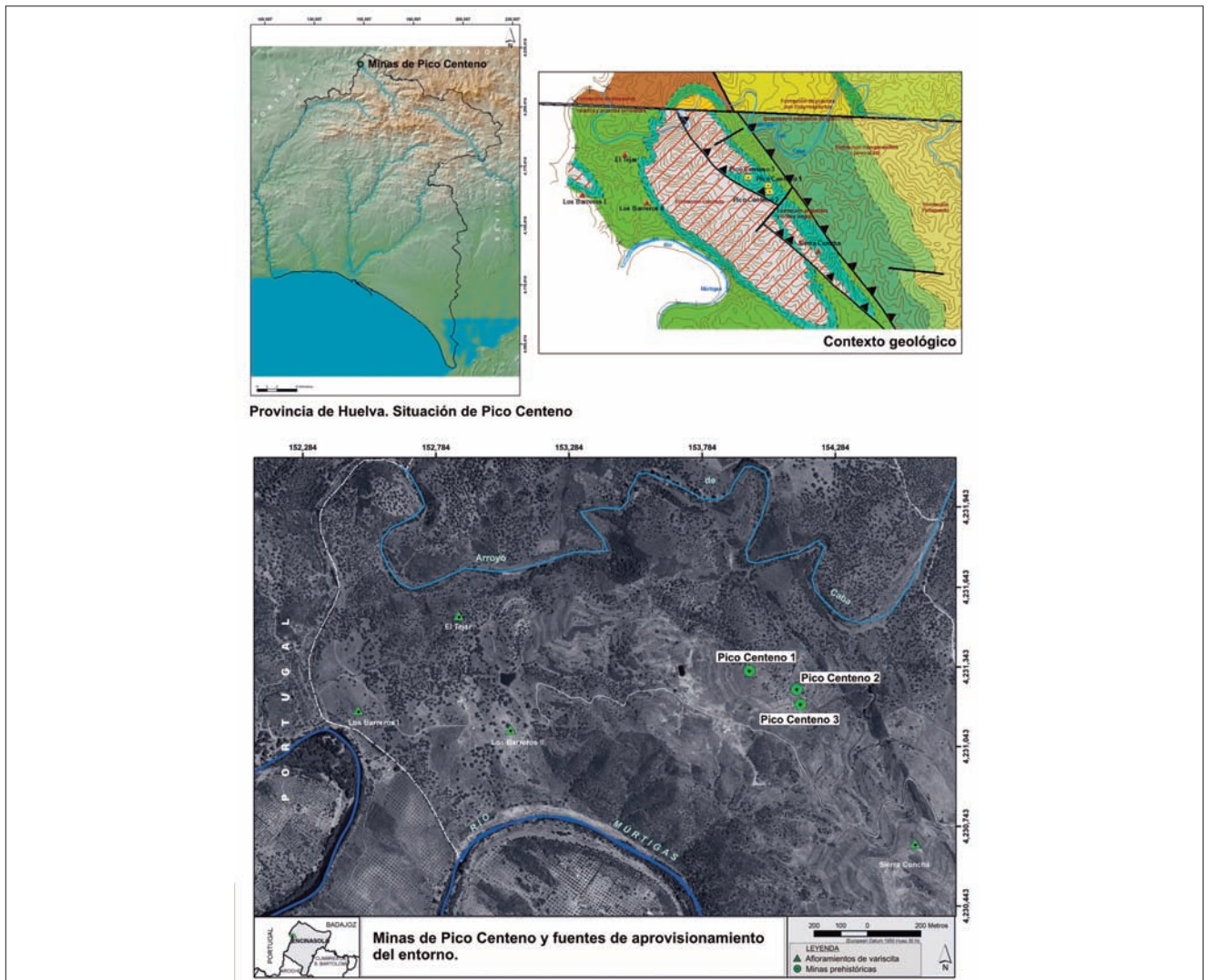


Fig. 2. A) Fotografía de PCM2. B) Micro topografía de PCM2. C) Mazas de minero recuperadas en PCM2. D) Muestra de variscita de PCM2.



Fig. 3. A) Mapa indicando la ubicación de Pico Centeno en la provincia de Huelva. B) Mapa geológico de Encinasola (Huelva) con indicación de las sub-fuentes localizadas durante las prospecciones. C) Orto fotografía de la región de Pico Centeno con indicación de las sub-fuentes y trincheras localizadas en la prospección.

filonianas como masivas (Moro Benito *et al.* 1992, 1995). Centrándonos especialmente en muestrear los restos de talla y residuos de producción hallados en los vacíos de las minas, así como en muestrear los frentes de explotación, aunque también se tomaron muestras de variscitas sin relación directa con la actividad humana y que se encontraban dispersas por el Cerro. Se muestrearon no sólo las minas y afloramientos explotados sino también aquellos afloramientos que no tienen evidencias de explotación, con el objetivo de examinar la variabilidad natural de la fuente.

