



digitAR

queologia
chaeology

ig
it
al

q u i t e c t u r a
c h i t e c t u r e
t e s t s

digitAR - Revista Digital de Arqueologia, Arquitectura e Artes
Digital Journal of Archaeology, Architecture and Arts

Comissão Científica | Scientific Comission

António Manuel Filipe Rocha Pimentel, CEAACP
Armando José Mariano Redentor, CEAACP
Brais X. Currás Refojos, CEAACP
Carla Alexandra Martins Pedrosa Gonçalves CEAACP
Carlos Alberto Santos Costa, CEAACP
Carlos Etchevarne, CEAACP
Cláudio Figueiredo Torres, CEAACP
Francisco José Pires Pato de Macedo, CEAACP
Gérard Chouquer, CEAACP
Helena Maria Gomes Catarino, CEAACP
Joana Filipa Fonseca Antunes, CEAACP
João Muralha Cardoso, CEAACP
João Pedro Pereira da Costa Bernardes, CEAACP
Jorge Nogueira Lobo de Alarcão e Silva, CEAACP
José Manuel Santos Encarnação, CEAACP
Juan Manuel Campos Carrasco, CEAACP
Lara Beirão Amaral Bacelar Alves, CEAACP
Mária da Conceição Lopes Aleixo Fernandes, CEAACP
Mária da Conceição Lopes, CEAACP
Mária Dalila Aguiar Rodrigues, CEAACP
Mária de Lurdes dos Anjos Craveiro, CEAACP
Mária Inês Correia de Barros Vaz Pinto, CEAACP
Mária João de Sá Viana Sampaio e Melo Valente, CEAACP
Mária José Goulão Machado, CEAACP
Miguel Reimão Lopes da Costa, CEAACP
Patrícia Delayti Telles, CEAACP
Pedro Jorge Cardoso de Carvalho, CEAACP
Raquel Maria Rosa Vilaça, CEAACP
Ricardo Jorge Costeira da Silva, CEAACP
Sandra Patrícia Antunes Ferreira da Costa Saldanha e Quadros, CEAACP
Scott Joseph Allen, CEAACP
Sergio Alexandre da Rocha Gomes, CEAACP
Susana Gómez Martínez, CEAACP
Susana Maria Soares Rodrigues Lopes, CEAACP
Virgílio António Martins Lopes, CEAACP

Conselho de Redação | Redaction Comission

Ana Margarida Arruda, (Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa)
António Faustino de Carvalho, Universidade do Algarve)
António Santos Silva, (Laboratório Nacional de Engenharia Civil)
Blanca Gomes Tubio, (Universidade de Sevilha)
Cristina Maria Barrocas Dias, (Universidade de Évora)
Isabel Prudêncio, (Universidade de Lisboa)
João Muralha Cardoso, (universidade de Coimbra)
José António Paulo Mirão, (Universidade de Évora)
Josefina Perez-Arategui, (Universidade de Zaragoza)
Lucía Bermejo Albarrán, (Centro Nacional de Investigación sobre la Evolucion Humana, Burgos)
Mária Isabel Marques Dias, (Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico)
Marius Vendrell, (Universidade de Barcelona)
Patrícia Moita, (Universidade de Évora)
Rui Jorge Silva, (Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa)
Yolanda Carrión, (Universidade de Valência)

TÍTULO	digitAR - Revista Digital de Arqueologia, Arquitectura e Artes digitAR - Digital Journal of Archaeology, Architecture and Arts	TITLE
NÚMERO	3	NUMBER
EDITORA	Imprensa da Universidade de Coimbra	PUBLISHER
LOCAL DE EDIÇÃO	Coimbra (Portugal)	PLACE OF PUBLICATION
DATA DE EDIÇÃO	Janeiro de 2016 January, 2016	DATE OF PUBLICATION
PERIODICIDADE	Anual Annual	PUBLICATION FREQUENCY
DIRECTORA	Maria da Conceição Lopes	DIRECTOR
GESTOR EDITORIAL	João Muralha Cardoso	EDITORIAL MANAGER
PAGINAÇÃO E FORMATAÇÃO	Simões & Linhares, Lda.	PAGINATION AND TYPESETTING
CAPA E DESIGN GRÁFICO	Martino Correia	COVER AND GRAPHIC DESIGN
CONTACTOS	revistadigital@gmail.com (+)351 239 851 600	CONTACT INFORMATION
PROPRIEDADE	Centro de Estudos de Arqueologia, Artes e Ciências do Património	PROPERTY
ENDEREÇO POSTAL	Centro de Estudos de Arqueologia, Artes e Ciências do Património - FACULDADE DE LETRAS DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA: Largo da Porta Férrea, 3004-530, Coimbra, Portugal	POSTAL ADDRESS
WEBSITE	http://impactum-journals.uc.pt/digital	WEBSITE
CONTEÚDOS	Arqueologia, Artes Património Archaeology Arts, Heritage	CONTENTS
ÍNDICES BIBLIOGRÁFICOS	Web of Science A&HCI (<i>em avaliação undergoing evaluation</i>)	BIBLIOGRAPHIC INDEXES
E-ISSN	2182-844X	E-ISSN
DOI	https://doi.org/10.14195/2182-844X_3	DOI

Ao citar conteúdos da presente revista, os autores deverão identificar sempre o título da revista (digitAR), data de edição, número do volume e páginas.

When citing this journal, authors should always identify the journal title (digitAR), date of publication, volume number and pages.



Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 Unported (CC BY-NC-ND 3.0) - <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>



Índice

Table of Contents

NOTA BREVE	5
María da Conceição Lopes	
CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE PIGMENTOS SOBRE ARTEFACTOS PALEOLÍTICOS DE LA ZONA DE LOS MONTES ALBANOS (ROMA, ITALIA) POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y ESPECTROSCOPIA RAMAN	7
F. Altamura, E. Catelli, D. Gazzoli, M. Mussi	
METHODOLOGICAL APPROACH AND FIRST RESULTS OF USE-WEAR TRACES ON FLINT TOOLS THROUGH CONFOCAL MICROSCOPE.	15
Claudia Santamaría Cabornero, Sergio Miguel Luengo Cortés, Marta Navazo Ruiz, Alfonso Benito-Calvo, Ignacio Martín Lerma	
TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN Y PROCEDENCIA DE SÍLEX ARQUEOLÓGICOS EN LA REGIÓN CENTRAL DEL MEDITERRÁNEO ESPAÑOL	23
C. Roldán, A. Eixea, V. Villaverde, S. Murcia, M.I. Prudêncio, M.I. Dias, R. Marques	
INTEGRAÇÃO DOS MÉTODOS DE GEORRADAR E INDUÇÃO ELETROMAGNÉTICA PARA O MAPEAMENTO DE GRUTAS: APLICAÇÃO À LAPA DO SONO - ARRÁBIDA	31
B. Caldeira, R. J. Oliveira, L. Rocha, J. F. Borges, S. Neves, R. Fernandes	
ANÁLISIS PIXE EN MUESTRAS ÓSEAS SUBFÓSILES: ENSAYO DE UN PROTOCOLO DE PREPARACIÓN	37
García-Viñas, E., Gómez Tubío, B., Ortega-Feliú, I., Bernáldez-Sánchez, E.	
ESTUDIO PRELIMINAR DE ESTACIONALIDAD UTILIZANDO DIENTES DE FAUNA MEDIANTE ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER	47
A. J. Sánchez Flores, A. Marín-Roldán, J. Yravedra, J. O. Caceres	
DATAÇÃO DIRETA E ANÁLISE DE PALEODIETAS DOS INDIVÍDUOS DA ANTA DE CABECEIRA 4.ª (MORA, ÉVORA).	53
António Faustino Carvalho, Leonor Rocha	
ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO DE CERÁMICAS METALÚRGICAS DEL III MILENIO A.N.E. DEL ASENTAMIENTO DE CABEZO JURÉ (ALOSNO, HUELVA)	63
N. Inácio, F. Nocete, J.M. Nieto, M.R. Bayona	
DECORAR OU NÃO QUANDO SURGE A QUESTÃO? AS CERÂMICAS COM DECORAÇÃO BRUNIDA DO CASTELO DE ARRAIOLOS	75
A. Osório, S. Almeida, R. Costeira da Silva, T. Vieira	

<p>CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DE UN CONJUNTO DE VIDRIOS DE LA EDAD DEL HIERRO DE LA NECRÓPOLIS DE PALOMAR DE PINTADO (TOLEDO, ESPAÑA)</p> <p>J.F. Conde, F. Agua, S. Maldonado, J. de Torres, J. Pereira M.A. Villegas, M. García-Heras</p>	<p>83</p>
<p>PROPUESTA DE ACTUACIÓN EXPERIMENTAL EN LA ZONA ARQUEOLÓGICA DE GIRIBAILE (JAÉN, ESPAÑA). LAS ÁNFORAS DEL ÁREA 11</p> <p>Alejo-Sáez, José A., Gutiérrez-Soler, Luis-María, Alejo-Armijo, María, Ortiz-Villarejo, Antonio J., Corpas-Iglesias, Francisco A.</p>	<p>93</p>
<p>ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS DE RESTOS ARQUEOLÓGICOS PROVENIENTES DE YACIMIENTOS ROMANOS DE MEDELLÍN (BADAJOZ) Y SU ENTORNO.</p> <p>M. J. Nuevo, A. Martín Sánchez, M. A. Ojeda, S. Guerra Millán</p>	<p>103</p>
<p>ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO DE DENARIOS ROMANOS DEL TESORO DE LLÍRIA (VALENCIA, ESPAÑA) MEDIANTE ESPECTROMETRÍA XRF PORTÁTIL</p> <p>Clodoaldo Roldán García, Carmen Delegido Morant, Pere Pau Ripollés Alegre</p>	<p>111</p>
<p>LA UTILIZACIÓN DEL MÁRMOL DE ESTREMOZ EN LA ESCULTURA HISPÁNICA DE LA ANTIGÜEDAD TARDÍA: LOS SARCÓFAGOS</p> <p>Sergio Vidal Álvarez, Virginia García-Entero, Anna Gutiérrez García-Moreno</p>	<p>119</p>

