

Cuentas de querargirita en el yacimiento argárico de Fuente Álamo (Almería). Caracterización mineralógica y textural

M. Pozo⁽¹⁾, J. Casas^(1, 2) y J.A. Medina⁽¹⁾

(1) Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Carretera de Colmenar, km. 15. 28049 Madrid, España.

(2) Centro de Ciencias Medioambientales, CSIC. Serrano, 115 bis. 28006 Madrid, España.

RESUMEN

Se ha realizado el estudio mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de cuentas argentíferas procedentes del yacimiento arqueológico argárico de Fuente Álamo (Almería). Las cuentas están formadas principalmente por querargirita (AgCl), aunque se detecta también plata metálica, así como indicios de calcita y minerales de la arcilla, estos últimos probablemente debidos a contaminación durante el posterior enterramiento. Los análisis por EDX indican también concentraciones locales de cobre. Se ha observado, mediante el MEB, una compleja distribución textural para la querargirita y los minerales acompañantes, diferenciándose cuatro tipos texturales: equigranular, inequigranular (porfírico), esponjiforme y en vénulas. A pesar de las evidencias de removilización, los caracteres texturales y la mineralogía de minoritarios sugieren un origen geológico para la querargirita más bien que la formación de AgCl por alteración de plata durante el enterramiento arqueológico.

Palabras clave: Arqueometría, Cultura del Argar, Fuente Álamo, querargirita, texturas

Cerargyrite beads in the argaric site of Fuente Álamo (Almería). Mineralogical and textural characterization

ABSTRACT

The study by XRD and SEM-EDX of silver-rich beads from the Argaric Fuente Álamo archaeological site (Almería) has been done. The beads are composed mainly of cerargyrite (AgCl), but native silver and traces of calcite or clay minerals have also been detected. The last one are probably due to contamination during burial. EDX analysis indicate moreover local copper concentrations. By means of SEM analysis a complex textural distribution for cerargyrite and related minerals has been observed. On the basis of cerargyrite crystals arrangement four textural types have been differentiated: equigranular, inequigranular (porphyritic), sponge-like and vein-like. In despite of remobilization evidences, the textural features, besides mineralogy of minor components, suggest a geological origin for cerargyrite more than an AgCl formation by alteration of silver during burial.

Key words: Archaeometry, Argaric Culture, cerargyrite, Fuente Álamo, textures

Introducción

La cultura del Argar se desarrolló, principalmente en el norte de Almería, durante la Edad del Bronce (2200 a 1600 años a.C). Las evidencias arqueológicas (Siret y Siret, 1890) indican que a finales del Neolítico y durante las edades del Bronce y Bronce pleno, el entorno de la actual Cuevas de Almanzora tuvo un intenso poblamiento, provocado posiblemente por las explotaciones de minerales argentíferos en Sierra Almagrera y Herrerías, así como de minerales de

cobre en la zona occidental de la comarca. Las mineralizaciones de Pb-Zn-Cu-Fe y plata nativa en esta zona se consideran de las más antiguas explotadas en la península Ibérica (ENADIMSA, 1986).

El estudio de cuentas de collar procedentes de varios enterramientos en el poblado argárico de Fuente Álamo ha puesto de manifiesto el empleo de componentes de una variada mineralogía. Entre estos destacan por su rareza los constituidos por compuestos de plata, principalmente querargirita (Pozo *et al.*, 2002).

El yacimiento de Fuente Álamo se sitúa en las estribaciones de la Sierra de Almagro quedando al este la Sierra Almagrera, con la que se relacionan la mayor parte de las evidencias de mineralizaciones argentíferas (Fig. 1). El yacimiento arqueológico del poblado se encuentra en la cuenca de Vera, zona en la que se conocen un gran número de yacimientos argáricos. Estas poblaciones podían haber obtenido el metal noble directamente de la plata nativa (o querargirita) o bien a partir del tratamiento de las galenas argentíferas.

Según se considere para los metales una importancia primaria o secundaria se han establecido dos posturas en referencia a la cultura del Argar. Así, el carácter eminentemente metalúrgico ha sido enfatizado por González y Lull (1987), quienes consideran de gran importancia la metalurgia extractiva y de transformación en la cultura del Argar, hasta tal punto que, según ellos, el agotamiento de los recursos minerales tras la actividad extractiva disponible en esa época, habría sido la causa de su desaparición. Esta tesis no coincide con la de Montero (1993), que

propone unas actividades esporádicas tanto en la explotación mineral como de fundición, y con unos avances técnicos limitados.

Dentro de la Cordillera Bética, la Sierra de Almagro se incluye en la zona más interna, denominada Bética por Fallot (1948). La Zona Bética incluye, según Egeler y Simon (1969), cuatro complejos tectónicos: Nevado-Filábride, Ballabona-Cucharón, Alpujárride y Maláguide. De estos, los tres últimos afloran en la Sierra de Almagro, aunque con escasa representación el complejo Maláguide.

Litológicamente predominan las rocas metamórficas de bajo a medio grado (pizarras, micaesquistos, filitas y cuarcitas) y localmente los carbonatos (calcáreos y dolomíticos), asentándose el poblado de Fuente Álamo sobre materiales de la denominada Unidad Variegato (complejo Alpujárride). Los materiales sedimentarios próximos al yacimiento ocupan la cuenca de Vera, estando constituidos por facies marinas de edad terciaria, formadas predominantemente por carbonatos, margas y rocas detríticas (Völk, 1967).

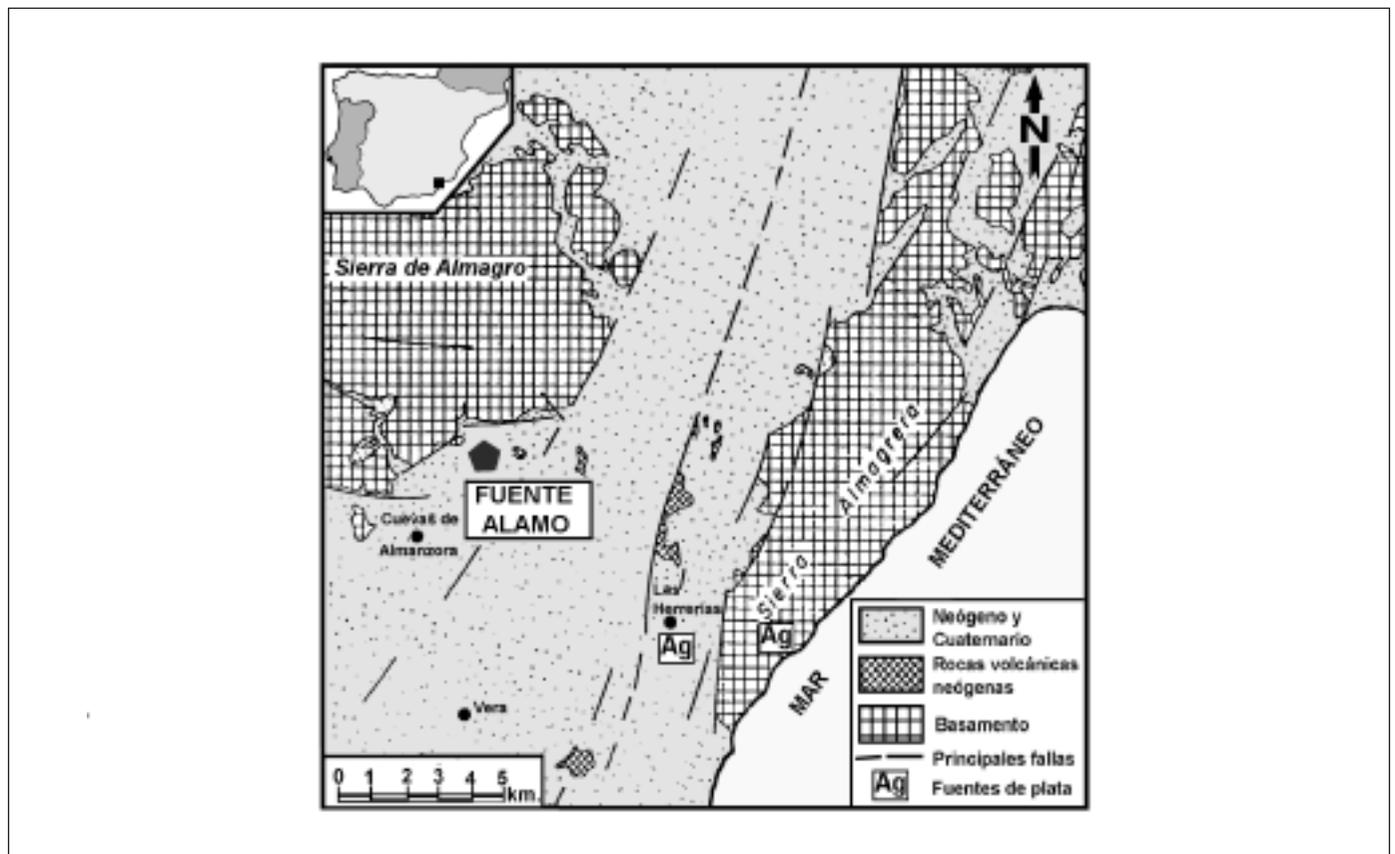


Fig. 1. Localización geográfica del yacimiento arqueológico de Fuente Álamo, con indicación de las principales zonas donde se han detectado minerales de plata

Fig. 1. Geographic location of Fuente Álamo archaeological site indicating the main zones where silver minerals have been detected

Muy próxima a la Sierra de Almagro se ubica la Sierra Almagrera, incluida tradicionalmente en el complejo Alpujárride, si bien otros autores tienden a incluirla en el complejo Nevado-Filábride, dentro de la denominada Unidad de Lomo de Bas (Álvarez Lobato, 1984).