Entre las evidencias de minería prehistórica detectadas en Pico Centeno, destacan 3 minas de trinchera de clara tipología prehistórica (Craddock 1993, 1995), dos en la ladera SE (PCM1 y PCM2) y una tercera en la ladera NW (PCM3) (Figura 1). La trinchera PCM1 se compone de dos trincheras pa-

ralelas en forma de U que acaba en un frente de explotación. Sus dimensiones son de 10x6x1.75 m. La mina PCM2 es una trinchera larga de unos 18.5x8.5x 3 m. Por su parte la mina PCM3 se trata de otra trinchera de dimensiones y forma similar a la PCM2. Asociado a cada una de estas tres trincheras se han localizado los respectivos vacíos y numerosas mazas de minero, picos y cuñas de tipología prehistórica, además de restos de talla, nódulos y lascas (Figura 2).

El resto de afloramientos localizados durante las prospecciones (Figura 3) presentan escasas evidencias de explotación minera prehistórica, representadas por pequeñas escombreras y mazas de minero fragmentadas.

La caracterización mineralógica de las minas (PCM1, PCM2 y PCM3), de las explotaciones de Sie-

rra Concha y del afloramiento de El Tejar muestran, tal y como es posible observar en la Figura 4, que las rocas verdes explotadas de todos estos sitios es variscita. Los diagramas de PCM1, PCM2 y PCM3 indican que el mineral es variscita ortorrómbica criptocristalina del tipo M (ICDD 25-18). Nuestros análisis concuerdan con los estudios geológicos previos realizados en el área (Moro Benito *et al.* 1992).

El diagrama de difracción de nuestras muestras coincide plenamente con la ficha 25-18 de la variscita de Zamora (Salvador and Fayos 1972), mientras que por el contrario en la ficha 33-33 de una muestra de variscita de Utah los picos están ligeramente desplazados hacia ángulos mayores, lo que puede deberse a una mayor pureza del mineral y a la presencia de sustituciones de Fe, Cr, Ni, ... en las variscitas de Zamora y Pico Centeno (Arribas *et al.* 1971; Salvador and Fayos 1972; Moro Benito *et al.* 1992, 1995).

En Pico Centeno se pueden encontrar nódulos

de variscita masiva dispersas por el cerro, los vacíos, los frentes de explotación, ... Todas las muestras estudiadas aquí son variscitas monominerales masivas tal y como se observa a través de XRD, sin haberse detectado fases poliminerales de la variscita, aunque el alto contenido en Fe de algunas muestras hace sospechar que algunas muestras pueden tener sustituciones de Fe y ser una mezcla de variscita y estregita tal y como ha sido mencionado por otros autores (Moro Benito *et al.* 1992, 1995).

Casi todas las cuentas de collar verdes de los *tholois* 1 y 2 de Perdigões concuerdan con la ficha 25-18 tal y como puede apreciarse en la Figura 4. Tan sólo 3 cuentas no coinciden con la ficha 25-18, habiendon sido identificadas como moscovita (ICDD 6-263).

Por su parte las cuentas de collar de La Pijotilla están realizadas en 2 de los casos en variscita mientras que el tercer caso está realizado en moscovita. En el Andévalo Oriental no se utiliza variscita.