Nota Breve

Dos muitos percursos que a Arqueologia do presente vem alinhando aquele que encontra a Arqueometria incitou a um extraordinário impacto na produção de conhecimento sobre os objectos. O diálogo científico e metodológico que os Arqueólogos e os Arqueómetras têm construído em face dos objectos e dos factos arqueológicos que os determinam estimulou o conjunto dos saberes nele implicados e, por força das escalas de análise que permitem penetrar no infinitamente pequeno, desencadeou dinâmicas de questionamento do passado até há pouco tempo deixadas livremente à intuição. A germinação fértil que se produz neste encontro ocorre em razão do uso combinado de técnicas e aplicações das ciências exatas e naturais no estudo de vestígios arqueológicos e estrutura-se numa multiplicidade de abordagens sem possibilidades de enformar fora desta ligação. Por intermédio de objectivos consensualizados, métodos e escalas acertados, os resultados deste investimento interdisciplinar autorizam atribuir aos objectos um bilhete de identidade. Este bilhete de identidade disponibiliza aos investigadores em detalhe e pormenor os seus mais ínfimos constituintes e, pela riqueza de dados que expõe, incita-os a novos estudos e convoca-os para a projecção de novos programas de investigação. Etimologicamente, Arqueometria significa *medir o passado*. Medir e pesar o passado parece, ainda hoje, representar um elevado percentual dos trabalhos de arqueologia que usam o catálogo dos métodos e

técnicas disponibilizados pelo conjunto das disciplinas que obtêm medidas exactas dos materiais arqueológicos. Nesses trabalhos, o potencial de criatividade e inovação nos estudos sobre o passado, aparenta, às vezes, satisfazer-se com a contagem do tempo e a identificação e descrição dos materiais, rendendo-se a um relato dos componentes submetidos a detalhadas equações e fórmulas, numa manifesta exaurição dos conteúdos pertinentes que neles nos remetem enquanto objectos vivenciados no passado. É certo que o "equipamento genético" de cada um dos objectos desencadeia o momento fundador do questionamento. Todavia, a possibilidade que a Arqueometria propõe à Arqueologia de criar um novo estatuto aos objectos arqueológicos anula-se se o campo de acção não for o plural do objecto. O de que os objectos não existem sem indivíduos e que "o Homem sem objectos é uma ausência por falata de situação" citando Jorge de Alarcão. O XI Congresso Ibérico de Arqueometria que se celebrou na Universidade de Évora, em outubro de 2015, assumiu a contradição entre as múltiplas possibilidades de inovação e acréscimo de conhecimento sobre o passado que se abrem na vinculada colaboração entre investigadores de campo (arqueólogos) e investigadores de laboratório (físicos, químicos, geólogos, biólogos) e alguma tendência para se aprazer em medir e pesar o passado enfrentou-a com propostas arrojadas. Entre Ibéricos e os outros das várias geografias que se disponibilizaram ao

debate, o diálogo foi intenso e algumas propostas invocaram a ousadia dos temas. Neste volume da DigiTar se trazem a público algumas das participações nesse debate em diálogo contínuo e fixado na busca dos procedimentos técnicos, tecnológicos e teóricos que assegurem atribuir aos objectos o papel das páginas dos livros que nos conduzem ao encontro das sociedades

do passado e, de caminho, também, ao dos objectos que elas vivenciaram, identificados pelos seus componentes.

Medir e pesar o passado invocando o desígnio de tomar o peso ao passado.

Maria da Conceição Lopes
CEAACP Coordenadora

CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE PIGMENTOS SOBRE ARTEFACTOS PALEOLÍTICOS DE LA ZONA DE LOS MONTES ALBANOS (ROMA, ITALIA) POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

SURFACE CHARACTERIZATION OF PIGMENTS ON PALEOLITHIC ARTIFACTS FROM LOS MONTES ALBANOS (ROME, ITALY) BY OPTICAL MICROSCOPY AND RAMAN SPECTROSCOPY

F. Altamura*

Dipartimento di Scienze dell'Antichità,
Università di Roma Sapienza

E. Catelli**

Instituto Internacional de Investigaciones
Prehistóricas de Cantabria (IIIPC),
Universidad de Cantabria

D. Gazzoli***

Dipartimento di Chimica,
Università di Roma Sapienza

M. Mussi****

Dipartimento di Scienze dell'Antichità,
Università di Roma Sapienza

RESUMEN

Se presentan los resultados preliminares de la caracterización de pigmentaciones rojas sobre artefactos paleolíticos de la zona sur de Montes Albanos (Roma, Italia). El conjunto de materiales está formado por tres cantos rodados decorados y una lámina cortical de sílex tipológicamente atribuibles al Paleolítico Superior (Epigravetiense final, 14.000-12.000 cal BP). Los hallazgos se observaron con microscopio óptico Nikon SMZ 1000/800 con magnificaciones de 1x a 6.3x. En dos cantos, uno decorado con grabados paralelos, se detectaron residuos de ocre en asociación a huellas de uso. En un tercer canto rodado se observaron manchas de colorante rojo organizadas formando motivos geométricos. Por último, pigmentaciones rojizas se localizaron en la cara dorsal cortical de una lámina de sílex. Para caracterizar químicamente el agente colorante detectado macro-microscópicamente, se utilizó la espectroscopia Raman, una técnica que permitió el estudio de la naturaleza de los residuos y la detección de materiales orgánicos adicionales cuya presencia debe ser relacionada a contaminaciones post-deposicionales producidas por la manipulación o/y exposición en superficie de los artefactos.

Palabras claves: Raman, ocre, Paleolítico, artefactos líticos.

*flavio.altamura@uniroma1.it

**eliana.catelli@alumnos.unican.es

ABSTRACT

Preliminary results of the characterization of red pigmentations on paleolithic artefacts from the southern area of Montes Albanos (Rome, Italy) are presented. The set of materials consists of three decorated rounded pebblestones and a cortical flint blade typologically attributable to the Upper Paleolithic (Final Epigravetense, 14,000-12,000 cal BP). The findings were observed with optical microscope Nikon SMZ 1000/800 with magnifications of 1x to 6.3x. In two pebblestones, one decorated with parallel engravings, residues of ochre were detected in association with traces of use. In the third one, stained red dye was observed to form geometric patterns. Finally, reddish pigmentations were located on the cortical dorsal surface of a flint blade. To characterize chemically the coloring agent detected, macro-microscopically, Raman spectroscopy was used, a technique that allowed the study of the nature of the residues and the detection of additional organic materials whose presence must be related to post-depositional contaminations produced by the manipulation or/and surface exposure of artifacts.

Keywords: Raman, ochre, Paleolithic, lithic materials.

***delia.gazzoli@uniroma1.it

****margherita.mussi@uniroma1.it

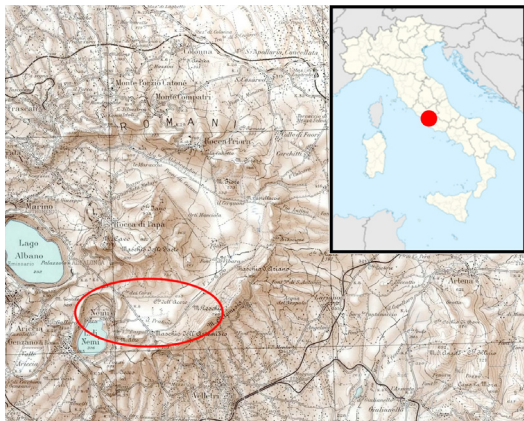


Fig. 1- Macizo de los Montes Albanos (Roma, Italia). Cartografía física de las zonas de los hallazgos (Instituto geográfico Militare de Italia) y localización específica de los Colli Albani respecto a la península italiana.



Fig. 2- Localización geográfica de los hallazgos.

INTRODUCCIÓN

A partir de la época Paleolítica, *Homo sapiens* utilizó pigmentos minerales naturales para actividades artísticas-rituales y funcional-cotidianas. Los estudios arqueológicos y arqueométricos junto a trabajos experimentales han demostrado que los óxidos e óxi-hidróxidos de hierro como hematita y goethita fueron empleados como pigmentos y además para realizar compuestos adhesivos, desecantes, abrasivos, medicinales y también para preservar los alimentos y proteger la piel humana del sol (Beyries, Walter 1996; Lombard 2006; Salomon 2009; Hodgskiss 2010; Rifkin 2012; Rifkin *et al.* 2015). Debido a esta versatilidad, el uso de los colorantes naturales tuvo una posición no marginal en el proceso de aparición de los Comportamientos Humanos Modernos. El objetivo principal de este trabajo es presentar el estudio de cuatro artefactos, tipológicamente atribuibles al Paleolítico Superior, con residuos rojizos superficiales examinados con métodos de análisis microscópico y químicos, no destructivos, para mejor comprender que colorantes naturales fueron utilizados y cómo fueron explotados por los cazadores-recolectores durante el Pleistoceno Final en la Península itálica.

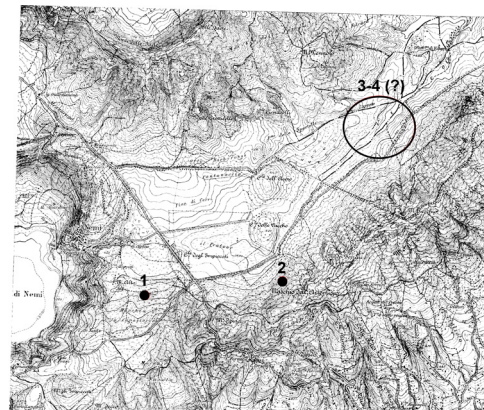


Fig. 3- Localización topográfica de los artefactos 1-4. (Instituto geográfico Militare de Italia, hoja 150IISO).

MATERIALES Y METODOS

Los cuatro artefactos examinados provienen de prospecciones de superficie del territorio de los Montes Albanos, una zona volcánica montañosa a unos pocos kilómetros al sudeste de Roma, Italia. Los objetos líticos han sido recuperados cerca de un valle (Cadena de Artemisio/ Llanura Pratoní del Vivaro), en la parte sur del macizo en la antigüedad ocupada por un lago. Los primeros dos artefactos fueron encontrados durante investigaciones

arqueológicas entre 2007 y 2012 en los territorios que rodean el valle (Altamura, Mussi 2014; fig. 3, 1-2). En cambio, los otros dos objetos fueron descubiertos por aficionados de la arqueología, probablemente en la parte centro-oriental del mismo valle (fig. 3, 3-4), en los años 1970 y 1980 del siglo XX (Altamura, Rolfo 2015).