Las numerosas mineralizaciones existentes en la región son el resultado de la actividad hidrotermal que se desarrolló en la región durante el Neógeno, afectando tanto a la Sierra de Almagro y Almagrera como a la cercana cuenca de Herrerías.

Actualmente, la presencia de plata en esta región se concentra en Sierra Almagrera y especialmente en Herrerías, detectándose en baja proporción (<1%) en la Sierra Cabrera y siendo prácticamente inexistente en la Sierra de Almagro (Montero 1992, citado en Bachmann 2000; Martínez Frías *et al.*, 1989). En la Sierra Almagrera, Calderón (1910) cita la presencia de sulfuros de plata, galena argentífera, plata nativa, querargirita y bromargirita. Martínez Frías *et al.* (1989) interpretan los filones de Sierra Almagrera y los depósitos estratoligados de Las Herrerías como epitermales y relacionan los fluidos mineralizantes con las evidencias de magmatismo shoshonítico en la región, poniendo de manifiesto la importancia de la zona de oxidación en Sierra Almagrera por su potencial argentífero. En Las Herrerías destaca la presencia de plata nativa y querargirita; según Martínez Frías (1993) las mineralizaciones de Herrerías son complejas y la plata nativa se asocia a niveles estratiformes de edad cenozoica y fueron originadas por la acción de procesos hidrotermales ligados a fumarolas submarinas.

La querargirita es un mineral poco frecuente, también denominado clorargirita o plata córnea. Es un haluro de fórmula AgCl ($\text{Cl}=24,74\%$, $\text{Ag}=75,26\%$) que presenta una solución sólida completa con la bromargirita (AgBr), por sustitución de Cl por Br. Cristaliza en el sistema cúbico ($m3m$) y es isoestructural con la halita (NaCl). Se caracteriza por sus propiedades mecánicas: plasticidad, sectilidad y ductilidad, así como por su baja dureza (1-1,5 en la escala de Mohs) y alta densidad ($5,55 \text{ g/cm}^3$).

Genéticamente, la querargirita se presenta asociada a venas epitermales y depósitos de reemplazamiento hidrotermal, originándose en la zona de oxidación de los yacimientos de plata nativa, especialmente de regiones áridas. Generalmente está asociada a malaquita, acantita, piromorfita, barita, fluorita, calcita y plata nativa. Por consiguiente, de forma natural, la querargirita es una mena supergénica formada en la parte superior, es decir, en la zona de enriquecimiento de los filones de plata (Klein y Hulbut, 1997).

En el caso de culturas con suficiente conocimiento tecnológico, su capacidad para extraer plata metálica de sus compuestos naturales, plantea la posibilidad de que elaborasen sus ajuares (concretamente las cuentas) a partir de fundidos de plata obtenida metalúrgicamente. El posterior enterramiento de estos componentes, en determinadas condiciones físico-químicas, podría ser responsable de la formación de AgCl . En el primer caso la querargirita se recogería directamente de la zona de oxidación de un yacimiento o como clasto en acumulaciones detríticas procedentes de un área madre conteniendo compuestos de plata y, aprovechando su sectilidad, se tallaría y perforaría para su utilización en ajuares. En el segundo caso se daría forma a la cuenta a partir de una lámina de plata obtenida por procedimientos metalúrgicos, en cuyo caso, la formación de AgCl sería debida a transformaciones posteriores a su fabricación.

Se pretende, pues, aportar datos sobre las características texturales de este raro mineral, de las que no hay apenas referencias en la bibliografía. A partir de la observación de las diferentes texturas, pretendemos definir criterios que permitan establecer si la querargirita identificada en las cuentas de collar de Fuente Álamo era uno de los materiales originales o se ha formado, a través de procesos de alteración, con posterioridad al enterramiento funerario de fundidos de plata.

Materiales y metodología analítica

En este trabajo se estudian dos cuentas de collar suministradas por la Dra. Corina Liesau, (Departamento de Arqueología de la Universidad Autónoma de Madrid) procedentes de la tumba 111 (excavación de 1999) del yacimiento de Fuente Álamo. Esta tumba ha sido objeto de un estudio recientemente publicado por Pingel *et al.* (2001).

Las cuentas, con siglas FA99/4414/31 y FA99/4414/83 (referidas como muestras 31 y 83 en este texto), y descritas como de plata, durante la excavación arqueológica, se caracterizan por su pequeño tamaño (<5 mm) y tonalidad oscura. Un esquema de la cuenta 31 mostrando las secciones realizadas y la zonación observada en las mismas se recoge en la Fig. 2.

Con el fin de conocer su composición y rasgos texturales las cuentas han sido estudiadas con diversas técnicas, que incluyen la difracción de rayos X (DRX) y la microscopía electrónica de barrido (MEB) con equipo de análisis EDX incorporado. Dadas las características mecánicas de las muestras, con elevada

sectilidad, no ha sido posible su estudio mediante microscopía de luz reflejada. Esta misma propiedad física es la que ha permitido, sin embargo, la realización de secciones longitudinales y transversales en las muestras, que, previa metalización con oro según procedimiento estándar, se utilizan para su estudio mediante MEB-EDX.

El equipo usado ha sido un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 que permite un rango de observaciones que van desde 20 a 400.000 aumentos, aunque para este trabajo los más utilizados están en torno a los 5000 aumentos. El spotsize varía, según la magnificación, entre 0.25 μm y 160 \AA . El analizador de energías dispersivas fue un EDAX PV 9900, el cual permite identificar los elementos químicos que van desde el boro hasta el neptunio. Con el espectro recogido en unas cuantas decenas de segundos, empleando el sistema de corrección ZAF, se obtienen los resultados cuantitativos.

En el estudio textural ha sido de gran ayuda el empleo de la imagen de electrones retrodispersados (Backscattered Electrons, a los que nos referiremos a lo largo del texto como imágenes BSE), debido al contraste que proporciona el relativamente elevado número atómico de la plata ($n= 47$) y el del resto de los elementos presentes en las muestras. Este méto-

do, trabajando sobre superficies planas, ofrece excelentes resultados en la delimitación de fases minerales con elementos de número atómico contrastado (Hall y Lloyd, 1981).

Aspectos mineralógicos

Se han estudiado los diagramas de difracción de rayos X (Fig. 3) de dos muestras de polvo desorientado correspondientes a dos cuentas diferentes que evidenciaban propiedades (color, sectilidad) similares.

Ambas muestras presentan como componente principal querargirita, apreciándose todos los espaciados e intensidades correspondientes. Además de querargirita, se han detectado reflexiones a 2.36 y 2.04 \AA que corresponden a plata nativa, con la cual la querargirita forma paragénesis en los depósitos naturales (Klein y Hurlbut, 1998), siendo más intensas las reflexiones debidas a plata nativa en la muestra 31 que en la 83. No se han detectado por difracción de rayos X indicios de otros minerales posibles de plata o de cobre, elemento este último cuyos compuestos en ocasiones aparecen asociados a querargirita y que, como veremos a continuación, se han encontra-