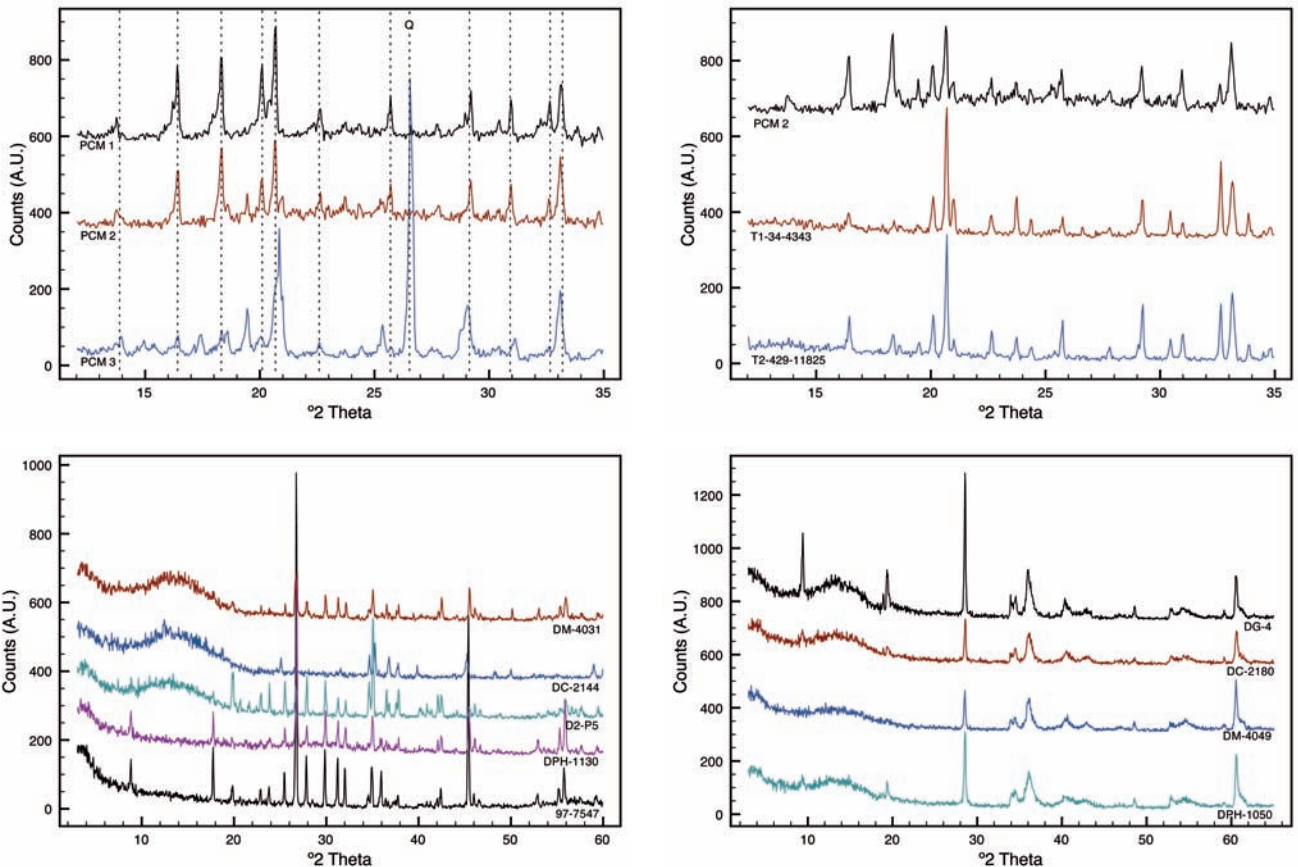


Fig. 4. Diagramas XRD de las trincheras de Pico Centeno (arriba izqda.) y muestras de los *tholois* 1 y 2 de Perdigões comparados con PCM2 (arriba dcha.). Diagrama XRD del Andévalo Oriental (abajo izqda.) cuentas de moscovita y (abajo dcha.) cuentas de talco.

ID	Site	XRD	ID	Site	XRD
DP-2	Pozuelo	Moscovita	4348	T1 Perdigões	Muscovita
DG-4	Gabrieles	Talc.	4343	T1 Perdigões	Variscita
DC-2144	Casullo	Moscovita	7163	T1 Perdigões	Variscita
DC-2180	Casullo	Talco	7289	T1 Perdigões	Variscita
DM-4016	Mascotejo	Talco	7547	T1 Perdigões	Variscita
DM-4031	Mascotejo	Variscita	7784	T1 Perdigões	Variscita
DM-4049	Mascotejo	Talco	7816	T1 Perdigões	Variscita
DPH-1050	Puerto Huertos	Talco	7942	T1 Perdigões	Variscita
DPH-1057	Puerto Huertos	Moscovita	7944	T1 Perdigões	Variscita
DPH-1067	Puerto Huertos	Moscovita	7906	T1 Perdigões	Variscita
DPH-1076	Puerto Huertos	Talco	11825	T2 Perdigões	Variscita
DPH-1082	Puerto Huertos	Moscovita	11821	T2 Perdigões	Variscita
DPH-1102	Puerto Huertos	Talco	11822	T2 Perdigões	Variscita
DPH-1108	Puerto Huertos	Clorita	11823	T2 Perdigões	Variscita
DPH-1119	Puerto Huertos	Talco	11827	T2 Perdigões	Muscovita
DPH-1130	Puerto Huertos	Moscovita	11835	T2 Perdigões	Variscita
DPH-1154	Puerto Huertos	Moscovita	11824	T2 Perdigões	Variscita
DPH-1159	Puerto Huertos	Moscovita	11826	T2 Perdigões	Variscita
DPH-1164	Puerto Huertos	Moscovita	11838	T2 Perdigões	Variscita
DPH-1165	Puerto Huertos	Moscovita	11839	T2 Perdigões	Variscita
DPH-1175	Puerto Huertos	Moscovita	P1	T3 Pijotilla	Variscita
DPH-1177	Puerto Huertos	Moscovita	P2	T3 Pijotilla	Variscita
DPH-1184	Puerto Huertos	Moscovita	P3	T3 Pijotilla	Moscovita
DPH-1238	Puerto Huertos	Talco			

Tabla 1. Fases minerales identificadas en las muestras estudiadas.

cita en la producción de cuentas de collar, siendo la elección técnica de esta área las llamadas “*pedras jabón*” (talco, moscovita y clorita). De las 25 cuentas analizadas (Tabla 1: 9 cuentas han sido realizadas en talco (ICDD 19-770), 13 en moscovita y 2 en clorita (ICDD 1-73-2376).

Una vez asegurado que estamos tratando con muestras de variscita se retoma el análisis de la procedencia para intentar ver si las muestras de las trincheras se agrupan, o si las cuentas de collar tienen composiciones químicas similares, si es posible asociarlas a alguna de las trincheras y si es posible distinguir entre las trincheras y los afloramientos.