Los hallazgos, posiblemente visibles en superficie por la erosión que afectó a los paleosuelos que formaban parte del sustrato y que cubrían los residuos volcánicos del Pleistoceno Medio (Giordano *et al.* 2010). El conjunto de materiales, así como otros artefactos de la misma zona (Altamura, Rolfo 2015), se deben a grupos humanos que frecuentaron estos territorios entre 12.000 y 10.000 cal BP (Epigravetiense final). Las materias primas utilizadas, sílex y marga, no se detectan en las formaciones geológicas locales; de hecho, resultan disponibles en las llanuras alrededor de los Montes Albanos, a varias decenas de kilómetros de distancia del lugar de los hallazgos. En concreto, se analizaron los siguientes artefactos líticos:

- 1 - Retocador-percutor con pigmentaciones rojas superficiales y líneas grabadas en tres lados (98x28x21 mm; fig. 4, 1). El artefacto de marga, con morfología alargada y sección cuadrada redondeada, fue utilizado para percutir y retocar piezas de sílex y de materia orgánica. Residuos de ocre, detectados por el análisis microscópico, se observan en la porción distal del objeto en asociación a las huellas de uso y algunos grabados antrópicos;
- 2 - Retocador-percutor de sílex (58x36x32 mm; fig. 4, 2), con la superficie casi totalmente cortical, revela manchas de ocre entre rojo más oscuro y anaranjado. Las manchas cubren irregularmente la mitad de la superficie natural cortical del artefacto;
- 3 - Lámina retocada de sílex con la cara dorsal totalmente cortical (58x28x10 mm; fig. 5, 3). Una mancha

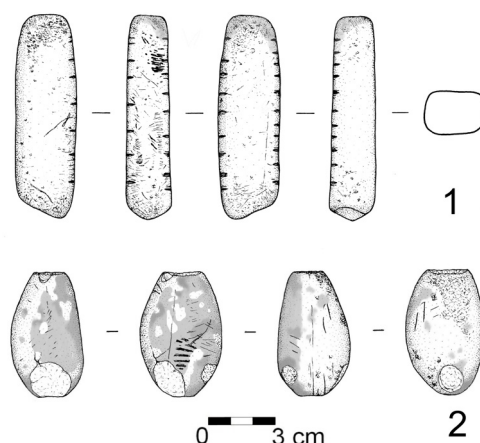


Fig. 4- Dibujo técnico de los artefactos 1-2 (Noemi Tomei). Las evidencias en gris indican el ocre.

de ocre cubre aproximadamente 1 cm² de la porción medio-proximal del cortex;

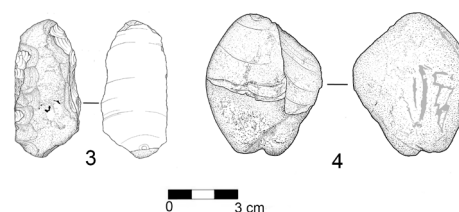


Fig.5- Dibujo técnico de los artefactos 3-4 (Flavio Altamura). Las evidencias en negro (3) y en gris (4) indican el ocre.

- 4 - Núcleo de sílex con trazos geométricos pintados en superficie. El objeto (50x60x35 mm; fig. 5, 4) presenta en una cara dos negativos de lascas. En cambio, en la otra cara una representación gráfica que se compone de líneas y puntos obtenidas con la aplicación de un agente colorante rojo. En el medio de esta, aparecen signos en forma de rombo. Residuos del mismo pigmento se detectan en la parte frontal del núcleo.

Todos los artefactos se observaron con microscopio binocular 200M estereoscópico, modelo Nikon SMZ

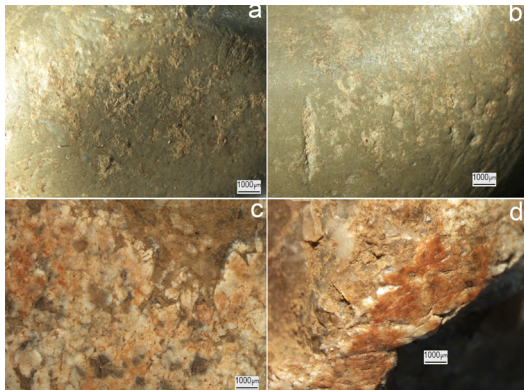


Fig.6- Imágenes con microscopio óptico de los residuos de ocre sobre el artefacto 1(a-b) y 2(c-d).

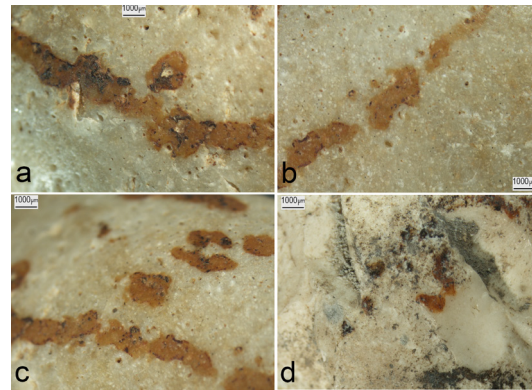


Fig. 7- Imágenes con microscopio óptico de los residuos de ocre sobre el artefacto 4(a-c) y 3(d).

1000/800 con objetivos de 1x a 6.3x con diferentes gradaciones de luz. Para caracterizar químicamente los residuos de pigmento, se recurrió a la espectroscopia Raman, una técnica no invasiva y no destructiva. Los análisis se efectuaron con un espectrómetro inVía Renishaw micro-Raman equipado con un detector de bordes y CCD filtros de aire refrigerado, línea de emisión 480,8 nm de un láser de iones Ar⁺ utilizando un microscopio Leica DMIL con objetivos de 5x y 20x. Para calibrar los espectros se recurrió a la línea de 520.5 cm⁻¹ de Si.

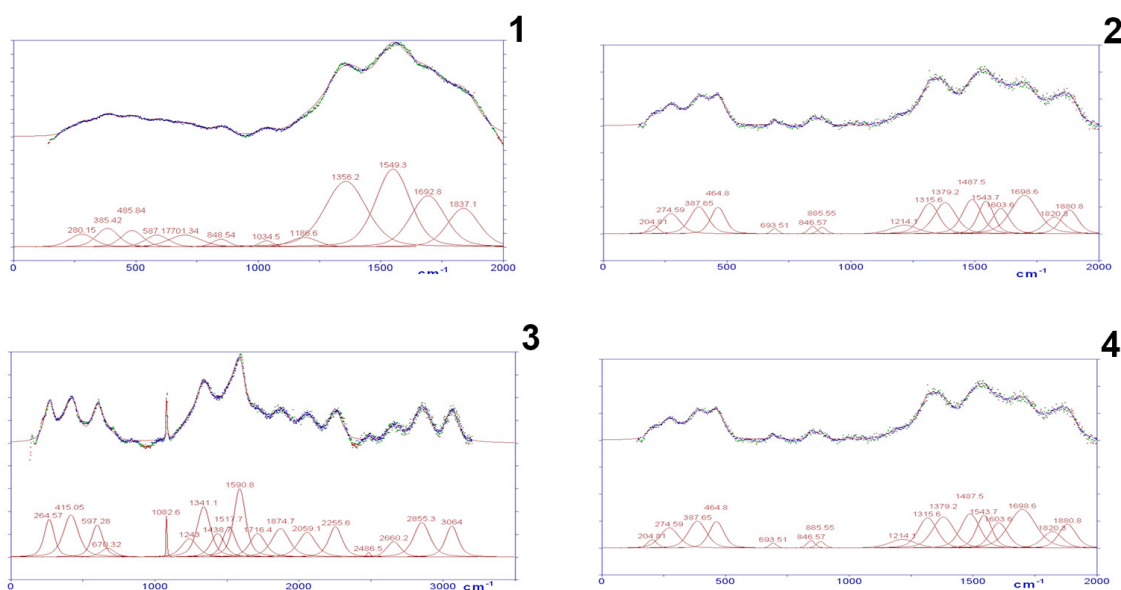
RESULTADOS

Observación microscópica

El retocador-percutor (1) muestra residuos de polvo rojo-amarillento en superficie. Los residuos cubren algunas huellas de uso detectadas microscópicamente y, en cualquier caso, también líneas paralelas grabadas (fig. 6, a-b). Este dato comprueba que la aplicación del colorante fue la última intervención antrópica sobre el artefacto. Además, los extremos del canto de forma alargada, revelan huellas de abrasión y frotado (pulimento). Probablemente la presencia del pigmento es una consecuencia del procesamiento de materias colorantes, en seco o mezcladas con otras sustancias líquidas. Con respecto al objeto 2, la mitad de la superficie lítica está cubierta con manchas de intensidad cromática variable

entre rojo y naranja. El área pigmentada presenta ambos límites laterales definidos con tratos rectos y convexos aunque no parece sugerir una representación figurativa definida. El análisis microscópico evidencia que el pigmento fue aplicado cuando el canto todavía tenía la superficie cortical. De hecho, la lectura de los negativos de lascados y de las huellas de uso evidencia una total ausencia de ocre en estas partes. Por lo tanto, es lógico afirmar que el pigmento fue aplicado en un momento anterior a la utilización del soporte. La extracción de las lascas y el uso como retocador-percutor han causado la eliminación parcial del colorante (fig. 6, c-d).

Con respecto a los análisis de los dos objetos 3 y 4, confirman que no hay relaciones específicas entre la aplicación del ocre y el efectivo uso de los artefactos. De hecho, la observación microscópica de las superficies no permite una plena comprensión de las secuencias operativas y de los gestos ocurridos entre la coloración y el uso. Por lo que concierne el núcleo de sílex, el análisis microscópico demuestra que el agente colorante fue aplicado realizando una representación gráfica organizada por formas geométricas. No se descarta la hipótesis del empleo de un cualquier instrumento de precisión para la distribución del ocre sobre el núcleo (fig. 7, a-c). Manchas rojizas se localizan en la



porción de la superficie afectada por los negativos de lascado. Este dato apoya la hipótesis de que el bloque puede haber entrado en contacto con el ocre en un momento posterior a su utilización como núcleo. Por último, en la lámina retocada (3), la presencia de residuos rojos de dimensiones milimétricas irregularmente distribuida en aproximadamente 1 cm² de la superficie cortical (fig. 7, d), apoya a la teoría de un contacto accidental entre el objeto y el pigmento.

Espectroscopia Raman

Los principales resultados identifican la presencia de óxidos y óxi-hidróxidos de hierro, minerales como carbonatos y silicatos y residuos carbonosos. Los espectros, debido a la fuerte contribución de fluorescencia, resultan demasiado complejos y de difícil interpretación (fig. 8). Las bandas de los compuestos a base de hierro se pueden reconocer en la región entre 150-800 cm⁻¹. Los espectros, procesados por el *curve fitting*, revelan componentes similares en todos los artefactos. Las bandas posicionadas a 220, 280, 375, 490, 581 y 673 cm⁻¹ son atribuibles a goethita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃), y probablemente lepidocrocita (γ -FeOOH). En todos los objetos se pueden

detectar, con diferente intensidad, cuarzo (~470 cm⁻¹), silicatos (bandas de ~1100 a 1300 cm⁻¹) y, por la lámina de sílex (3), cristales de calcita (~1082 cm⁻¹). También hay aportes debidos a sustancias carbonosas (~1350 y 1580 cm⁻¹) y una serie de bandas ampliadas (> 1700 cm⁻¹) atribuibles a sustancias orgánicas no específicamente identificables.