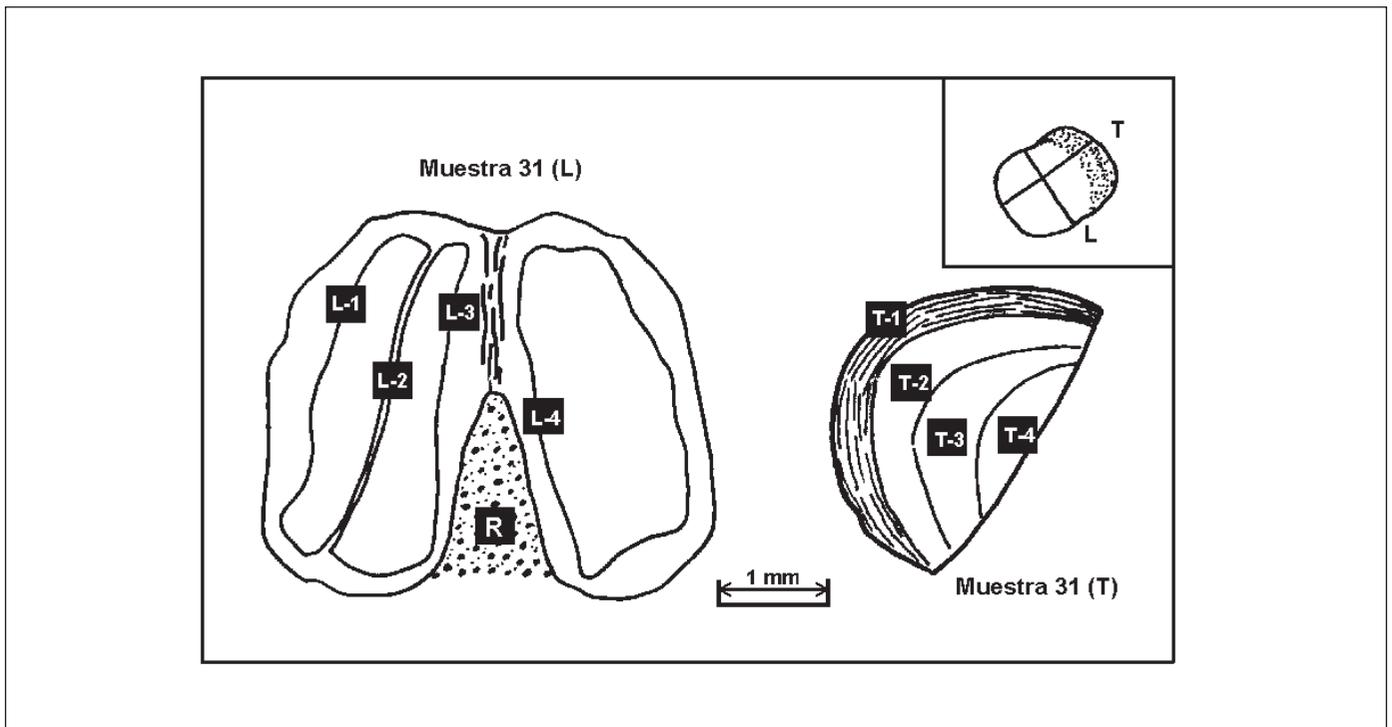


Fig. 2. Dibujo de la cuenta FA99/4414/31, mostrando la situación de las secciones longitudinal (L) y transversal (T), así como las zonas diferenciadas

Fig. 2. Sketch of bead FA99/4414/31 showing location of longitudinal (L) and transversal (T) sections, so as the differentiated zones

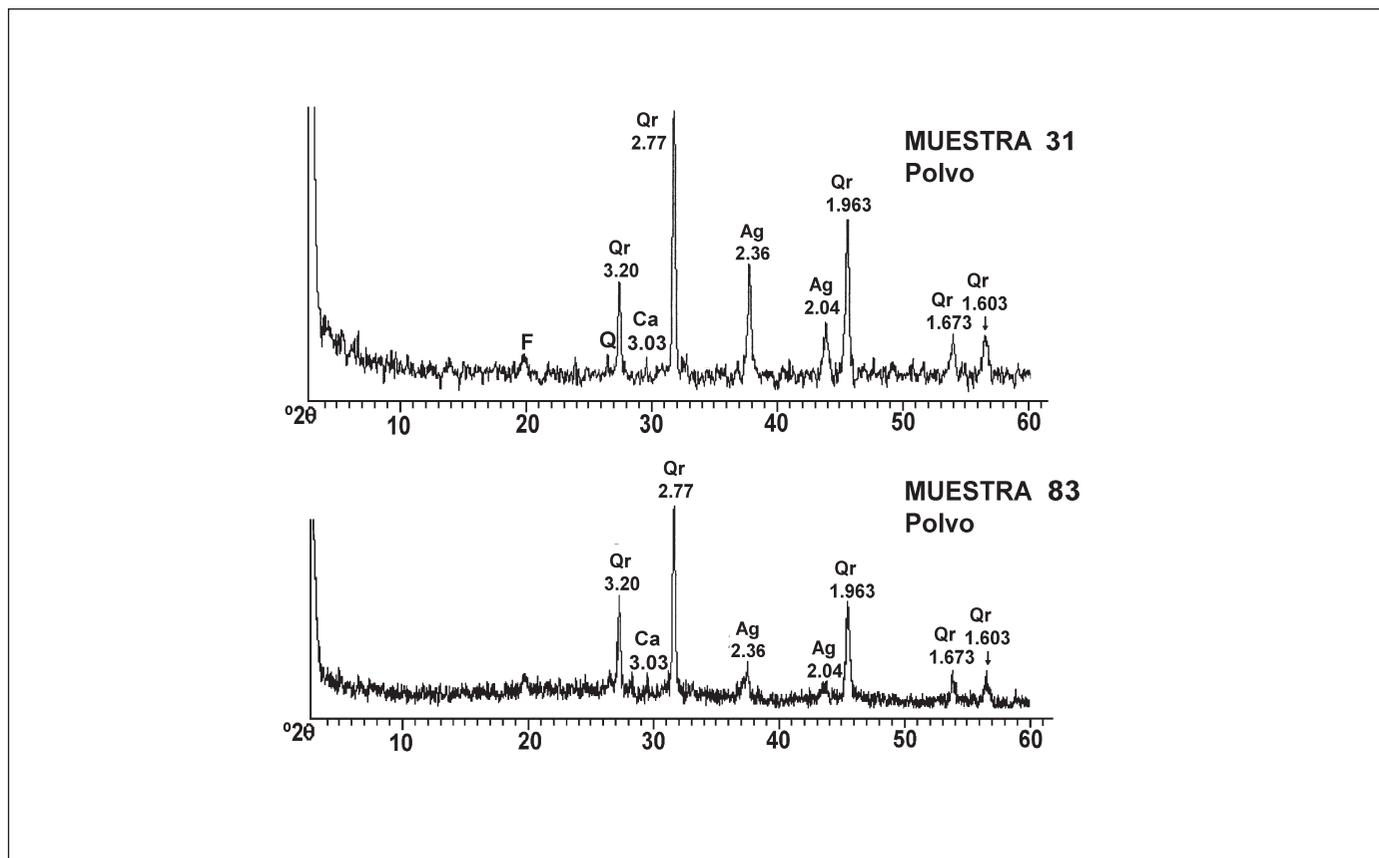


Fig. 3. Diagramas de DRX representativos en muestra de polvo desorientado de las dos cuentas analizadas. Qr: querargirita; Ag: plata; Ca: calcita; Q: Cuarzo; F: Filosilicatos

Fig. 3. Representative XRD diagrams on random powder from the two analysed beads. Qr: Cerargyrite; Ag: Silver; Ca: Calcite; Q: Quartz; F: Phyllosilicates

do, en pequeñas cantidades, en el estudio mediante MEB.

En cambio, sobre todo en la muestra 31, se presentan pequeñas reflexiones a 4.5 Å que, junto a las fluctuaciones en torno a 6 y 10 Å permiten suponer la presencia de indicios de filosilicatos. Así mismo, en detalle se ha observado en las dos muestras una ligera reflexión a 3.03 Å indicativa de pequeños contenidos en calcita, lo que ha sido corroborado por el estudio petrográfico y analítico mediante MEB. A 3.34 Å se detectan ligeros indicios de cuarzo.

Textura y microfábrica

Se describen a continuación los resultados obtenidos en el estudio mediante MEB-EDX de las muestras.

Muestra 31

El estudio de esta muestra, representada en la Fig. 2,

se ha realizado en una sección longitudinal (L) y otra transversal (T), observándose en ambos casos una sorprendente heterogeneidad textural con bandeo composicional, cuyas características se relacionan seguidamente.

Sección longitudinal (31/L)

La imagen de electrones secundarios (SE) (Fig. 4a) pone de manifiesto la existencia de una cierta zonación concéntrica que se confirma y enfatiza mediante el empleo de electrones retrodispersados (BSE) (Fig. 4b), habiéndose diferenciado cuatro zonas en función de la intensidad de la imagen que oscilan desde negro a blanco brillante; esta gama de tonos se relaciona con el coeficiente de reflexión, que, a su vez, depende del número atómico de los constituyentes, de manera que los tonos más blancos y brillantes indican presencia de elementos de número atómico más alto, en este caso de la plata o sus compuestos.

Zona L-1

Con un grosor medio de 500 μm se caracteriza por presentar con BSE brillo intenso de distribución irregular (Fig. 4b). El análisis EDX confirma la presencia de plata y cloro en esta zona, así como de silicatos en la parte más externa de la misma, posiblemente debidos a contaminación de la cuenta durante el enterramiento funerario (L-1 A en Tabla 1). El examen de los constituyentes de esta zona pone de manifiesto diferencias de tamaño y de morfología de los cristales. Así, en la zona más externa se reconocen agregados anhedrales de muy baja porosidad, principalmente intercrystalina, y tamaños próximos a las 25 μm , mientras que, hacia el interior, los cristales, también densamente empaquetados, exhiben formas euhédricas de hábito cúbico (Fig. 5 a).