El análisis de diferentes muestras tomadas de una misma trinchera muestra que existe una considerable variación en la concentración en elementos minoritarios y traza, presentando coeficientes de

variación (CV) tan elevados como el del Cr con 1,7. En la tabla 2 se muestra un resumen de las medias, desviaciones estándar y CV para los elementos mayoritarios y las sustituciones metálicas así como para aquellos elementos que han sido propuestos como responsables del color (Calas *et al.* 2005) y como discriminante entre fuentes (Querré *et al.* 2007, 2008). Es posible apreciar en la Tabla 2 cómo los valores del Cr y V de las fuentes Ibéricas y francesa de variscita presentan valores solapados.

El análisis repetitivo de una misma muestra (M1-1 y M3-1) evidencia que la composición elemental dista mucho de ser homogénea exhibiendo una gran variabilidad, tal y como evidencian CV tan elevados como 0,87 (Fe_2O_3), 0,62 (V: ó 0,91 (Cr). Estos CV desaconsejan el uso de estos elementos y sus correlaciones como un indicador de procedencia debido a su alta variabilidad natural.

El muestreo al que han sido sometidas las trincheras y los afloramientos ha sido suficientemente exhaustivo como para hacerse buena idea de la variabilidad natural, al menos en los casos de las trincheras PCM1, PCM2 y PCM3 de las que se han analizado 36 muestras. Ha quedado, por tanto, suficientemente claro que la variabilidad natural en cada trinchera es mayor que las variaciones que se pueden detectar entre cada trinchera siendo imposible discriminar entre las trincheras, pero sí entre éstas, los afloramientos de Sierra Concha y El Tejar y las fuentes estudiadas por otros autores (ver Edo *et al.* 1995).

Recientemente se han publicado los resultados del análisis de las cuentas de collar de la región de Morbihan (Francia) y su similitud estadística con la composición química de la variscita de Can Tintorer y Pico Centeno (Querré *et al.* 2007, 2008). El éxito a la hora de discriminar entre fuentes se debe a la característica composición elemental en elementos traza (esencialmente Cr y V) que según los autores son una huella dactilar de cada fuente, mientras que la relación entre las fuentes y las cuentas de collar ha sido establecida a través de un análisis cluster. Sobre la base de nuestra propia experiencia, no creemos que en general se pueda llegar a una identificación de la fuente de esta forma ya que tal y como hemos mencionado con anterioridad la variación de la concentración de los elementos minoritarios y traza en cada fuente puede ser tremendamente elevada.

La variabilidad natural de las fuentes juega un papel importantísimo en el análisis de la procedencia de las cuentas de collar y acaba por convertirse en una barrera a la hora de interpretar la procedencia, ya que resulta extremadamente difícil diferenciar entre las fuentes europeas.

La fórmula ideal de la variscita es $[\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ lo que significa que el cociente atómico P/Al debe ser igual a 1, aunque las sustituciones de Al por otros iones trivalentes de transición (Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , ...) pueden hacer incrementar ligeramente este cociente. En la mayoría de los estudios sobre variscita se cumple que el cociente atómico P/Al es 1, pero no en nuestro caso donde éste es muy superior a 1 estando alrededor de 1,7. A pesar de este cociente tan elevado los datos de

XRD confirman inequívocamente que estamos tratando con variscita del tipo M. Sin embargo, el cociente en el afloramiento de El Tejar está más próximo al valor esperado para fases puras de variscitas estequiométricas, con una composición química igual a la ideal representada por la fórmula $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, lo que coincide con los datos aportados por otros autores (Moro Benito *et al.* 1992).

Sin embargo, si consideramos la posibilidad de que se estén produciendo sustituciones de Al por otros metales de transición el cociente P/M, donde M es la suma de los porcentajes atómicos del Al y el resto de metales de transición, sigue siendo mucho mayor que 1. Esto podría deberse a que nuestra técnica analítica no está midiendo elementos tales como el Na o el Li, pero tal y como muestran otros estudios que utilizan LA-ICP-MS (Edo *et al.* 1990, 1998; Camprubi *et al.* 1994; Blanco Majado *et al.* 1995; Rojo Guerra *et al.* 1995; Dominguez Bella 2004), PIXE (Querré *et al.* 2007, 2008) o XRF/OES (Edo *et al.* 1990; Villalba *et al.* 1991) el Li no está presente en las variscitas y el Na₂O lo está a nivel de traza y con una concentración por debajo del 0,01%, por lo que el problema del cociente P/Al no parece estar relacionado con la técnica analítica y sí con la génesis de la roca.

La presencia de aniones hidrogenofosfato en los minerales del grupo de la variscita ha sido propuesta por Frost (2004), el cual, basándose en un modelo previo demuestran a través de espectroscopía Raman la presencia de múltiples especies aniónicas de fosfatos que incluyen mono-hidrogenofosfato y dihidrogenofostato en los minerales del grupo de la variscita. La presencia de hidrogenofosfato en la variscita tendría como resultado cocientes atómicos P/Al superiores a 1, dependiendo del valor exacto del cociente en la proporción de las diferentes especies de hidrogenofosfatos presentes en el mineral. Estudios anteriores habían determinado la existencia de dihidrogenofosfato en la génesis de variscita (Hsu 1982).