CONCLUSIONES

La metodología de investigación desarrollada en este trabajo, todavía poco empleada en las ciencias prehistóricas italianas, ha sido fundamental para la obtención de nuevos conocimientos por el uso de los colorantes naturales durante el Paleolítico Superior en la Península italiana. Hoy en día, estudios de caracterización de ocre arqueológicos se limitan al norte de Italia (Gialanella *et al.* 2011; Cavallo *et al.*, 2015). Este trabajo confirma que las comunidades prehistóricas del Lazio antiguo tenían conocimientos de las propiedades y de los procedimientos para el procesamiento de los pigmentos naturales obtenidos a partir de la explotación de minerales, óxidos y óxi-hidróxidos de hierro. La presencia del ocre en el registro del Paleolítico Superior de la región de Lazio está, de hecho,

comprobada con muestras arqueológicas de minerales colorantes de otros contextos epigravetienses (Radmilli 1974; Ucelli Gnesutta 2007) que todavía están en espera de un estudio arqueométrico. El análisis microscópico de los artefactos paleolíticos de los Montes Albanos, en parte ha permitido la comprensión de algunas fases del procesamiento del ocre y de la aplicación del pigmento. Además, ha sido posible determinar la relación cronológica entre la coloración de los objetos y el uso de los soportes. El estudio desarrollado ha proporcionado informaciones fundamentales para la determinación de la realización intencional de las decoraciones figurativas sobre el objeto 4 y, probablemente, sobre el 2. A la luz de estos datos, los últimos artefactos pueden definirse como productos de arte mueble. Esta definición implica una connotación simbólica y artística que evoca algunos objetos del Tardiglacial europeo (Thevenin 1983). En cuanto a los objetos 1 y 3, la observación con microscopio óptico de los residuos de ocre superficiales no ha permitido definir alguna representación gráfica: la coloración de los artefactos puede ser el resultado de un contacto accidental durante el procesamiento de los minerales colorantes. Además, el retocador-percutor (1) revela residuos de ocre en asociación a huellas de uso debidas a operaciones de abrasión y frotamiento. La espectroscopia Raman ha sido eficaz para la determinación química de la naturaleza de los compuestos colorantes (cfr. Smith, Clark 2004; Bellot-Gurlet *et al.* 2009). Estos datos comprueban que los cazadores-recolectores que ocupaban el macizo de los Montes Albanos conocían las características de los óxidos y óxi-hidróxido de hierro como hematita, goethita y lepidocrocita para la realización de compuestos colorantes. Los otros elementos detectados con la espectroscopia Raman, cuarzo, silicatos y calcita son atribuibles a las materias líticas de los artefactos. En cuanto a las materias orgánicas y los compuestos carbonosos, los análisis espectroscópicos no permiten aclarar si estas sustancias pueden ser parte de los agentes colorantes o si vienen de

contaminaciones postdeposicionales. Una explicación probable a la presencia de residuos orgánicos y carbonosos puede ser la existencia de incendios de origen antrópico y natural, algo común en ambientes mediterráneos. Además, pueden ser contribuciones de las actividades de producción de carbón en tiempos históricos practicadas en la misma zona de los hallazgos. Por tanto, este estudio puede proporcionar una comparación útil para el estudio de otros artefactos encontrados en superficie permitiendo una adecuada evaluación de los datos obtenidos y de la metodología adoptada en relación a las modalidades de recuperación de los materiales.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer a la Dr. Micaela Angle de la *Soprintendenza Archeologia del Lazio e dell'Etruria Meridionale* su disponibilidad y apoyo durante esta investigación. Queremos expresar también nuestra gratitud a la Dr. Noemi Tomei para la realización del dibujo en la figura 4.

BIBLIOGRAFIA

- Altamura, F. & M. Mussi, 2014. "Arte mobiliare paleolitica dalla Catena del Tuscolano-Artemisio", *Lazio e Sabina* 10, *Atti del Convegno Decimo Incontro di Studi sul Lazio e la Sabina*, Roma 4-6 giugno 2013, Roma, 119-125.
- Altamura, F. & M.F. Rolfo, s/d. "Il Paleolitico superiore nei Colli Albani: stato della ricerca", *Bollettino della Unione Storia ed Arte*, 9, 39-160.
- Bellot-Gurlet, L., D. Neff, S. Réguer, J. Monnier, M. Saheb & P. Dillmann, 2009. "Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media", *Journal of Nano Research*, 8, 147-156.
- Beyries, S. & P. Walter, 1996. "Racloirs et colorants à Combe-Grenal: le problème de la retouche Quina", *Quaternaria Nova*, 6, 167-185.
- Cavallo, G., F. Fontana, F. Gonzato, A. Guerreschi, M.P. Riccardi, G. Sardelli & R. Zorzini, 2015. "Sourcing and processing of ochre during the late upper Palaeolithic at Tagliente rock-shelter (NE Italy) based on conventional X-ray powder diffraction analysis", *Archaeological and Anthropological Sciences*, doi:10.1007/s12520-015-0299-3.
- Gialanella, S., R. Belli, G. Dalmeri, I. Lonardelli, M. Mattarelli, M. Montagna, L. Toniutti, 2011. "Artificial or natural origin of hematite-based red pigments in archaeological contexts: the case of Riparo Dalmeri (Trento, Italy)",

- Archaeometry*, 53, N.º 5, 950-962.
- Giordano, G., M.Mattei & R.Funiciello, 2010. "Geological Map of the Colli Albani Volcano", *The Geological Society*, London. Special Publication of IAVCEI, N.º 3, insert.
- Hodgskiss, T. 2010. "Identifying grinding, scoring and rubbing use-wear on experimental ochre pieces", *Journal of Archaeological Science*, 37, 3344-3358.
- Lombard, M. 2006. "Direct evidence for the use of ochre in the hafting technology of Middle Stone Age tools from Sibudu Cave", *Southern African Humanities*, 18 (1), 57-67.
- Radmilli, A.M. 1974. *Gli scavi nella Grotta Polesini a Ponte Lucano di Tivoli e la più antica arte nel Lazio*, Firenze, s/e.
- Rifkin, R.F. 2012. "Processing ochre in the Middle Stone Age: Testing the inference of prehistoric behaviors from actualistically derived experimental data", *Journal of Anthropological Archaeology*, 31 (2), 174-195.
- Rifkin, R.F., F.d'Errico, L.Dayet-Boulliot & B.Summers, 2015. "Assessing the photoprotective effects of red ochre on human skin by in vitro laboratory experiments", *South African Journal of Science*, 11, N.º 3-4, 1-8.
- Salomon, H. 2009. *Les matières colorants au début du Paléolithique supérieur: sources transformations et fonctions*, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, Bordeaux.
- Smith G.D., & R.J.H. Clark, 2004. "Raman microscopy in archaeological science" *Journal of Archaeological Science*, 31, 1137-1160.
- Thévenin, A. 1983. "Les galets gravés et peints de l'abri de Rochedane (Doubs) et le problème de l'art azilien", *Gallia préhistoire*, 26-1, 139-188.
- Ucelli Gnesutta, P. 2007. "Figurazioni, simboli, segni, nell'arte mobiliare epigravettiana della Grotta delle Settecannelle. Ischia di Castro – Viterbo", *Rock art in the frame of the cultural heritage of humankind* (Proceedings of XXII Valcamonica Symposium 2007, Darfo Boario Terme, 18th-24th May 2007), Capo di Ponte, 193-206.

METHODOLOGICAL APPROACH AND FIRST RESULTS OF USE-WEAR TRACES ON FLINT TOOLS THROUGH CONFOCAL MICROSCOPE.

Claudia Santamaría Cabornero,

Sergio Miguel Luengo Cortés,

Marta Navazo Ruiz

Department of History, Geography and Communication, Burgos University, Burgos, Spain.

Alfonso Benito-Calvo,

Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana (CENIEH), Paseo Sierra de Atapuerca 3, 09002, Burgos, Spain

Ignacio Martín Lerma

Department of Prehistory, University of Murcia, Murcia, Spain

RESUMEN

En este trabajo se analiza el potencial del microscopio confocal de barrido laser (LSCM) para el análisis traceológico de materiales líticos. Esta clase de estudios tratan de identificar las marcas de uso en las herramientas líticas con el fin de conocer las diferentes actividades llevadas a cabo por grupos humanos durante la Prehistoria. Así pues planteamos el análisis microscópico mediante microscopio confocal como un avance en la cuantificación de marcas o patrones de superficie, consiguiendo resultados favorables para el análisis traceológico, y por extensión para la Arqueología prehistórica.

Palabras clave: microscopio confocal, huellas de uso, tecnología lítica.

ABSTRACT

This work aims to analyze the Laser Scanning Confocal Microscope (LSCM) potential for use-wear analysis in lithic industry. This kind of studies seeks to identify use marks in stone tools in order to meet the various activities carried out by human groups during prehistoric times. Therefore we propose microscopic analysis by confocal microscope as progress in quantifying marks or surface patterns, achieving favorable results for use-wear analysis, and Archaeology in general.

Key words: Laser Scanning Confocal Microscopy, use wear analysis, lithic technology

1. Introducción

En este trabajo buscamos aplicar una relativamente novedosa metodología en el ámbito de la arqueología para comprobar sus utilidades potenciales en esta disciplina. Para ello, se ha realizado un inicial estudio traceológico, en un primer momento de un conjunto lítico experimental, y posteriormente de una pequeña parte del conjunto lítico musteriense recuperado en el yacimiento de Prado Vargas (Burgos, España). El análisis de las huellas de uso o traceología es una disciplina que implica el estudio sobre las marcas creadas en la industria tras su aplicación sobre distintos materiales (Martín Lerma, 2008). La funcionalidad y uso de las herramientas en un yacimiento ha sido siempre uno de los paradigmas en los estudios arqueológicos y el estudio sobre las huellas de uso de los instrumentos utilizados por grupos humanos pasados nos ofrece valiosa información, permitiendo establecer una relación casi directa con la herramienta y su uso real. Esta disciplina busca responder a cómo, para qué y sobre qué se usan las herramientas (Vicente Santos, 2010). En este trabajo nos hemos enfocado en este último punto. En los últimos años han comenzado a realizarse estudios traceológicos mediante el uso de nuevas tecnologías en estos ámbitos capaces de cuantificar información. Incluye una gran variedad de microscopios y si bien aún queda mucho campo por descubrir, se están poniendo en práctica varios estudios científicos que buscan determinar cuál es la mejor metodología en relación a la microscopía, avanzando especialmente en los métodos cuantitativos que nos permiten objetivar más en la identificación de la actividad realizada (Stemp *et al.*, 2013). En nuestro caso, buscamos comprobar la aptitud del microscopio confocal para este tipo de trabajos, cuyo acceso nos ha facilitado el Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana (CENIEH), en Burgos. Estableceremos unas ventajas y unos inconvenientes con lo preexistente. Para este estudio hemos empleado las herramientas básicas del

microscopio confocal, consistiendo más en una exploración de todas sus capacidades potenciales para la Arqueología, que un estudio en profundidad del mismo. Prado Vargas es un yacimiento en cueva incluido en el complejo kárstico de Ojo Guareña. Se ubica cerca de la localidad de Cornejo (Burgos), en la vertiente sur de la Cordillera Cantábrica de la Península Ibérica. Cuenta con indicios de haber sido ocupada tanto por humanos como por animales (Navazo Ruiz *et al.*, 2005). Su cronología se corresponde con más de 46.000 años (Navazo Ruiz & Díez Fernández-Lomana, 2008). Contiene principalmente sílex cretácico autóctono, de las inmediaciones de la cueva. El conjunto lítico se encuentra en buen estado de conservación y no parece haber rodamiento, aunque la presencia de pátina es común. La mayor parte del material recuperado está representado por lascas, presentando también algún conjunto de retocados y núcleos y algunas bases naturales de las que sólo dos han sido usadas (Navazo Ruiz & Díez Fernández-Lomana, 2008). Encontramos, por tanto, tres pasos de la cadena operativa en el interior de la cueva: talla de las herramientas, uso y posterior abandono. El uso de las herramientas se relaciona con los restos óseos con marcas de corte encontrados, cuyas partes más aprovechables parece ser ya has sido primeramente seleccionados en el exterior (Navazo Ruiz *et al.*, 2005).