Zona L-2

De menor grosor que la anterior (100 μm) se presenta como una banda oscura y discontinua, prácticamente negra con BSE (Fig. 4b). El examen en detalle muestra un material de muy baja porosidad en el que coexisten agregados de partículas con grano muy fino ($<5\mu\text{m}$) y cristales más grandes euhédricos (Fig. 5b). Se interpreta como una textura de cementación que confiere elevada compacidad. El análisis EDX pone de manifiesto una mezcla de constituyentes con predominio del Ca, y presencia de Si, Al y Cu. El hábito romboédrico (ver recuadro de la Fig. 5b) en los constituyentes con mayor proporción de Ca, permite identificarlos como calcita.

Zona L-3

Con un espesor superior a las 600 μm corresponde a la zona más interna de la sección y se caracteriza por presentar una imagen clara y brillante con BSE (Fig. 4b).

Presenta una textura inequigranular donde se reconocen cristales de hábito cúbico rotos y con evidencias de disolución, que con tamaños de 10 a 20 μm se diseminan en una masa de cristales de menor tamaño que los engloba relleno una porosidad que es más alta que en las zonas anteriormente descritas (Fig. 5c). La parte más interna, próxima a la perforación de la cuenta, presenta un cambio textural consistente en la existencia de una laminación, frecuentemente rota, que forma una especie de costra, característica de la plata córnea (Fig. 5d). El análisis EDX muestra Cl y Ag como constituyentes principales con Cu e indicios de otros elementos (L-3 A en Tabla 1).

Zona L-4

Al otro lado del orificio de la cuenta (ver recuadro de la fig. 2) también se ha observado un bandeo definido por las imágenes con BSE. La zona más próxima a la cavidad, denominada L-4, presenta un aspecto caótico de mezcla de constituyentes de número atómico contrastado. Aquí se ha detectado una textura diferente a las observadas anteriormente, de aspecto esponjoso, que confiere una elevada microporosidad (tamaño de poros $<10\mu\text{m}$), como resultado de la existencia de cristales hojosos que se disponen envolviendo agregados de constituyentes más finos (Fig. 5e). El análisis EDX pone de manifiesto el predominio de Ag, Ca y Cu con Cl subordinado y trazas de otros elementos (L-4 A en Tabla 1). Se ha observado que Cl y Ag se concentran en las paredes de la estructura esponjosa.

Sección transversal (31/T)

De forma similar a lo observado en la sección longitudinal se han diferenciado cuatro bandas en función de la imagen suministrada por los BSE, y que, por lo tanto, aporta información sobre la distribución de las fases de plata (Fig. 2). Como se observa en las figuras 4 c y d, las zonas T-1 y T-2 no son discernibles mediante electrones secundarios (SE).

De visu es de destacar el color blanco verdoso de las zonas T-2 a T-4, que contrasta con el tono oscuro de la T-1.

Zona T-1

Presenta un grosor de 1 mm, correspondiendo a la banda más externa de las diferenciadas (Fig. 4d). Destaca por su aspecto claro y brillante en imágenes con BSE y por su estructura bandeada. En detalle, estas bandas están constituidas por agregados de cristales de pequeño tamaño ($<20\mu\text{m}$) cementados entre sí (Fig. 5f). Las morfologías cristalinas incluyen cristales anhedrales, pero también euhédricos con hábitos prismáticos que ocasionalmente presentan huecos y que, por su elevada proporción en plata (relación molar Ag/Cl= 30.5), se interpretan como casi exclusivamente formados por plata nativa (Tabla 1, análisis T-1B). Destaca la existencia de agregados geliformes redondeados de tamaño inferior a 1 μm , que se presentan como recubrimiento de las fases cristalinas previas (ver recuadro en la Fig. 5f). El análisis EDX muestra globalmente una composición

exclusiva de Cl y Ag, donde el metal puede alcanzar proporciones muy elevadas con respecto al cloro (Tabla 1, análisis T-1A y C).

Zona T-2

Esta fina banda (300 μm) se muestra grisácea oscura con BSE, no detectándose orientación de los componentes (masiva) (Fig. 4d). Texturalmente, es inequigranular, de forma que coexisten cristales grandes de aspecto hojoso flotando en otros de tamaño mucho menor ($<1\mu\text{m}$), que son predominantes en la muestra (Fig. 6a). El análisis EDX pone de manifiesto el predominio del Ca con Cl y Ag subordinados y proporci-

nes importantes de Cu (Tabla 1, análisis T-2A). El análisis de algunos agregados de pequeños cristales indica presencia exclusiva de Ca, que se interpreta como calcita.

Zona T-3

Corresponde a una banda de 500 μm de aspecto céreo, negra con puntos dispersos más claros en imágenes con BSE (Fig. 4d). El análisis EDX global indica un predominio neto del calcio con Cl y Ag subordinados y presencia de Cu (Tabla 1, análisis T-3A). Como se ha mencionado, se han identificado, dispersas en la masa de grano fino, zonas con anomalías

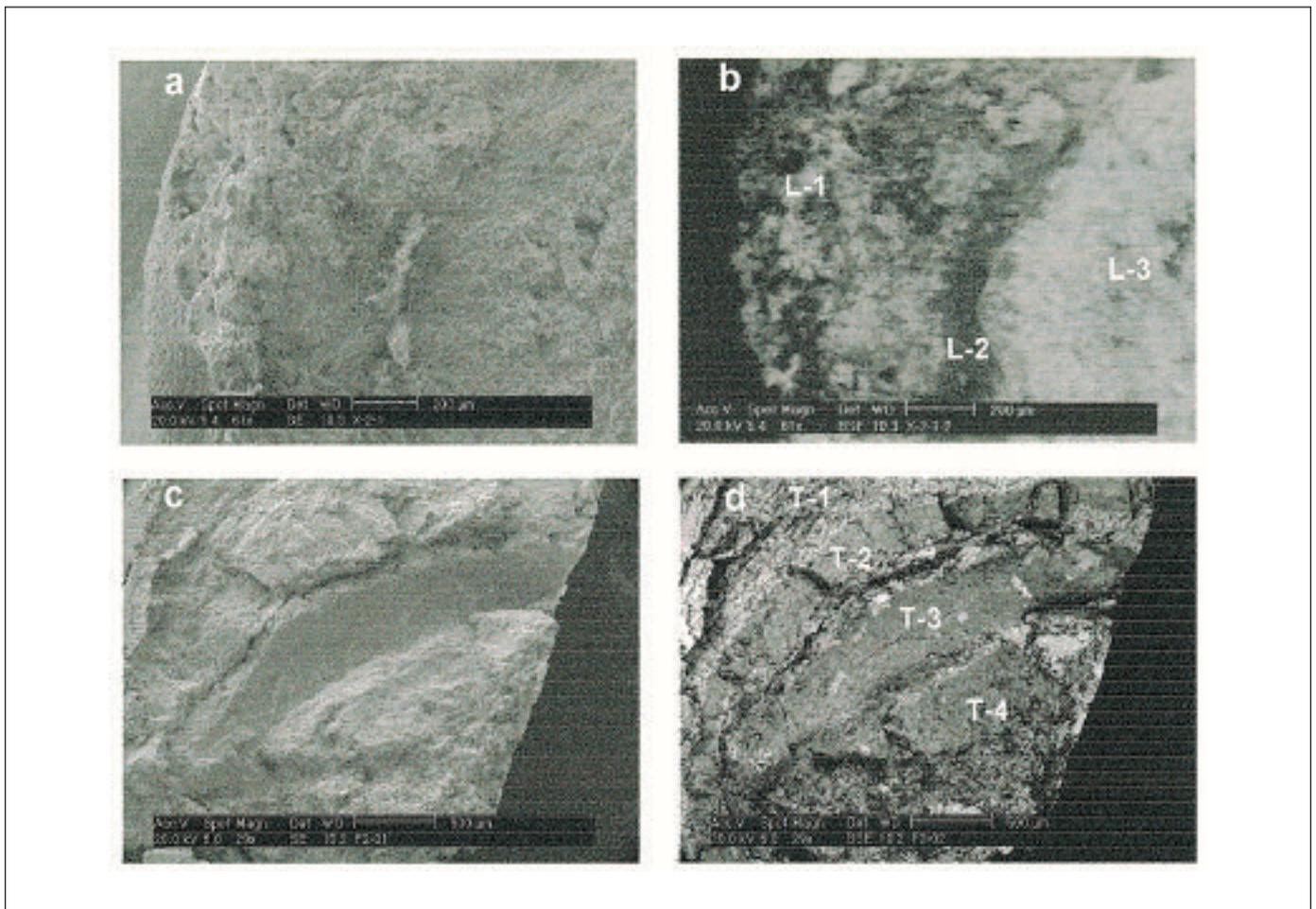


Fig. 4. a) Imagen de electrones secundarios (SE) de la sección longitudinal (L) en la cuenta FA99/4414/31. b) Imagen de electrones retrodispersados (BSE) de la misma sección. L-1, L-2 y L-3 señalan las zonas diferenciadas. c) Imagen de electrones secundarios (SE) de la sección transversal (T) de la misma cuenta. d) Imagen de electrones retrodispersados (BSE) de la sección transversal. T-1, T-2, T-3 y T-4 indican las zonas diferenciadas