El problema del cociente atómico P/Al registrado en las variscitas de Pico Centeno y en las cuentas de collar del Guadiana Medio, podría por tanto deberse a la particular génesis de los depósitos de variscita de Pico Centeno, que está indudablemente asociada al pH y la naturaleza de la

ID	Al ₂ O ₃			P ₂ O ₅			Fe ₂ O ₃			V			Cr			N
	\bar{x}	SD	CV	\bar{x}	SD	CV	\bar{x}	SD	CV	\bar{x}	SD	CV	\bar{x}	SD	CV	
PCM1	26,99	1,73	0,06	66,10	4,08	0,06	6,00	5,40	0,90	0,20	0,11	0,55	0,28	0,24	0,86	11
PCM2	28,67	0,45	0,02	68,48	1,34	0,02	1,92	1,5	0,84	0,27	0,05	0,18	0,25	0,07	0,27	13
PCM3	28,61	2,71	0,09	66,98	2,87	0,04	4,29	4,68	1,09	0,34	0,10	0,28	0,15	0,24	1,71	9
PC Hill	28,40	2,06	0,02	67,47	2,95	0,04	3,69	4,21	1,14	0,27	0,10	0,37	0,22	0,19	0,86	36
M1-1	25,16	0,46	0,02	61,52	1,09	0,02	12,00	0,70	0,06	0,1	0,05	0,62	0,37	0,26	0,70	4
M3-1	26,04	1,80	0,07	63,94	2,96	0,05	8,11	7,05	0,87	0,25	0,08	0,32	0,23	0,21	0,91	3
Nodular*	25,23	11,16	0,44	53,01	3,63	0,07	20,14	11,98	0,59	0,50	0,33	1,13	0,25	0,08	0,57	8
Massive*	35,16	3,53	0,09	56,64	1,34	0,02	6,24	4,37	0,69	0,66	0,78	0,65	0,13	0,08	0,32	9
Palazuel+	34,92	3,20	0,07	45,89	2,45	0,07	0,85	0,86	1,01	0,33	0,34	1,02	0,18	0,20	1,09	54
Bostal·	39,90	0,37	0,01	58,29	0,21	0,00	1,02	0,48	0,47	0,24	0,01	0,04	0,08	0,01	0,13	?
S Vicent·	39,40	0,70	0,02	57,77	0,46	0,01	0,86	0,35	0,41	0,13	0,02	0,15	0,22	0,01	0,05	?
Palazuel·	39,33	0,37	0,01	58,01	0,35	0,01	0,76	0,53	0,70	0,16	0,02	0,13	0,36	0,07	0,19	?
C Tintor·	27,94	8,33	0,30	36,28	17,2	0,47	1,70	0,47	0,28	0,03	0,02	0,67	0,04	0,02	0,50	?
Pannacè·	39,90	0,54	0,01	58,46	0,35	0,01	0,19	0,02	0,11	0,28	0,02	0,07	0,13	0,01	0,08	?

* Moro Benito et al. 1992 Pico Centeno EDX reported data. + Moro et al. 1995 Palazuelo variscite ICP-OES reported data. ·Querre et al. 2008 PIXE reported data.

Tabla 2. Resumen de la media, desviación estándar y CV de las minas de Pico Centeno y de los datos bibliográficos para los elementos mayoritarios, V y Cr.

roca encajante, por lo que como éstas modifican la concentraciones de PO₄³⁻, H₂PO₄⁻ y HPO₄²⁻ durante la génesis del mineral, el cociente atómico P/Al podría ser un indicativo de la procedencia. Esta peculiaridad no ha sido registrada en ninguna otra de las fuentes europeas, donde el cociente parece estar muy próximo a 1.

Los datos composicionales expuestos en la tabla 2 muestran cómo no es posible discriminar entre las diferentes trincheras de Pico Centeno en base a los elementos minoritarios y traza como venía proponiéndose en la literatura al uso. En nuestro caso el mencionado cociente atómico P/Al puede ser considerado una característica propia de Pico Centeno plenamente coincidente con las cuentas de collar del Guadiana Medio.

Tal y como se muestra en el gráfico (Figura 5) las cuentas de collar del Guadiana Medio caen bajo las isócronas de la estimación de densidad no paramétrica calculada para las muestras de las minas de Pico Centeno, pudiéndose observar además como las muestras de Sierra Concha y El Tejar, a pesar de estar cercanas a las zonas más densamente pobladas por las muestras de Pico Centeno, se encuentran suficientemente separadas.