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Muestra arqueológica

Con el objetivo de aplicar el microscopio confocal para la identificación de huellas de uso se ha seguido el siguiente protocolo: se ha realizado una selección de piezas arqueológicas del yacimiento de Prado Vargas basándonos en la calidad del material, pues cuanto más fino sea el grano, más probabilidades tiene de presentar desgaste por uso, especialmente el pulimento (González Urquijo & Ibáñez Estévez, 1994). La materia más representativa de las herramientas líticas del yacimiento y óptima para este estudio



Figura 1- colección arqueológica estudiada, 9 piezas de sílex procedentes del nivel 4 de Prado Vargas.

es el sílex de formación cretácica, conjunto del que hemos seleccionado 8 lascas y una raedera, todas provenientes del nivel 4. El protocolo que hemos seguido para realizar la identificación ha sido, en el caso de las piezas arqueológicas, tras el análisis tecnológico un proceso de limpieza en cubeta ultrasónica en agua templada desionizada y detergente, acción que ha resultado continuada cada vez que se contaminaba la muestra al posicionarse correctamente sobre el microscopio. Posteriormente se ha llevado a cabo una rápida observación en la lupa binocular para establecer las zonas potenciales de desgaste y tras esto, un estudio más detallado de las mismas en el microscopio confocal. Se han definido las características más relevantes que presentan las piezas estudiadas. En un primer momento se describieron los rasgos tecnológicos de cada pieza: breve descripción con sus características particulares, material y dimensiones. Posteriormente se establecieron las principales zonas morfopotenciales, es decir las partes de una pieza más potencialmente susceptibles a ser utilizadas en diferentes actividades en función de su estructura (Airvaux, 1987; 1994; Carbonell, 1987; Carbonell *et al.* 1992), por dónde se extenderían las huellas de uso si las hubiera, tratando de discriminar cada particularidad, para establecer una relación con la materia sobre la que se ha trabajado. El conjunto lítico ha resultado ser bastante homogéneo y de buena calidad. Son, en su gran mayoría, lascas sin retoque (BP), a

excepción de un retocado (ver imagen nº 1). No se aprecia presencia de córtex en ninguna pieza y todas ellas presentan talón plataforma y un tamaño medio de 26x20x8.

2.2. Muestra experimental

Tras el análisis tecnológico se escogió un conjunto de la misma materia prima con la que se fabricaron las herramientas arqueológicas de Prado Vargas (Vallejo

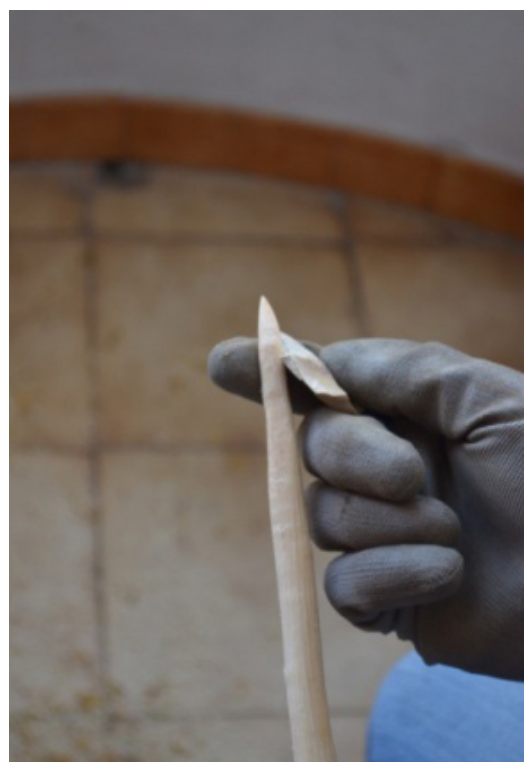


Figura 2- Afilado de vara de roble con lasca sin retoque experimental



Figura 3- Raspado de piel con raedera experimental

et al, 2015). En total se reprodujeron un conjunto de 13 piezas experimentales.

Las piezas experimentales fueron manufacturadas acorde a las piezas arqueológicas recuperadas del yacimiento, buscando que compartieran la mayor similitud posible con las muestras arqueológicas, y en sílex autóctono. Posteriormente se seleccionó la muestra más representativa de la colección y se tomó un registro de los filos y zonas potenciales previo uso mediante el microscopio confocal para conocer la disposición de la superficie sin modificar por el uso.

A continuación se utilizaron las piezas sobre las materias más vinculadas al modo de vida económico cazador-recolector de los grupos neandertales del Paleolítico Medio: procesamiento de materias orgánicas animales como carne y pieles, así como materias orgánicas vegetales arbóreas. Las actividades de procesamiento fueron descortezar, serrar y afilar una vara de madera (ver imagen nº 2) y cortar carne, piel, y raspado de pieles por ambos lados (ver imagen nº3). Mediante dichos trabajos se tuvieron en cuenta movimientos tanto unidireccionales como bidireccionales, así como acciones continuas o discontinuas durante las utilizaciones de los útiles. El Programa Experimental se llevó a cabo atendiendo a un protocolo que contemplara múltiples variables

en juego: tiempo, materia prima, materia trabajada, actividad, tipo de filo o retoque y ángulo del filo. El resto de procedimiento metodológico e instrumental para limpieza y análisis microscópico fue idéntico al llevado a cabo con los ejemplares arqueológicos.

2.3. Microscopio confocal

Para los análisis se tuvieron en cuenta cuatro variables dependientes: estrías, pulimento, desconchados y embotamiento del filo, otorgándole mayor valor diagnóstico a las dos primeras.

El microscopio empleado es un LEXT 3100 OLS, microscopio confocal de barrido láser (LSCM), una técnica no destructiva que permite su aplicación sobre gran variedad de materiales sin preparación previa (Macdonald, 2014). En los últimos años ha aumentado su uso en aplicaciones arqueológicas (Stemp & Chung; 2011; Stemp *et al.* 2013; Ibáñez *et al.* 2014; Reinosa *et al.* 2015). Es un microscopio óptico, con el mismo o similar rango de aumentos en las lentes que estos microscopios, entre 2,5X y 200X. Sin embargo su diferencia más notoria frente a los microscopios ópticos convencionales es que solo recepta luz proveniente de un punto concreto de la muestra, el plano focal (Evans & Donahue, 2008). El principio básico del microscopio confocal es que emplea una gran potencia de luz mediante barrido. Es aplicada a través un sistema láser enfocada sobre una parte muy concreta en el objeto de estudio desde un plano focal discontinuo (Evans & Donahue, 2008). Este microscopio registra las imágenes a través de la posición de la luz mediante un pinhole (Stemp *et al.*, 2013), proporcionando información sobre la altura de las diferentes superficies que posteriormente se unen generando una imagen. Todos los registros de imágenes obtenidos, tanto en 2D como en 3D, van acompañados de medidas o escalas a micrómetros para facilitar la medición de determinadas zonas o variables del sector de la pieza registrado. Por otra parte las imágenes en 3D están incluidas dentro de un cuadrante que engloba

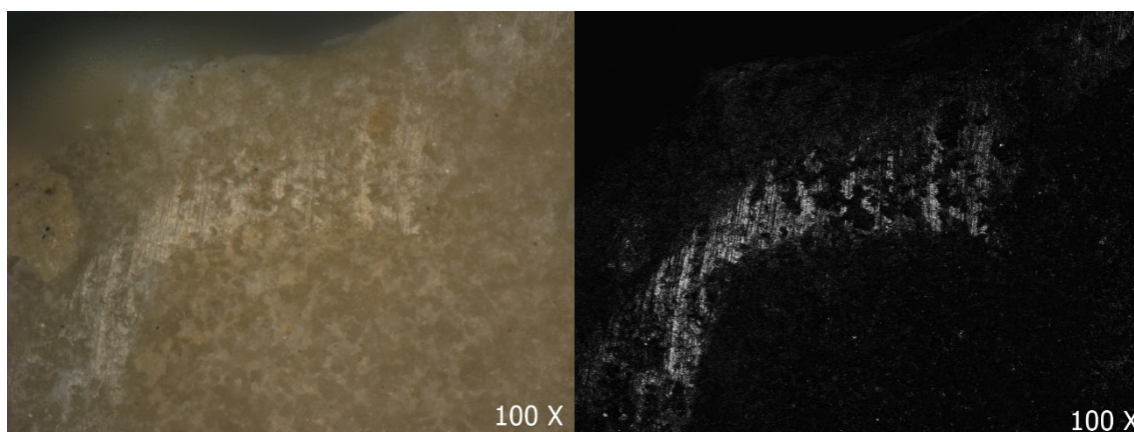


Figura 4- estrías y pulimento de materia dura en imagen 2D (izquierda) y en opción intensidad (derecha).

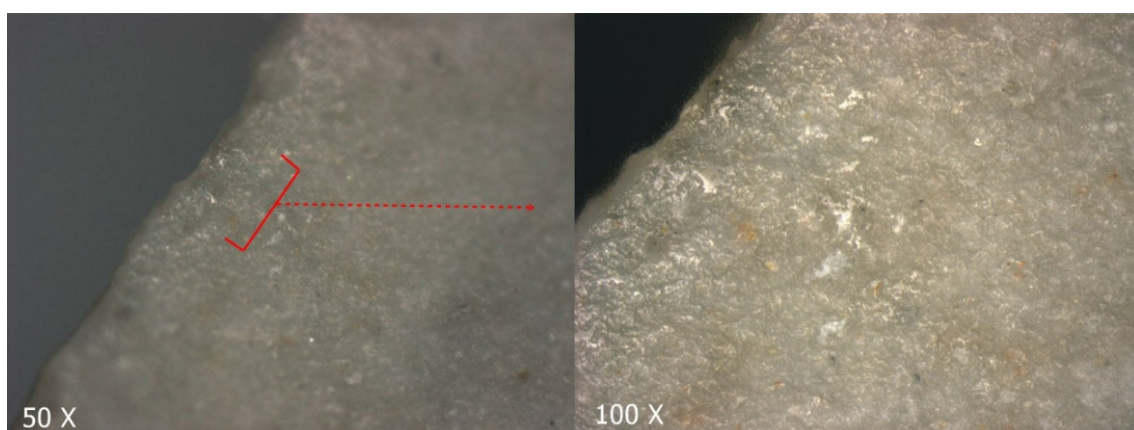


Figura 5- detalle en 3D de pulimento a diferentes aumentos, manteniendo la resolución

todo el sector, con determinadas medidas en horizontal -X-, en vertical -Y-, y en altura -Z- a escala en función del aumento. A través de las imágenes registradas se pueden elaborar perfiles topográficos tanto en horizontal como en vertical (ver imagen nº 6), acompañados además de medidas de longitud y altura a escala según el aumento. Permite medir la distancia entre dos puntos concretos, así como calcular las dimensiones de un área determinada, efectuar análisis geométricos, de partículas, de volumen y de rugosidad

entre otros, este último muy útil para medir los patrones topográficos de la superficie analizada, obteniendo datos sobre altura máxima, profundidad máxima, altitud media, etc. Por lo tanto el análisis de superficie tridimensional que proporciona el microscopio confocal sería ideal para la documentación de marcas de uso, proporcionando una resolución superior que otros sistemas para cuantificar, como el microscopio de foco variable (VFM), o el microscopio de fuerza atómica (AFM) (Stemp. 2014). A través de él se ha comprobado la posibilidad