Fig. 4. a) Secondary electrons image (SE) of longitudinal section (L) of bead FA99/4414/31. b) Backscattered electrons image (BSE) of this section. L-1, L-2 and L-3 appoint the differentiated zones. c) Secondary electrons image (SE) of transversal section (T) of the same bead. d) Backscattered electrons Image (BSE) of the transversal section. T-1, T-2, T-3 and T-4 indicate the differentiated zones

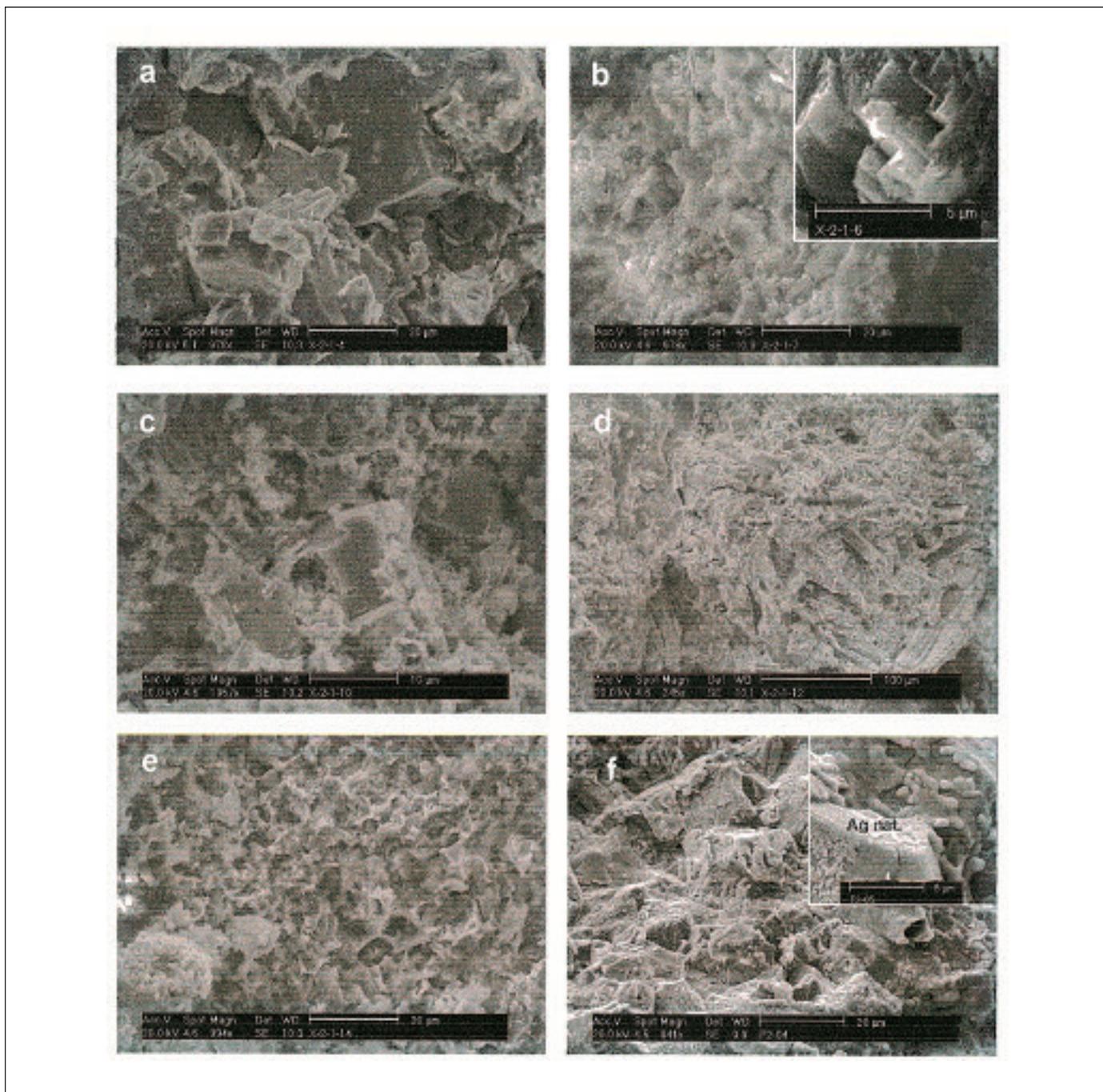


Fig. 5. a) Zona L-1. Textura equigranular compuesta de cristales euhédricos de hábito cúbico. b) Zona L-2. Material de grano fino y compacto. En el recuadro se observan cristales euhédricos de calcita. c) Zona L-3. Textura inequigranular compuesta de cristales grandes de hábito cúbico recubiertos por cristales anhedrales de menor tamaño. Destacan en los cristales grandes las evidencias de rotura y disolución. d) Zona L-3. Aspecto característico de la plata córnea. Obsérvese la estructura laminada intensamente deformada. e) Zona L-4. Textura esponjosa con alta microporosidad. Las paredes de la estructura están constituidas por Cl y Ag, en el interior de los poros se detectan agregados ricos en Ca. f) Zona T-1. Agregados de grandes cristales cementados por material más fino. En el recuadro se observa material geliforme recubriendo superficies en la proximidad de un grano de plata nativa (Ag nat) (análisis T-1B, tabla 1)

Fig. 5. a) Zone L-1. Equigranular texture made-up of euhedral crystals of cubic habit. b) Zone L-2. Fine grained and compact material. Within the box euhedral crystals of calcite are observed. c) Zone L-3. Inequigranular texture composed of large crystals with cubic habit coated of fine-grained anhedral crystals. d) Zone L-3. Typical aspect of horny silver. A laminated structure strongly deformed is observed. e) Zone L-4. Sponge-like texture with high microporosity. The structure walls are made-up of Cl and Ag but within the micropores Ca-rich aggregates are detected. f) Zone T-1. Fine-grained material is cementing large crystal aggregates. Within the box is observed a gel-like material coating surfaces near a native silver grain (Ag nat) (analysis T-1B, table 1)

ANÁLISIS	Cl	Ag	Si	Al	Ca	Fe	Cu	%Ag/ma	% Cl/ma	Ag/Cl molar
Estequiométrico	24.74	75.26	-	-	-	-	-	0.697	0.697	1
L-1A	10.32	79.42	6.22	2.86	0.29	0.85	-	0.736	0.291	2.5
L-3A	11.32	82.94	1.17	1.10	1.05	0.33	2.17	0.768	0.316	2.4
L-4A	8.61	49.10	0.76	0.54	21.42	0.12	19.45	0.455	0.242	1.9
T-1A	3.37	96.63	-	-	-	-	-	0.895	0.09	9.9
T-1B	1.06	98.94	-	-	-	-	-	0.917	0.03	30.5
T-1C	4.34	95.66	-	-	-	-	-	0.886	0.12	7.4
T-3A	5.82	32.64	-	-	56.74	-	4.80	0.302	0.16	1.9
T-3B	18.38	72.34	-	-	3.64	-	5.64	0.670	0.518	1.3
T-2A	4.71	16.94	-	-	67.86	-	10.49	0.157	0.132	1.2
T-4A	11.19	86.55	-	-	1.14	-	1.12	0.802	0.315	2.5
T-4B	5.07	19.84	-	-	70.41	-	4.68	0.183	0.143	1.3
83/2A	18.97	80.28	-	-	0.12	-	0.64	0.744	0.535	1.4
83/2B	13.90	27.36	-	-	19.65	-	39.10	0.253	0.392	0.6
83/2C	17.96	1.90	-	-	1.03	-	79.10	0.0176	0.506	0.03
83A	9.87	73.74	8.89	3.63	0.56	2.05	-	0.683	0.278	2.4
83B	11.04	83.89	2.49	0.70	0.25	0.90	-	0.777	0.311	2.5

Tabla 1. Análisis químicos puntuales mediante EDX de las muestras estudiadas
Table 1. Point chemical analysis by EDX of the studied samples

puntuales (Fig. 6b), que se corresponden con cristales constituidos predominantemente por Cl y Ag, desapareciendo el Ca pero manteniéndose el Cu. El elevado contenido en Cl sugiere la presencia de más de un tipo de cloruro (Tabla 1, análisis T-3B).

Zona T-4

Supera el milímetro, correspondiendo al núcleo de la cuenta. De características similares a la zona L-4 (sección longitudinal), se caracteriza por presentar poca actividad con BSE, pero localmente mayor que en la zona T-3 (Fig. 4d). Observada la zona en detalle, muestra una textura inequigranular de aspecto caótico, donde cristales grandes con evidencias de disolución se asocian a otros de tamaño mucho menor, destacando la existencia de recubrimientos de unos sobre otros (Fig. 6c). En estos últimos, el análisis EDX (Tabla 1, análisis T-4A) pone de manifiesto el predominio de Cl y Ag en cristales que crecen aprovechando diversos tipos de porosidad (Fig. 6d), pudiendo englobar agregados euhédricos ricos en Ca (calcita) (Tabla 1, análisis T-4B).