La estimación de la densidad no paramétrica (Figura 5) permite el reconocimiento de dos grupos con diferentes cocientes atómicos P/Al en el conjunto de los datos. Todas las cuentas de collar del Guadiana Medio caen dentro de uno de estos dos grupos, lo que puede ser considerado como un indicio de la procedencia de estas cuentas de collar. El éxito en la adscripción de estas cuentas de collar a las minas de Pico Centeno no se debe a la estrategia en la selección de una técnica analítica o a una evaluación estadística de la similitud y disimilitud entre las muestras sino a la estrategia de muestreo; de hecho el muestreo de los restos de tallas y nódulos pretallados es lo que ha posibilitado la adscripción de la fuente de materia prima y las cuentas.

V. CONCLUSIONES

La variscita explotada se ha distribuido hacia el Guadiana Medio, con especial énfasis en el asentamiento de Perdigões, mientras que los dólmenes del Andévalo Oriental no tienen acceso a esta materia prima y usan las llamadas “*piedras jabón*” para la producción de cuentas de collar.

El mineral muestreado de los frentes de ex-

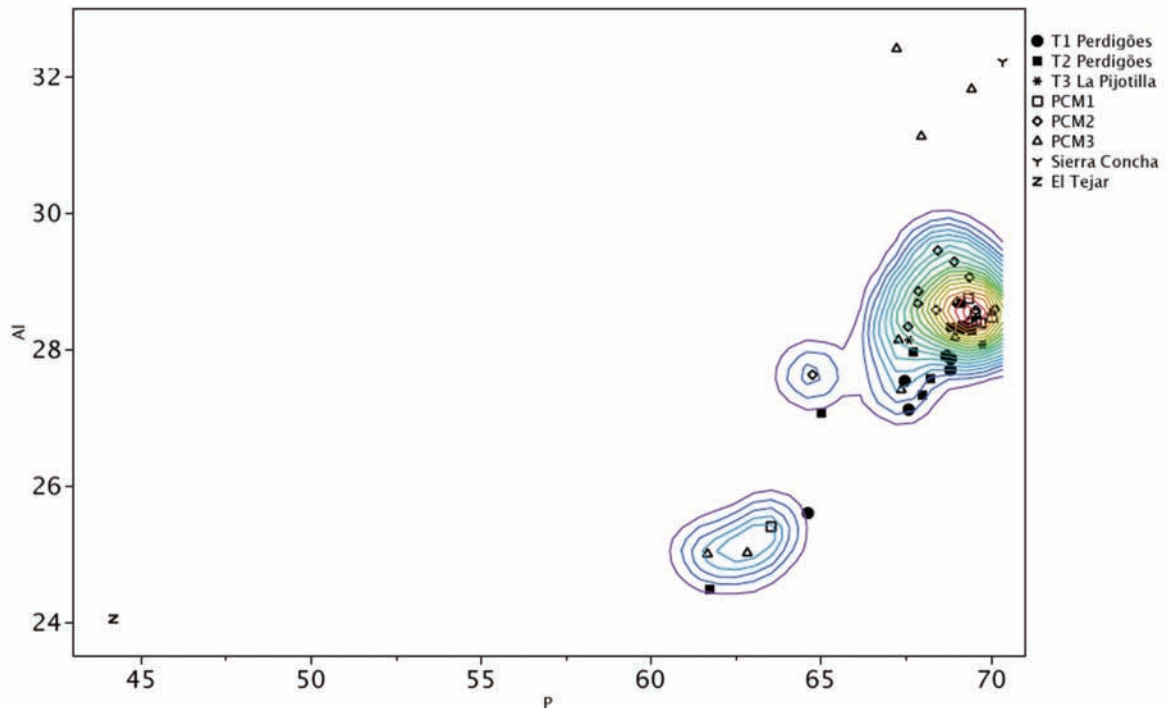


Fig. 5. Gráfica bivariable P vs. Al con ajuste no-paramétrico de densidad.

plotación, los vacíos, los restos de talla, los nódulos pretallados y las cuentas de collar del Guadiana Medio podrían caracterizarse por la presencia de hidrogenofosfatos lo que resultaría en un cociente atómico P/Al más elevado de 1. Ambos, el mineral y las cuentas de collar del Guadiana Medio presentan cocientes muy similares. Indicando que es posible que se trate de la misma materia prima.

La variabilidad natural atestiguada en la concentración elemental de las trincheras produce un solapamiento de los elementos minoritarios y traza, lo que hace imposible discriminar de qué trincheras proceden las cuentas, pero sí permite discriminar entre los afloramientos y las trincheras. Desde aquí se propone que las diferencias en los cocientes atómicos P/Al es característico de la génesis del mineral, y por tanto podría constituir una característica discriminante de cada fuente.

Nuestra hipótesis encuentra sustento en los valores elementales y desviaciones estándar de las cuentas recuperadas en diferentes regiones de Iberia, así el valor promedio del cociente atómico P/Al y su desviación estándar para Zamora (Blanco Majado *et al.* 1995), Burgos (Rojo Guerra *et al.* 1995),

Cataluña (Blasco *et al.* 1990-1991: y Ávila (Blanco Majado *et al.* 1995) es respectivamente $1,33 \pm 0,08$, $1,22 \pm 0,00$, $1,04 \pm 0,03$ Domínguez Bella (2004) proporciona un valor promedio de $1,090$, y $1,11 \pm 0,05$. Estos cocientes no se solapan y pueden ser el resultado de materias primas procedentes de diferentes fuentes.