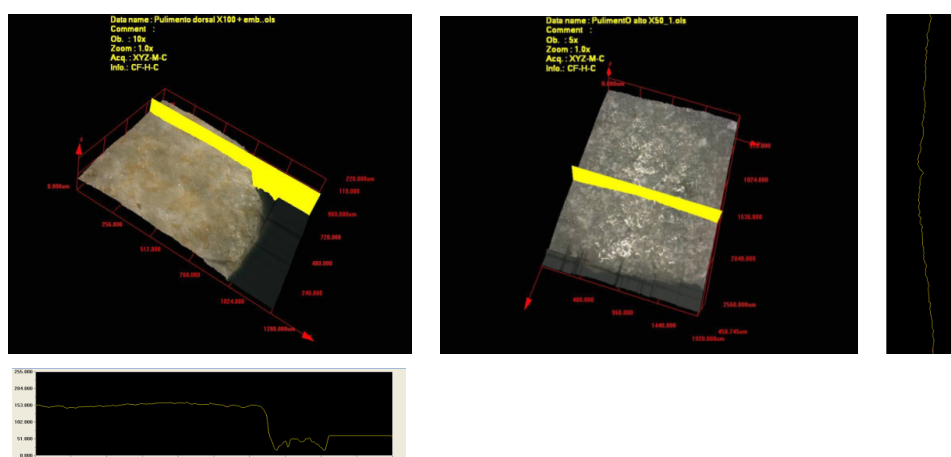


Figura 6- perfiles topográficos en 3D realizados mediante microscopio confocal sobre superficies de lascas experimentales (BP); perfil en eje X (izquierda), y perfil en eje Y (derecha).

de observar diferencias significativas entre actividades o procesamiento de materiales de similares características, incluso entre el lustre de cereal de las variedades silvestre o doméstica de la misma especie (Ibáñez *et al.* 2014), siendo cada vez más ampliamente usado para medir la topografía de superficie con una alta precisión de rango micrométrico (Mueller *et al.* 2016).

3. RESULTADOS

Se ha podido comprobar la relativa rapidez en la formación de huellas de uso sobre este tipo de sílex, pues hemos observado estas huellas de uso-desgaste tanto a nivel macro, en el caso de los desconchados, como a nivel micro en el caso de pulidos, estrías y embotamientos (ver imagen nº4 y nº 5).

Sin embargo hay una gran variabilidad en el grado de desarrollo y frecuencia de aparición de las marcas de uso, especialmente pulimentos o embotamientos, ya que además del tipo de actividad, la materia prima o la materia trabajada importan también las características morfológicas de las zonas activas de cada herramienta.

En este sentido el microscopio confocal se ha revelado como una herramienta muy útil para el estudio traceológico, permitiendo la observación detallada a varios niveles gracias a la variabilidad de aumentos (ver imagen nº5). Varios estudios actuales enfocados a la Arqueología, o con aplicaciones arqueológicas sobre diversos materiales como sílex (Ibáñez *et al.* 2014), cuarcita (Stemp *et al.* 2012), cuarzo (Reinosa *et al.* 2015), obsidiana (Stemp & Chung, 2011), hueso (Nishikawa *et al.* 2012), cerámica (Reinosa *et al.* 2015) se han valido del microscopio confocal como herramienta de estudio. Todo ello para tratar de obtener más precisión en sus conclusiones respecto a los patrones paleeconómicos a través de la cuantificación (Mazzucchi & Gibaja 2016). Las ventajas que entraña el microscopio confocal son varias: corto tiempo de escaneo, fácil de usar, versátil, produce imágenes de color reales, además de imágenes, perfiles o modelos 3D (ver imagen nº6) en grado de intensidad de brillo, y altura; permite además obtener excelentes resoluciones laterales, uno de los puntos críticos de los microscopios ópticos de luz reflejada.

Con todo, las principales cualidades de esta tecnología para la Arqueología son, por un lado la alta resolución en los modelos 3D que elabora, y por otro lado, la capacidad de obtener resultados cuantitativos analizando la topografía registrada en base a diferentes tipos de análisis, especialmente de rugosidad.

4. CONCLUSIONES

En nuestra opinión, no creemos que se haya llegado a una metodología definitiva. Los propios blind-test aportan un 70% de fiabilidad a la hora de establecer la materia sobre la que se han trabajado las herramientas (Calvo Trías, 2002). Si bien no es una cifra desdeñable, desde luego es mejorable, y gran parte de ese rango de mejora se encuentra en la subjetividad que puede condicionar esta disciplina y que es posible paliar mediante la cuantificación posibilitada por el microscopio confocal.

El microscopio confocal ha resultado muy útil para el análisis traceológico sobre marcas de uso en herramientas líticas, con un alto grado de resolución no solo en las superficies planas, sino también en superficies inclinadas o en el borde del artefacto, como los filos, y por supuesto por la capacidad de medir patrones geográficos sobre la superficie, ofreciendo la posibilidad de realizar análisis cuantitativos, mucho más objetivos, así como por su relativa rapidez a la hora de reproducir modelos 3D.

Por tanto, podemos afirmar que la metodología aplicada supone una mejora en la sistematización de esta disciplina por sus posibilidades cuantitativas y la alta resolución en los modelos 3D, muy útiles para el análisis microscópico sobre artefactos arqueológicos. Sin embargo, no hay que olvidar que la misma está aún en desarrollo y que las aplicaciones arqueológicas que ofrece aún se encuentran en perfeccionamiento. Por eso nos ha parecido interesante conocer los límites y las ventajas que ofrece el microscopio a este ámbito traceológico, pues con un progreso adecuado pueden aportar información de forma más fiable, suponiendo una mejora al conocimiento

de las actividades que llevarían a cabo los grupos humanos prehistóricos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha podido realizar gracias a los equipos prestados por el CENIEH y el CAREX. Gracias también a la colaboración de Marcos Terradillos y Felipe Cuartero por la reproducción de piezas experimentales, y a Marta Santamaría y Adelina Matilla por el trabajo realizado.

BIBLIOGRAFÍA

- Airvaux, J. 1987. "Les potentialités morphologiques". In (E. Carbonell, M. Guilbaud & R. Mora, Eds) *Sistemes d'anàlisi en Prehistòria*, pp. 17-67. Girona: Centre de Recerques Paleo-ecosociales (CRPES).
- Airvaux, J. 1994. "Aspectos teóricos de la evolución de las industrias líticas". In (J. M. Merino, Eds) *Tipología lítica*, pp. 437-455. San Sebastián: Sociedad de Ciencias Aranzadi.
- Calvo Trías, M., 2002. Útiles líticos prehistóricos. Forma, función y uso. Ariel, Barcelona.
- Carbonell, E. 1987. "Human Development in the framework of the Lithic Operative Chains". In (E. Carbonell, M. Guilbaud & R. Mora, Eds) *Sistemes d'anàlisi en Prehistòria*, pp. 68-82. Girona: Centre de Recerques Paleo-ecosociales (CRPES).
- Carbonell, E., Mosquera, M., Ollé, A., Rodríguez, X. P., Sala, R., Vaquero, M. & Vergès, J. M. 1992. "New Elements of the Logical Analytic System". *Cahier noir* 6: 3-61.
- Evans A. A, Donahue R. E, 2008. «Laser scanning confocal microscopy: a potential technique for the study of lithic microwear». *Journal of Archaeological Science* 35, 2223-2230.
- González Urquijo, J.E., Ibáñez Estévez, J.J., 1994. *Metodología de análisis funcional de instrumentos tallados en sílex*. Artes Gráficas Rontegui, Bilbao.
- Ibáñez J. J, González-Urquijo J. E, Gibaja J. 2013. "Discriminating wild vs domestic cereal harvesting micropolish through laser confocal microscopy". *Journal of Archaeology Science* xxx, 1-8.
- Macdonald D., 2014. "The application of focus variation microscopy for lithic usewear quantification". *Journal of Archaeological Science*. 48, 26-33.
- Martín Lerma, I., 2008. "Análisis microscópico de la industria lítica: La traceología". *Panta Rei* III. 15-25.
- Mazucco N, Gibaja J. F. 2016. "A palaeoeconomic perspective on the Early Neolithic lithic assemblages of the N-NE of the Iberian Peninsula". *Quaternary International* xxx, 1-10.
- Mueller T, Jordan M, Schneider T, Poesch A, Reithmeier E. 2016. "Measurement of steep edges and undercuts in confocal microscopy". *Micron* 84, 79-95.

- Navazo Ruiz, M., Díez Fernández-Lomana, J.C., 2008. "Prado Vargas y la variabilidad tecnológica a finales del Paleolítico Medio en la meseta norte". *Treballs d'Arqueologia*. 14, 121-139.
- Navazo Ruiz, M., Díez Fernández-Lomana, J.C., Torres, T., Colina, A., Ortiz, J.E., 2005. "La Cueva de Prado Vargas: Un yacimiento del Paleolítico Medio en el Sur de la Cordillera Cantábrica". 20, 151-166.
- Nishikawa T, Kokubu M, Kato H, Imai K, Tanaka A. 2012. "Confocal laser scanning microscopy in study of bone calcification". *Applied Surface Science* 262, 64-68.
- Reinosa J.J, del Campo A, Fernández J. F, 2015. "Indirect measurement of stress distribution in quartz particles embedded in a glass matrix by using confocal Raman microscopy". *Ceramics International* 41, 13598-13606.
- Stemp, W.J., Chung, S., 2011. "Discrimination of surface wear on obsidian tools using LSCM and ReLA: pilot study results (area-scale analysis of obsidian tool surfaces)". *Scanning* 33 (5), 279-293.
- Stemp, W.J., Lerner, H.J., Kristant, E.H., 2013. "Quantifying microwear on experimental Mistassini quartzite scrapers: preliminary results of exploratory research using LSCM and scale-sensitive fractal analysis". *Scanning* 35 (1), 28-39.
- Stemp W. J. 2014. "A review of quantification of lithic use-wear using laser profilometry: a method based on metrology and fractal analysis". *Journal of Archaeological Science* 48, 15-25.
- Vallejo, S. et al., 2015. "Characterization and supply of raw materials in the Neanderthal groups of Prado Vargas Cave (Cornejo, Burgos, Spain)". *Quaternary International*.
- Vicente Santos, F.J., 2010. El estudio de las marcas de uso, un gran desconocido. El Futuro del Pasado. 1, 97-107.