Muestra 83

El estudio superficial de la cuenta no seccionada pone de manifiesto la coexistencia de constituyentes dis-

tintos cuya geometría se detecta fácilmente mediante imágenes con BSE. El análisis EDX general muestra el predominio de Ag y Cl pero con presencia de otros elementos que incluyen Si, Al, Fe, Mg y Ca, sugiriendo contaminación durante el enterramiento (Tabla 1, análisis 83A). Como ocurría en la muestra 31, el análisis de las zonas brillante y blancas con BSE indica predominio de Ag y Cl (Tabla 1, análisis 83B).

Con una estructura similar a la de la muestra anterior, se recogen en este apartado los resultados del examen de tres fragmentos procedentes de esta cuenta que presenta aspectos texturales y composicionales particulares.

Muestra 83/1

Muestra de visu de color blanco grisáceo de brillo vítreo a céreo, muy masiva.

Presenta una textura inequigranular porfídica constituida por dos poblaciones de cristales, siendo reseñable la elevada porosidad intercrystalina que muestran. Los de mayor tamaño (15 µm de promedio) se presentan euhédricos y con cierto hábito cúbico. Los de tamaño menor (<5µm), que son los predominantes, se presentan subeuhédricos a anhedrales en agregados hojosos, englobando a los más grandes (Fig. 6e). El análisis EDX indica una composición similar para ambas poblaciones de cristales constituidos por Cl y Ag.

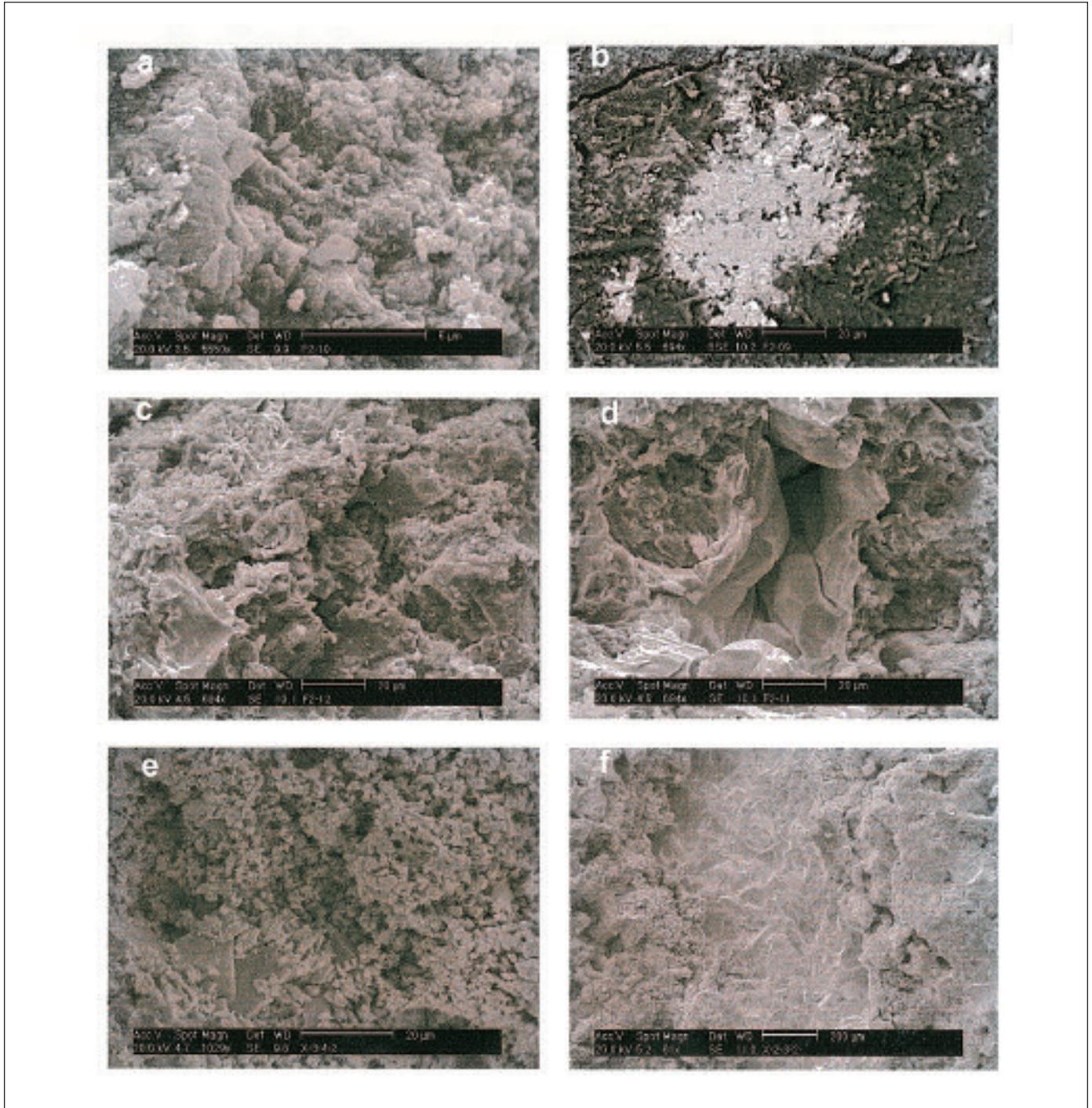


Fig. 6. a) Zona T-2. Agregados cristalinos formados por grandes cristales hojosos (AgCl) y otros de menor tamaño (ricos en Ca). b) Zona T-3. Concentración puntual de compuestos de Ag, Cl y Cu. (imagen BSE). c) Zona T-4. Cristales grandes, parcialmente disueltos son recubiertos por otros de menor tamaño. d) Zona T-4. Detalle del relleno/recubrimiento de fases de Cl y Ag en poros. e) Muestra FA99/4414/83-1. Textura inequigranular (porfídica) formada por cristales subeuhédricos a anhédrales de grano fino y cristales euhédricos más grandes subordinados. Ambos están compuestos de Cl y Ag. f) Muestra FA99/4414/83-2. Relleno de una fractura por grandes cristales que cortan un material poroso con tamaño de grano muy fino. Ambos están compuestos de Cl y Ag

Fig. 6. a) Zone T-2. Crystalline aggregates composed of large bladed crystals (AgCl) and other smaller in size (Ca-rich). b) Zone T-3. Local concentration of Ag, Cu and Cl compounds (BSE image). c) Zone T-4. Large crystals partially dissolved are coated by other smaller in size. d) Detail of infilling/coating of Cl and Ag in pores. e) Sample FA99/4414/83-1. Inequigranular (porphyritic) texture made-up of anhedral to subeuhedral fine-grained crystals and subordinated larger euhedral crystals. Both are composed of Cl and Ag. f) Sample FA99/4414/83-2. Infilling of plane by large crystals cutting a porous material very fine grained. Both are composed of Cl and Ag

Muestra 83/2

Muestra de visu oscura (marrón violácea) con una vénula blanca de brillo distinto.

Texturalmente, destaca el contraste entre la masa de cristales de grano fino que constituye el material predominante y la vénula conteniendo cristales de tamaño mucho mayor que lo corta (Fig. 6f).

Los cristales de menor tamaño se presentan como agregados hojosos subeuhédricos de tamaños comprendidos entre 5 y 10 μm (Fig. 7a). Los cristales de mayor tamaño se asocian al relleno de grietas o recubrimiento de superficies, formando un mosaico muy compacto de cristales subeuhédricos a anhedrales que pueden alcanzar 50 μm (Fig. 7b). El análisis EDX indica una composición de Cl y Ag en ambas poblaciones (83/2 A en la Tabla 1).

Muestra 83/3

Muestra de visu oscura (marrón violácea) con puntos submilimétricos de tonalidad verdosa.

El análisis EDX de la zona verdosa de la muestra pone de manifiesto una elevada proporción de cobre en la misma (83/3 A en la Tabla 1). Globalmente se reconoce una textura de aspecto de esponja constituida por agregados cristalinos subredondeados envueltos por películas o costras de otro material (Fig. 7c). En detalle (Fig. 7d), los análisis indican una elevada concentración de Cu y Cl en los agregados, mientras que los cristales que recubren a los anteriores están formados principalmente de Cl y Ag. Muy dispersos en esta textura se han reconocido cristales de hábito romboédrico y pequeño tamaño ($<5 \mu\text{m}$) constituidos por Ca que corresponden a calcita (recuadro en Fig. 7d).

Interpretación de resultados texturales y mineralogía asociada

El estudio de dos cuentas de collar pertenecientes a un ajuar funerario de la Cultura del Argar en el yacimiento arqueológico de Fuente Álamo ha puesto de manifiesto una sorprendente variedad microtextural en muestras de composición poco corriente (querargirita predominante) y muy pequeño tamaño ($<5 \text{mm}$).