No hay suficientes datos como para evaluar los modelos de distribución, pero parece *a priori* que existe un intercambio direccional y no una distribución del tipo *down-the-line* (Renfrew 1977) de acuerdo al gran volumen de cuentas recuperadas en Perdigões si se compara con las recuperadas en La Pijotilla. De cualquier forma no podemos sustentar un modelo de intercambio direccional con los datos de los que se disponen en la actualidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Junta de Andalucía, Consejería de Educación, Ciencia y Tecnología la financiación de esta investigación (P06-HUM-02159). Carlos P. Odriozola agradece la concesión de una beca predoctoral I3P.

BIBLIOGRAFÍA

- ARRIBAS, A.; GALÁN, E.; MARTÍN-POZAS, J. M.; NICOLAU, J. y SALVADOR, P. 1971: "Estudio mineralógico de la variscita de Palazuelo de las Cuevas, Zamora (España)". *Studia Geologica* II: 115-132.
- BLANCO MAJADO, J.; LÓPEZ ALONSO, M. A.; EDO, M. y FERNÁNDEZ TURIEL, J. L. 1995: "Estudio de determinación mineralógica y de composición química de las cuentas de collas de calíta y otras materias primas del yacimiento de Las Peñas (Quiruelas de Vidriales, Zamora)". *Rubricatum* 1: 227-237.
- BLASCO, A.; EDO, M. y VILLALBA, M. J. 1990-1991: "Les perles en callaïs du sud de la France proviennent-elles des mines de Can Tintorer?". *Archéologie en Languedoc*, Congrès Hommage au Dr Jean Arnal. Colloque international (20/09/1990): 279-289.
- CALAS, G.; GALOISY, L. y KIRATISIN, A. 2005: "The origin of the green color of variscite". *American Mineralogist* 90: 984-990.
- CAMPRUBI, A.; COSTA, F. y MELGAREJO, J. C. 1994: "Mineralizaciones de fosfatos férricos-alumínicos de GAVÀ (Cataluña): tipología". *Boletín Geológico y Minero* 105: 444-453.
- CERDÁN, C.; LEISNER, G. y LEISNER, V. 1952: *Los sepulcros megalíticos de Huelva: excavaciones arqueológicas del Plan Nacional 1946*. Comisaría General de Excavaciones Arqueológicas, Madrid.
- CRADDOCK, P. T. 1993: "The inception of extractive metallurgy in Western Europe". En R. Francovich (ed.): *Archaeologia delle attività estrattive e metallurgiche*. Florencia, All'insenga del Gilio.
- CRADDOCK, P. T. 1995: *Early metal mining and production*. Edinburgh, Edinburgh University Press.
- DOMINGUEZ BELLA, S. 2004: "Variscite, a prestige mineral in the Neolithic-Aeneolithic Europe. Raw material sources and possible distribution routes". *Slovak Geological Magazine* 10: 147-152.
- EDO, M.; BLASCO, A. y VILLALBA, M. J. 1990: "Approche de la carte de distribution de la variscite de can Tintorer, Gavà (Catalogne)". *Cahiers du Quaternaire* 17: 287-298.
- EDO, M.; BLASCO, A.; VILLALBA, M. J.; GIMENO, D.; FERNÁNDEZ TURIEL, J. L. y PLANA, F. 1995: "La caracterización de la variscita del complejo minero de Can Tintorer, una experiencia aplicada al conocimiento del sistema de bienes de prestigio durante el neolítico". En J. Bernabeu; T. Orozco y X. Terradas (eds.): *Los recursos abióticos en la Prehistoria. Caracterización, aprovisionamiento e intercambio*. Universitat de Valencia.
- EDO, M.; FERNÁNDEZ TURIEL, J. L.; VILLALBA, M. J. y BLASCO, A. 1998: "La calíta en el cuadrante NW de la Península Ibérica". En Bernabeu, J., Orozco Köhler, T. y Terradas, X. (eds.): *II Congreso Ibérico de Arqueología Peninsular, II: Neolítico, Calcolítico y Bronce*.
- FROST, R. L.; WEIER, M. L.; ERICKSON, K. L.; CARMODY, O. y MILLS, S. J. 2004: "Raman spectroscopy of phosphates of the variscite mineral group". *Journal of Raman Spectroscopy* 35: 1047-1055.
- HSU, P. H. 1982: "Crystallization of variscite at room temperature". *Soil Science* 133: 305-313.
- HURTADO, V. 1986: "El Calcolítico en la Cuenca Media del Guadiana y la necrópolis de La Pijotilla". *Actas de la Mesa Redonda sobre Megalitismo peninsular* (Madrid, 1984). Madrid.
- HURTADO, V. 1991: "Informe de las excavaciones de urgencia en "La Pijotilla". Campaña de 1990". *Extremadura Arqueológica* II: 45-67.
- LARSEN, E. S. 1942: "The mineralogy and paragenesis of the variscite nodules from Near Fairfield, Utah part 1". *American Mineralogist* 27: 281-300.
- LINARES CATELA, J. A. 1999: *Declaración de BIC, Zona Arqueológica, de las Minas de Pico Centeno (Encinasola, Huelva)*. Dirección General de Bienes Culturales. Junta de Andalucía.
- LINARES CATELA, J. A. 2000: *La Primera Minería del Suroeste Peninsular. Minas, canteras y poblados del III Milenio a.n.e.* Departamento de Prehistoria y Arqueología. Barcelona, Universidad Autónoma de Barcelona.
- LINARES CATELA, J. A. 2006: *Documentación, consolidación y puesta en valor del Conjunto Dolménico de Los Gabrieles (Valverde del Camino, Huelva)*. 2ª Fase. Anuario Arqueológico de Andalucía/2003. Sevilla, Junta de Andalucía.
- LINARES CATELA, J. A. 2010. "Análisis arquitectónico y territorial de los conjuntos megalíticos de Los Gabrieles (Valverde del Camino) y El Gallego-Hornueco (Berrocal-El Madroño). El megalitismo en el Andévalo oriental". En J.A. Pérez Macías y E. Romero Bomba (eds.), *Actas del IV Encuentro de Arqueología de Suroeste Peninsular* (Aracena, 2008). Universidad de Huelva: 209-248.
- MORO BENITO, M. C.; GIL-AGERO, M.; CEMBRANOS PÉREZ, M. L.; PÉREZ DEL VILLAR, L. y FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, A. 1995: "Las mineralizaciones estratiformes de variscita (Aluminofosfatitas) silúricas de los Sinformes de Alcañices (Zamora) y Terena (Huelva) (España)". *Boletín Geológico y Minero* 106: 233-249.
- MORO BENITO, M. C.; GIL-AGERO, M.; MONTERO, J. M.; CEMBRANOS PÉREZ, M. L.; FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, A. y HERNÁNDEZ SANCHEZ, E. 1992: "Características de las mineralizaciones de variscita asociadas a los materiales silúricos del Sinforme de Terena, Encinasola (Provincia de Huelva). Comparación con las de la provincia de Zamora". *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* 15: 79-89.
- NOCETE, F. y LINARES, J. A. 1999: *Las primeras sociedades mineras en Huelva. Historia de la provincia de Huelva*. Alosno.