TÉCNICAS ANALÍTICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN Y PROCEDENCIA DE SÍLEX ARQUEOLÓGICOS EN LA REGIÓN CENTRAL DEL MEDITERRÁNEO ESPAÑOL

ANALYTICAL TECHNIQUES APPLIED TO THE STUDY OF THE COMPOSITION AND SOURCE OF ARCHAEOLOGICAL SILEX IN THE CENTRAL REGION OF THE SPANISH MEDITERRANEAN

C. Roldán

Instituto de Ciencia de Materiales de la Universitat de València (ICMUV)

A. Eixea

Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universitat de València.

V. Villaverde

Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universitat de València.

S. Murcia

Instituto de Ciencia de Materiales de la Universitat de València (ICMUV).

M.I. Prudêncio

C2TN, Instituto Superior Técnico, Univ. Lisboa, EN10, Bobadela, Portugal

M.I. Dias

C2TN, Instituto Superior Técnico, Univ. Lisboa, EN10, Bobadela, Portugal

R. Marques

C2TN, Instituto Superior Técnico, Univ. Lisboa, EN10, Bobadela, Portugal

RESUMEN

En este trabajo se analizan muestras de sílex del yacimiento arqueológico "Abrigo de la Quebrada" (Chelva, Valencia) y de los afloramientos geológicos de la misma zona y se comparan con sílex procedentes de yacimientos de "Cova Negra" (Xátiva, Valencia), "Cova de les Cendres" (Moraira, Alicante) y de afloramientos de otras zonas de la región central del Mediterráneo español. La metodología analítica, basada en la caracterización macroscópica de los sílex (color, textura, inclusiones, tamaño de grano, etc.), la fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF), la difracción de rayos-X (XRD) y la activación neutrónica (NAA), ha demostrado ser adecuada para discriminar entre sílex locales (*tipo Domeño*) y alóctonos, mostrando que la complementariedad de las diferentes técnicas analíticas es apta para el estudio de este material lítico y para encontrar patrones de referencia que puedan relacionar la procedencia de materias primas y la movilidad de grupos humanos.

Palabras Clave: EDXRF, XRD, INAA, sílex, Paleolítico, Abrigo de la Quebrada.

ABSTRACT

In this work flint samples from the archaeological site "Abrigo de la Quebrada" (Chelva, Valencia) and geological outcrops from the same area we are analyzed and compared with archaeological flint from "Cova Negra" (Xativa, Valencia), "Cova de les Cendres" (Moraira, Alicante) and outcrops from other areas of the central Mediterranean region Spain. The analytical protocol: macroscopic characterization (color, texture, inclusions, grain size, etc.), Energy Dispersive X-ray Fluorescence spectrometry (EDXRF), X-ray diffraction (XRD) and Neutron Activation Analysis (NAA), it has proven to be adequate to discriminate between local flint (Domeño type) and allochthonous flint, showing that the complementarity of these techniques is suitable for the study of this material and to correlate the raw material sources and the mobility of human groups.

Key words: EDXRF, XRD, INAA, sílex, Paleolithic, Shelter of Quebrada.

INTRODUCCIÓN

El sílex es un material abundante en los yacimientos arqueológicos del Paleolítico ya que, debido a su dureza y a la facilidad de producir fracturas concooidales con bordes afilados, constituye la materia prima para elaborar útiles y herramientas. Ante la ausencia de estudios centrados en la caracterización de las materias primas disponibles en la zona en la que se ubica el Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia), el principal objetivo de la investigación ha sido ofrecer una aproximación analítica a los materiales recuperados en el yacimiento. La finalidad es constituir un corpus de datos lo suficientemente amplio como para poder definir los distintos tipos de sílex con la mayor resolución posible. En lo que concierne a la región de Valencia los estudios que correlacionan materiales arqueológicos con fuentes de aprovisionamiento de materia prima son escasos. Se han realizado estudios sistemáticos circunscritos a zonas muy reducidas (Menargues, 2005; Schmich y Wilkens, 2006; Tiffagon, 2006; Faus, 2008; Molina et al., 2010) y, por tanto, se carece de una información global sobre la distribución geográfica y geológica de materiales silíceos. La falta de información es especialmente importante en relación con el estudio del Paleolítico Medio y reduce las posibilidades de establecer un marco regional de movilidad a partir de la distribución de las materias primas utilizadas en los distintos yacimientos. Los trabajos realizados recientemente sobre las materias primas del Abrigo de la Quebrada (Eixea et al. 2011; Eixea et al., 2014) nos permiten observar hechos de interés tanto en lo que se refiere al uso de las materias primas líticas como al carácter de su aprovisionamiento a escala espacial proporcionado documentación de una zona geográfica hasta la fecha no estudiada. A partir de las materias primas proporcionadas por los niveles de Quebrada, establecemos una serie de comparativas de los diferentes tipos de sílex utilizados en otros yacimientos de la Comunidad Valenciana. En este trabajo se analizan, mediante técnicas de análisis macroscópico y

técnicas físico-químicas, muestras de sílex hallados en los niveles de excavación del yacimiento del Abrigo de la Quebrada, muestras de afloramientos de sílex del entorno geográfico próximo al Abrigo de la Quebrada y sílex arqueológicos y geológicos de otras zonas. La caracterización elemental de todas las muestras indicadas en la Tabla 1 se realizó mediante EDXRF. Adicionalmente, se seleccionó un conjunto de muestras arqueológicas y geológicas y se procedió a su análisis mediante XRD (para identificar las fases cristalinas y determinar su Índice de Cristalinidad) y mediante NAA para determinar la concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza con un mayor grado de precisión y sensibilidad.

MATERIAL Y MÉTODOS

El Abrigo de la Quebrada se sitúa en la localidad valenciana de Chelva a 65 km al noroeste de Valencia. Su longitud es de 38 m, con una profundidad que oscila entre los 9 y los 2 m, con una superficie escasamente accidentada. El yacimiento se engloba en la unidad geológica de la Cordillera Ibérica, perteneciente al complejo Jurásico Superior (Kimmeridgiense), donde se depositan calizas pisolíticas y oolíticas en un medio de nerítico a costero con profundidades del orden de los 30 a 40 m. En el yacimiento se han identificado 8 unidades estratigráficas con una potencia 3 m. El material arqueológico recuperado es muy abundante y queda circunscrito a los niveles que muestran evidencias de ocupación humana (II, V, VII y VIII). La abundancia de restos arqueológicos indica un uso repetido del lugar y un ritmo de sedimentación lento (Eixea et al., 2011). La datación de restos vegetales aporta una cronología que abarca desde 40500 ± 530 BP para el nivel III y >50800 BP para el nivel IV (Villaverde et al. 2008; Eixea et al. 2011; Eixea et al., 2012). En relación al sílex arqueológico se han seleccionado 44 muestras del yacimiento del Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia; códigos D, A1, A2, A3 y A4). Estas muestras se comparan con sílex hallados en yacimientos alejados de la

zona geográfica de Chelva con objeto de establecer similitudes/diferencias entre ellas: 4 muestras del yacimiento de Cova Negra (Xátiva, Valencia, código CN) y 6 muestras de la Cova de les Cendres (Moraira, Alicante; código CC). Así mismo, se han analizado 6 muestras de sílex de los afloramientos geológicos de la zona de Chelva próximos al Abrigo de la Quebrada (tipológicamente denominados "tipo Quebrada", código M) y 4 muestras de sílex de afloramientos geológicos alejados de Chelva (código G en Tabla 1): 1 de Mora de Rubielos (Teruel), 1 de Penella (Alicante), 1 de Beniaia (Alicante) y 1 de Alcoi (Valencia, tipológicamente denominado como "tipo Serreta"). Los códigos y características de las muestras analizadas se presentan en la Tabla 1.

cuarzo obtenidos a partir de los análisis XRD, fueron utilizados para discriminar entre muestras arqueológicas de sílex locales y alóctonos hallados en el Abrigo de la Quebrada y establecer posibles zonas de aprovisionamiento de materias primas a partir de muestras de sílex de afloramientos geológicos del entorno de Chelva y otros afloramientos alejados geográficamente de Chelva. La composición elemental de todas las muestras se realizó mediante un espectrómetro portátil integrado por un generador de rayos-X con ánodo de Ag (modo transmisión) operando a 30 kV y 4 μ A. El haz de rayos-X está colimado por un colimador de aluminio de 3 mm de diámetro. La radiación de fluorescencia excitada en la muestra

Tabla 1. Relación de muestras analizadas, códigos y origen.

Código	Nº muestras	Origen
D	15 (D8 à D22)	Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia)
A1	7 (A1-3 à A1-9)	Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia)
A2	9 (A2-11 à A2-19)	Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia)
A3	8 (A3-7 à A3-14)	Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia)
A4	5 (A4-1 à A4-5)	Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia)
M	6 (M6 à M11)	Afloramientos de Chelva (Valencia)
CN	4 (CN-1 à CN-4)	Cova Negra (Xátiva, Valencia)
CC	6 (CC3-1 à CC3-6)	Cova Cendres (Moraira, Alicante)
G	1 (G1)	Afloramiento de Mora de Rubielos (Teruel)
G	1 (G2)	Afloramiento de Penella (Alicante)
G	1 (G3)	Afloramiento de Beniaia (Alicante)
G	1 (G4)	Afloramiento de La Serreta (Alcoi)

Tras una primera clasificación macroscópica mediante lupa binocular se han determinado algunas de las características morfológicas (color, textura, inclusiones, tamaño de grano, características del córtex, facilidad de fractura, etc.) de los sílex seleccionados (Eixea et al., 2011). Posteriormente, grupos de muestras seleccionadas entre las de la Tabla 1 fueron analizadas mediante EDXRF, XRD y NAA. Tanto la composición elemental de las muestras obtenida mediante EDXRF y NAA, como las fases cristalinas y el índice de cristalinidad del

fue registrada por un detector de semiconductor Si-PIN (FWHM 165 eV @ 5.9 MeV) refrigerado termoeléctricamente, y fue procesada por un analizador multicanal de bolsillo. Tanto el tubo como el detector se integran en un soporte mecánico articulado con tres grados de libertad y dispuestos en una geometría de 45°, con el haz de rayos-X incidiendo perpendicularmente a la muestra. La distancia de separación entre muestra y detector es de 2 cm y el tiempo de adquisición de 180 s, suficientes para obtener espectros

XRF con una estadística aceptable (Eixea et al., 2014, Roldán et al., 2015). La identificación de las fases cristalinas mediante XRD se ha realizado sobre muestras molturadas manualmente en mortero de ágata en un difractor Seifert XRD 3003 TT. Las medidas cubren un intervalo angular 2θ entre 5° y 80° con un paso de 0.02° y un tiempo de 0.2 s por paso. La identificación de fases se realizó a partir de la comparación con una base de datos basada en patrones JCPDS. El índice de cristalinidad del cuarzo (IC) se determinó a partir de los difractogramas de las muestras de sílex, atendiendo al grado de resolución del quintuplete que presenta en el intervalo $2\theta=67^\circ-69^\circ$, mediante la ecuación $IC=10 \cdot F \cdot a/b$, donde "a" es la altura del pico a 67.74° , "b" la altura sobre el fondo y $F=1.325$ un factor de corrección para expresar el IC en una escala de 1 a 10 que se obtiene a partir de un patrón de referencia de cuarzo bien cristalizado (Murata y Norman, 1976; Bustillo et al., 2009). Los análisis por activación neutrónica se han realizado en el reactor nuclear del Instituto Superior Técnico de Lisboa (Portugal). Las muestras de sílex fueron molturadas, desecadas y dispuestas en viales de polietileno que se irradiaron durante 6 horas con un flujo de $3.96 \cdot 10^{12}$ neutrones $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Tras la irradiación, la composición química de las muestras de sílex fue obtenida mediante un detector de germanio BEGe (FWHM 450 eV @ 5.9 keV, 750 eV @ 60 keV y 2100 eV @ 122 keV) a partir de las emisiones gamma de los productos de activación de 27 elementos (Na, K, Fe, Sc, Cr, Co, Zn, Ga, As, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Th, U) con energías entre 140 y 1690 keV medidas en un periodo de 6 horas al cabo de 3 y 27 días (Gouveia et al., 1992; Fernandes et al., 2010; Prudêncio et al., 2015). Las concentraciones de las muestras de sílex se evaluaron a partir de los materiales de referencia GSR-4 (piedra arenisca) y GSS-1 (suelo) del Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting (IGGE).