Composicionalmente, los análisis puntuales (EDX) muestran altos contenidos de Cl y Ag, lo que confirma el predominio de querargirita, aunque, como veremos seguidamente, las relaciones molares Ag/Cl indican un exceso de plata, lo que concuerda con la

detección por DRX de plata nativa. Los análisis químicos realizados por EDX (Tabla 1) confirman el resultado del estudio por difracción de rayos X y ayudan a precisar la posible existencia de algunas especies minerales minoritarias. Los análisis correspondientes a la muestra 31 (L y T) muestran en general un predominio de Cl y Ag, siendo la relación Ag/Cl próxima a la estequiométrica, aunque algo superior a ella. Este desequilibrio se agudiza especialmente en los análisis de la sección transversal T-1A, T-1B y T-1C en los que la relación molar Ag/Cl oscila entre 7.4 y 30.5. La explicación reside en la mayor abundancia de plata nativa, ya detectada por DRX, y que en estos análisis debe de alcanzar proporciones mayoritarias.

Además de este hecho que se da, en mayor o menor grado, en todos los análisis de esta muestra, podemos destacar también la existencia de pequeñas cantidades de cobre. La escasa cantidad de este elemento y las limitaciones del método de análisis no nos permiten precisar si se encuentra como Cu nativo o bien en forma de carbonato o cloruro, probablemente atacamita. Este último mineral acompaña frecuentemente a la querargirita y ha sido citado por Bachmann (2000) en Sierra Almagrera. Sus cantidades serían aquí lo suficientemente escasas como para no haber sido identificado en el estudio por DRX.

Se ha encontrado también calcio, en cantidades variables, lo que confirma la existencia de calcita detectada en difracción de rayos X. Por otra parte, encontramos en las muestras L-1A, L-3A y L-4A pequeñas proporciones de Si, Al y Fe, que probablemente sean debidas a algo de arcilla procedente de la contaminación en el enterramiento.

En los análisis correspondientes a la muestra 83, continúan las características descritas para la 31: abundancia de AgCl y plata nativa, existencia de calcita, sobre todo en el análisis 83/2B, y ocasional presencia de rastros de minerales de la arcilla debidos a contaminación.

Las novedades que puede arrojar esta muestra son los valores de la relación molar Ag/Cl menores que la unidad en el análisis 83/2B y, sobre todo, en el 83/2C. Este predominio relativo del Cl sobre la Ag, unido a los elevados porcentajes de Cu confirma la existencia, en estos puntos de la muestra, del mineral atacamita, que ya se sospechaba en algún análisis de la muestra anterior. No se descarta que la atacamita vaya acompañada por algo de cobre nativo.

Desde el punto de vista textural es posible encontrar en las cuentas un núcleo constituido por agregados de cristales, en general cementados, con formas euhédricas a subeuhédricas y diverso tamaño, que corresponden a patrones texturales que van desde el tipo secuencial I cuando son equigranulares al

secuencial II cuando son inequigranulares (Castro, 1989). Hasta la corteza externa, generalmente de aspecto bandeado y córneo, se suceden diversas capas concéntricas que presentan, a nivel microscópico, rasgos texturales y composicionales sensiblemente distintos. Es destacable la frecuente coexistencia de cristales de AgCl de diverso tamaño y aspecto, que se agrupan básicamente en dos poblaciones. La primera está constituida por cristales relativamente grandes (20 μm), euhédricos y frecuentemente con hábito cúbico, generalmente se presentan cementados entre sí, originando una baja porosidad intergranular. La segunda población se caracteriza por pre-

sentar cristales de tamaño bastante menor (5 μm o menos), subeuhédricos y con cierto hábito hojoso.

Estas diferencias se interpretan como debidas a varias etapas de formación del cloruro. Así, la primera generación estaría constituida por los cristales de la primera población, desarrollándose posteriormente la segunda. Las evidencias texturales, con desarrollo de cristales pequeños sobre los grandes y fenómenos de disolución en éstos últimos, justificarían esta interpretación. Las diferencias de tamaño y morfología se deberían a factores cinéticos (temperatura) y a variaciones de concentración en las soluciones ricas en Cl⁻ y Ag⁺ responsables de la formación de la

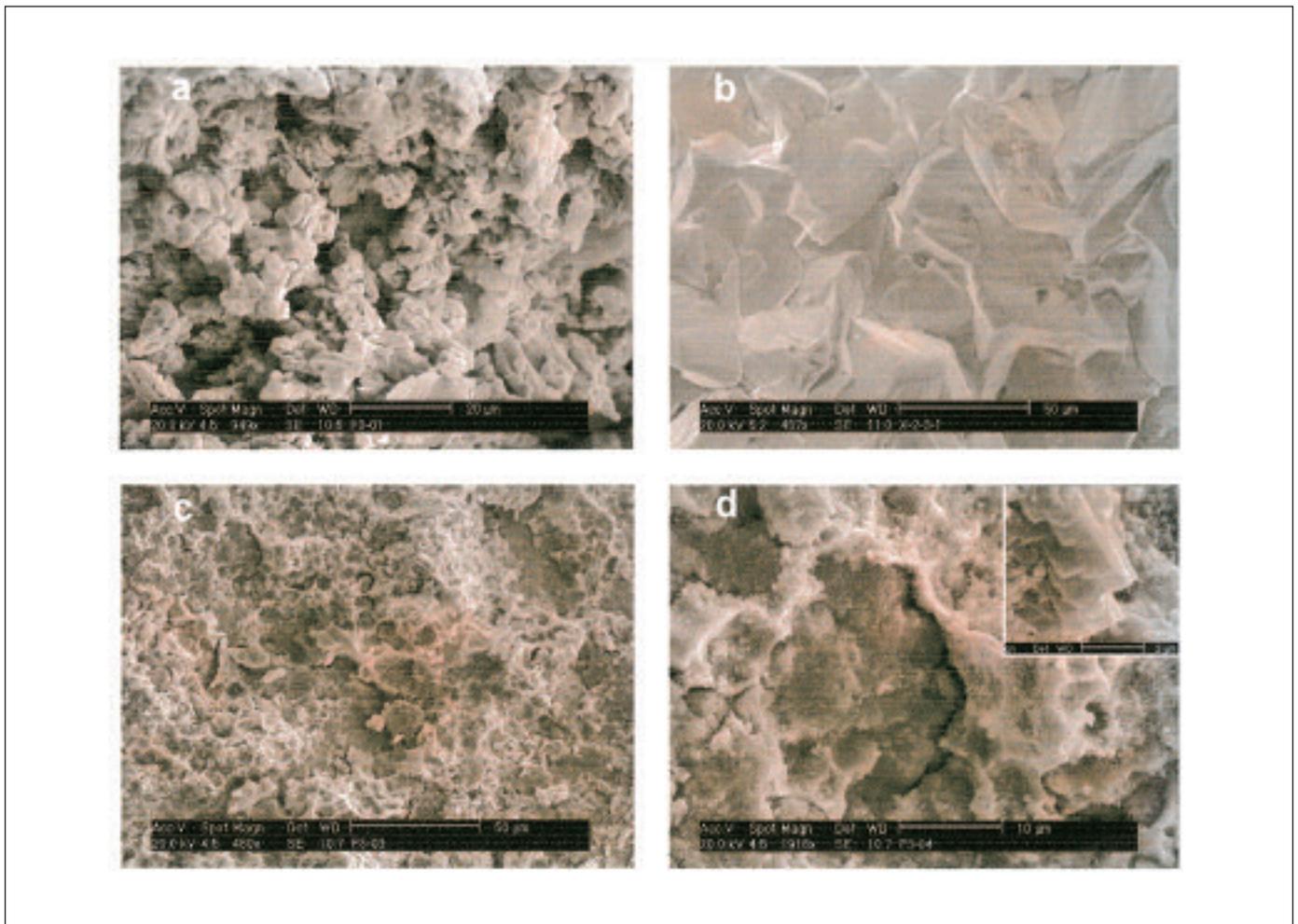


Fig. 7. a) Muestra FA99/4414/83-2. Agregados hojosos de cristales subeuhédricos mostrando alta porosidad. b) Detalle del relleno la figura 6f. Destaca la baja porosidad intercristalina. c) Muestra FA99/4414/83-3. Textura esponjosa que guarda similitud con la mostrada en la figura 5e, aunque con aspectos composicionales distintos. En este caso el interior de los microporos está formado por agregados de Cl y Cu, posiblemente atacamita. d) Detalle de los agregados ricos en Cu y los recubrimientos compuestos de Cl y Ag. En el recuadro se observan cristales euhédricos de calcita, localmente detectados en esta muestra

Fig. 7. a) Sample FA99/4414/83. Bladed aggregates of subeuhedral crystals displaying a high porosity. b) Close-up of infilling in figure 6f. Highlight the low intercrystalline porosity. c) Sample FA99/4414/83-3. Sponge-like texture resembling figure 5e, but with compositional differences. In this case aggregates within micropores are composed of Cu and Cl, probably atacamite. d) Close-up of Cu-rich aggregates and coatings composed of Cl and Ag. Within the box euhedral crystals of calcite, locally detected in this sample, are observed

querargirita. En este sentido, las soluciones más concentradas o forzadas a cristalizar con mayor rapidez originarían los cristales más pequeños, con dificultades para su buen desarrollo morfológico.