- PLINY, *Natural History* XXXVIII.
- POZO CASAS, J. y MEDINA, J. A. 2002: "Estudio mineralógico de componentes ornamentales pétreos procedentes de un yacimiento de la Cultura del Argar (Fuente Álamo, Almería)". *Boletín Geológico y Minero* 113: 131-142.
- QUERRÉ, G.; HERBAULT, F. y CALLIGARO, T. 2007: "Long distance transport of Neolithic variscite ornaments along the European Atlantic arc demonstrated by PIXE analysis". *Proceedings of the XI International Conference on PIXE and its Analytical Applications Puebla, Mexico, May 25-29, 2007*. UNAM.
- QUERRÉ, G.; HERBAULT, F. y CALLIGARO, T. 2008: "Transport of Neolithic variscites demonstrated by PIXE analysis". *X-Ray Spectrometry* 37: 116-120.
- RENFREW, C. 1977: "Alternative models for exchange and spatial distribution". En T. K. Earle y K. L. Erickson (eds.): *Exchange Systems in Prehistory*. New York, Academic Press.
- ROJO GUERRA, M. A.; DELIBES DE CASTRO, G.; EDO, M. y FERNÁNDEZ TURIEL, J. L. 1995: "Adornos de Calaíta en los ajuares dolménicos de la provincia de Burgos: Apuntes sobre su composición y procedencia". *Rubricatum* 1: 239-250.
- SALVADOR, P. y FAYOS, J. 1972: "Some aspects of the structural relationship between "meshbach-Type" and Lucin-Type" variscites". *American Mineralogist* 57: 36-44.
- VALERA, A. C.; LAGO, M. y SHAW EVANGELISTA, L. 2002: "Ambientes funerarios no complejo arqueológico dos Perdigões: uma análise preliminar do contexto das práticas funerarias Calcolíticas no Alentejo". *ERA-Arqueologia* 4.
- VILLALBA, M. J. 2002: "Le gîte de variscite de Can Tintorer: production, transformation et circulation du minéral vert". En J. Guilaine (ed.): *Matériaux, productions, circulations du Néolithique à l'Age du Bronze. Séminaire du Collège de France*. Paris, Errance.
- VILLALBA, M. J.; EDO, M. y BLASCO, A. 1991: "Zone d'influence de la callaïs de Can Tintorer. Identité du Chasséen". *Actes du Colloque International de Nemours 1989*. Mémoires du Musée de Préhistoire d'Ille de France 4. Paris.
- WEIGAND, P. C.; HARBOTTLE, G. y SAYRE, E. V. 1977: "Turquoise source and source analysis: Mesoamerica and the Southwestern U.S.A." *Exchange Systems in Prehistory*. New York, Academic Press.