La movilidad de las soluciones con plata y cloruro se pone especialmente de manifiesto en el desarrollo de microfábricas esponjosas, donde la querargirita se dispone rellenando planos y aislando agregados de otros componentes, con frecuencia de calcita y fases de cobre asociados. Incluso en algún caso particular el agregado englobado puede ser de cloruros de cobre, posiblemente atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$).

Dadas sus peculiares propiedades mecánicas, la existencia de cristales de querargirita rotos podría ser el resultado de la manipulación del material, bien durante la elaboración de la cuenta o durante la preparación de la misma para su estudio con el MEB.

Además de las fases con plata y la presencia de cobre, escaso y de carácter muy puntual, destaca la presencia de calcita. Este carbonato se presenta preferentemente en bandas donde los cristales de calcita muestran pequeño tamaño ($<2 \mu\text{m}$) con morfologías anhedrales y alta compacidad. Es de destacar, asociado a este carbonato, la presencia de cobre, no detectado como fase mineral en DRX. Ocasionalmente se ha observado una segunda generación de calcita de tamaño algo mayor ($5 \mu\text{m}$) y formas euhédricas, bien creciendo sobre la anterior o como cemento puntual en zonas con microporosidades.

Consideraciones de interés arqueológico

La plata fue uno de los metales, que junto a oro, cobre, estaño y plomo se explotaron, trabajaron y comercializaron en la zona. La intensa actividad minera en la región hasta épocas recientes no ha dejado evidencias de las posibles actividades mineras durante el I y II milenio a. C. (Bachmann, 2000). Según este autor, los útiles metálicos en la época argárica incluyen: cobre, bronce estannífero, bronce arsenical, plomo, plata y oro y según Montero *et al.* (1995) se desarrolló regionalmente una metalurgia con escasas relaciones o influencias foráneas.

Es importante destacar que, en este estudio, no se ha encontrado plomo, como sería de esperar si el material de partida para la obtención de la plata hubiera sido la galena argentífera. Según Montero *et al.* (1995) no se ha producido ningún descubrimiento arqueológico que documente el empleo de la copelación de galenas argentíferas para la obtención de la plata usada en la Edad del Bronce de la Península Ibérica. En la actualidad este punto es aún cuestión de debate entre los especialistas.

En nuestro caso, creemos que se utilizó directamente la querargirita, procediendo los restos de plata nativa y de otros minerales presentes en las muestras de procesos de removilización relacionados genéticamente con la querargirita. El área de procedencia más probable del material sería Las Herrerías.

En cuanto a la disyuntiva que se presenta centrada en si la querargirita fue uno de los productos primitivamente empleados en la fabricación de los ajueres o es debida a un proceso de alteración que tuvo lugar en el enterramiento por la acción de aguas cloruradas oxidantes sobre la plata, ambos procesos serían químicamente posibles. En este aspecto, Mc. Neil y Little (1992) han demostrado, a partir de diversos experimentos químico-físicos, la posibilidad de formación de querargirita entre valores de pH de 4 y 10 con un Eh superior a 2,2 voltios. Así mismo, Brookins (1988) resalta la importancia del Cl disuelto en el transporte de Ag bajo condiciones ácidas oxidantes.

Conclusiones

El estudio mineralógico de dos cuentas de collar procedentes de un enterramiento en el poblado argárico de Fuente Álamo (Almería) pone de manifiesto el predominio de las fases de plata, constituidas por querargirita y plata nativa subordinada. Asimismo, se detectan, en pequeñas cantidades, calcita y compuestos de cobre que incluirían atacamita.

Texturalmente, es relevante la gran complejidad observada en muestras de tan pequeño tamaño ($<5\text{mm}$), habiéndose observado que el mineral mayoritario, la querargirita, se dispone según cuatro tipos texturales principales: equigranular, inequigranular (porfídico), esponjiforme y en vénulas. Los dos primeros son el resultado de fenómenos de cristalización en condiciones sensiblemente distintas, siguiendo una pauta secuencial. El tercero afecta a agregados de composición distinta, unas veces calcíticos y otras formados por cloruro de cobre (atacamita). El cuarto tipo corta a los anteriores presentando mosaicos con los cristales de tamaño mayor. Los cristales de querargirita se presentan tanto con hábito euhédrico cúbico como con formas subeuhédricas hojosas, con tamaños muy variables que oscilan entre 5 mm y 50 mm.

La complejidad textural observada en las muestras y el hecho de presentarse la plata nativa diseminada en el interior de la querargirita es más coherente con un origen natural de la querargirita, que con una alteración de cuentas de plata en el yacimiento. En todo caso, la mayor proporción de Ag sobre Cl correspon-

de a zonas más bien externas de las cuentas, al contrario de lo que ocurriría si la querargirita se hubiera formado en el yacimiento arqueológico a partir de cuentas de plata por la acción de aguas cloruradas.

Agradecimientos

Deseamos agradecer al Instituto Arqueológico Alemán de Madrid las facilidades dadas para la realización de este trabajo. Así mismo agradecemos su valiosa ayuda a la Dra. Corina Liesau del Departamento de Arqueología de la UAM.

Referencias

- Álvarez Lobato, F. 1984. Las unidades Alpujárride y Nevado-Filábrides del sector de Águilas-Mazarrón (Cordilleras Béticas Orientales). Nota Preliminar. En: *El Borde Mediterráneo Español: Evolución del orógeno bético y geodinámica de las Depresiones neógenas*. Granada. 30-32.
- Bachmann, H.G. 2000. Acerca de la arqueometalurgia en el ámbito de Fuente Álamo. En: H. Schubart, V. Pingel y O. Arteaga (Eds.) *Fuente Álamo. Las excavaciones arqueológicas 1977-1991 en el poblado de la Edad del Bronce*. Arqueología monografías. Consejería de Cultura. Junta de Andalucía. 171-182.
- Brookins, D.G. 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag. Berlín. 176 pp.
- Calderón, L. 1910. *Los minerales de España*. Junta para la Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Madrid. Vol.1. 415 pp.
- Castro, A. 1989. *Petrografía básica*. Ediciones Paraninfo. Madrid. 135 pp.
- Egeler, C.G. y Simon, O.J. 1969. *Sur la tectonique de la Zone Bétique* (Cordillères Bétiques, Espagne), Amsterdam.
- ENADIMSA. 1986. *La minería andaluza*. Dirección general de Industria, Energía y Minas. Junta de Andalucía. 2 tomos. 645 pp.
- Fallot, P. (1948). Les Cordilleres Bétiques. *Estudios Geológicos* 4. 83-172.
- González, P. y Lull, V. 1987. La edad del Bronce en el Sudeste: El Argar. En R. Chapman, V. Lull, M. Picazo y M. E. Sanahuja (Eds.). *Proyecto Gatas, Sociedad y Economía en el Sudeste de España*. BAR Int. Series, 348. Oxford. 9-21.
- Hall, M.G. y Lloyd, G.E. 1981. The SEM examination of geological samples with a semi-conductor backscattered electron detector. *American Mineralogist*, 66, 362-368.
- Klein, C. and Hurlbut, C.S. 1997. *Manual de Mineralogía*. Ed. Reverté. Barcelona. 679 pp.
- Martínez Frías, J.; García Guinea, J.J.; López Ruíz, J.A.; López García, J. y Benito, R. 1989. Las mineralizaciones epitermales de Sierra Almagrera y de la cuenca sedimentaria de Herrerías, Cordilleras Béticas. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 12, 261-271.
- Martínez Frías. 1993. The Fe-Mn-Ag deposit of Las Herrerías (SE. Spain). 2nd. *Biennial SGA Meeting, Granada. Field Trip Guide Book*, 45-48.
- Mc. Neil, M. y Little, B. 1992. Corrosion mechanisms for copper and silver objects in near-surface environments. *Journal of the American Institute for Conservation*, 31 (3), 355-366.
- Montero, I. 1993. Bronze Age metallurgy in southeast Spain. *Antiquity*, 67, 46-57.
- Montero, I.; Rovira, S. y Gómez Ramos, P. 1995. Plata argárica. *Boletín de la Asociación Española de Amigos de la Arqueología*, 35, 97-106.
- Pozo, M., 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 (2), 131-142.
- Pingel, V., Schubart, H., Arteaga, O., Roos, A.M. y Kunst, M. 2001. Fuente Álamo. Vorbericht über die Grabung 1999 un der bronzzeitlichen Höheniedlung. *Madridider Mitteilungen*, 42, 33-81.
- Siret, E y Siret, L. 1890. *Las Primeras Edades del Metal en el Sudeste de España*. Barcelona.
- Völk, H.R. 1967. *Zur Geologie und Stratigraphie de Neogenbeckens von Vera, Südost-Spanien*. Tesis Doctoral. Universidad de Amsterdam.

Recibido: Julio 2002

Aceptado: Noviembre 2002