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

En el conjunto litológico identificado en el Abrigo de la Quebrada, el sílex

es la materia prima más abundante, distinguiendo varios tipos entre los que destaca el Tipo Domeño (código D en Tabla 1), que es el local y mayoritario en todos los niveles. Se caracteriza por una buena calidad para la talla, granulometría fina aspecto brillante. La superficie es lisa y sin inclusiones, opaca y de textura microcristalina. El color básico es gris, con tonalidades verdosas oscuras, y con una distribución homogénea. Su aspecto externo es semi-rugoso y posee mosaicos de macrocuarzo detrítico y numerosas inclusiones. Las espículas de esponjas triaxonas y microforaminíferos nos indican un ambiente de formación marino. También se documenta un proceso de silicificación por etapas, formando una primera generación de cuarzo fibroso y una segunda de granos de macrocuarzo (Eixea et al., 2011). Respecto a los tipos alóctonos, que constituyen menos del 10% del registro, establecemos 3 variantes. El Tipo 1 (código A1 en Tabla 1) posee colores blanquecinos con tonalidades marrones y amarillentas. El grano es fino, traslucido y con pocas intrusiones donde la mayor parte es sílice. Es importante señalar la presencia de pseudomorfo aciculares (cristales de yeso), criptogranos de óxido de hierro y algunos componentes anhidríticos que nos muestran ambientes de formación del sílex con altos niveles de salinidad. El Tipo 2 (código A2 en Tabla 1) está caracterizado por un grano fino, superficie lisa, textura microcristalina y una buena calidad para la talla. Sus coloraciones se encuentran en la gama de los marrones claros con pequeñas motas oscuras. A nivel interno, las secciones de espículas, las inertitas y los microforaminíferos indican un ambiente de formación marina. Como el grupo anterior, posee variantes ligadas a un mayor o menor grado de silicificación. El Tipo 3 (código A3 en Tabla 1) está caracterizado por sus tonalidades negras, grano fino, superficie suave, estructura microcristalina y facilidad de fractura. La presencia de restos de algas y espículas sugieren un origen marino. Podemos hablar de una cuarta variante, el Tipo 4 (código A4 en

Muestra	Origen (Tipo)	Fases cristalinas	IC
D13	Quebrada (local)	Cuarzo, Calcita, Silicato de Na	2.5
D14	Quebrada (local)	Cuarzo, Calcita	1.7
D15	Quebrada (local)	Cuarzo, Calcita	2.5
D16	Quebrada (local)	Cuarzo, Calcita	1.5
D18	Quebrada (local)	Cuarzo, Calcita	1.5
D19	Quebrada (local)	Cuarzo, Calcita	2.4
D20	Quebrada (local)	Cuarzo	1.1
A1-6	Quebrada (aloc. tipo 1)	Cuarzo, Calcita	1.1
A1-7	Quebrada (aloc. tipo 1)	Cuarzo, Pyrolusita	<1
A2-16	Quebrada (aloc. tipo 2)	Cuarzo, Calcita	<1
A2-17	Quebrada (aloc. tipo 2)	Cuarzo, Calcita, Óxido de Fe III	<1
A2-18	Quebrada (aloc. tipo 2)	Cuarzo, Calcita	1.5
A2-19	Quebrada (aloc. tipo 2)	Cuarzo, Calcita	<1
A3-10	Quebrada (aloc. tipo 3)	Cuarzo, Óxido de Mn	<1
A3-12	Quebrada (aloc. tipo 3)	Cuarzo, Moganita, Calcita	<1
A3-13	Quebrada (aloc. tipo 3)	Cuarzo	<1
A3-14	Quebrada (aloc. tipo 3)	Cuarzo, Calcita	<1
CC3-1	Cova de les Cendres	Cuarzo, Calcita	<1
CC3-2	Cova de les Cendres	Cuarzo, Calcita	1.5
CC3-3	Cova de les Cendres	Cuarzo	<1
CC3-4	Cova de les Cendres	Cuarzo	3.4
M6	Corrales de Silla (afloramiento)	Cuarzo, Calcita	3.2
M7	Collado Granzas (afloramiento)	Cuarzo, Calcita	2.8
M8	Barranco Artaj (afloramiento)	Cuarzo, Calcita	3.9
M9	Las Ramblillas (afloramiento)	Cuarzo, Calcita	2.4
M10	CV 35 (afloramiento)	Cuarzo, Calcita	2.4

Tabla 2. Fases cristalinas e índice de cristalinidad (IC) de muestras de sílex de yacimientos arqueológicos y afloramientos obtenidos a partir de los patrones de difracción. La precisión del IC es 0.5 (2?).

Tabla 1), que engloba los sílex que no se encuadran en los tipos anteriores. Figura 1. Análisis de componentes principales PC2 (16.3%) versus PC1 (62.7%) obtenido a partir de las áreas netas de las líneas de fluorescencia K correspondientes a los 13 elementos identificados mediante EDXRF en las muestras de la Tabla 1. Los análisis EDXRF fueron realizados en zonas planas de las 64 muestras de sílex indicadas en la Tabla 1. Se han detectado y medido las áreas netas de las líneas K de fluorescencia de 13 elementos (Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn y Sr). Los elementos mayoritarios son K, Ca y Fe, detectándose el resto como minoritarios o elementos traza. La heterogeneidad de las medidas es alta, especialmente en relación

a la presencia de Ca. Las áreas netas de fluorescencia de este elemento, incluso en una misma muestra, presentan una alta variabilidad asociada a la fluctuación de concentraciones de los minerales de calcio presentes en los sílex. El análisis de componentes principales (PCA) mediante el código STATGRAPHICS Centurion (Statpoint Technologies, Inc. Warrenton, VA, USA) de las áreas netas de las líneas de fluorescencia, normalizadas al área total del espectro, ha permitido discriminar entre muestras locales tipo Domeño y muestras alóctonas. La Figura 1 muestra la representación gráfica de las dos primeras componentes principales que cubren un 79% de la varianza. Podemos observar que las muestras locales (etiqueta D en la

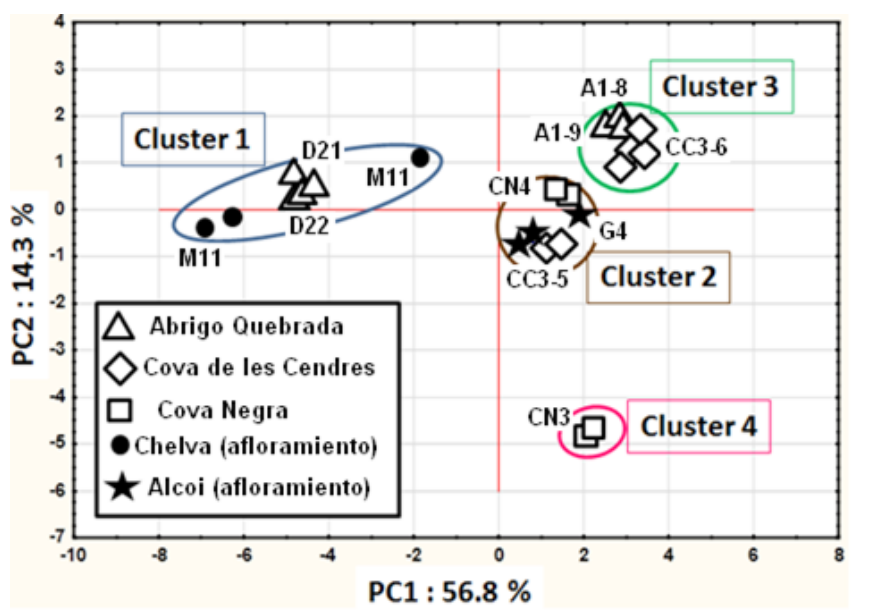


Figura 1) presentan valores negativos de PC1 y positivos de la PC2, en contraste con el valor positivo de PC1 de la mayoría de las muestras alóctonas. Con relación a los afloramientos, las procedentes del entorno geográfico de Chelva se proyectan junto a las muestras arqueológicas locales del Tipo Domeño, indicando similitudes en la composición elemental obtenida a partir de los análisis de fluorescencia.

Los análisis XRD se realizaron sobre 21 muestras arqueológicas tipificadas macroscópicamente como locales tipo Domeño (7 muestras), alóctonas de los tipos A1, A2 y A3 (10 muestras) y foráneas de la Cova de les Cendres (4 muestras). Así mismo se analizaron 5 muestras de sílex de los afloramientos próximos al Abrigo de la Quebrada (Tabla 2). La principal fase cristalina de los difractogramas es el cuarzo (SiO_2), identificándose además la presencia de calcita (CO_3Ca) y la presencia ocasional de pirolusita (MnO_2), moganita (polimorfo del cuarzo), silicatos y óxidos. Establecer comparaciones entre los patrones de difracción de las diferentes muestras es complicado debido a la

presencia dominante del cuarzo en todos ellos. En la Tabla 2 se indican las fases cristalinas identificadas en cada muestra ordenadas en función de la intensidad que presentan en los difractogramas. De acuerdo con la escala de Murata y Norman, el IC de los sílex presentados en la Tabla 2 es bajo. EL mayor IC corresponde a los sílex de los afloramientos del entorno geográfico de Chelva (muestras M6 a M10) con valores comprendidos entre 2.4 y 3.9, los cuales son ligeramente superiores a los de los sílex tipo Domeño. El IC de este grupo de muestras, que corresponderían a materias primas locales del entorno del Abrigo de la Quebrada, es significativamente mayor que el de las muestras alóctonas, indicando que estas últimas tienen un grado de cristalinidad mas pobre, presentando valores del IC inferiores a 1. Estos resultados concuerdan con el análisis de componentes principales de los datos EDXRF en los que los afloramientos locales de Chelva y los sílex arqueológicos tipo Domeño presentan un "cluster" diferenciado del resto de muestras.

Los análisis realizados mediante NAA, de acuerdo con la metodología indicada, han aportado la identificación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en un total de 10 sílex que corresponden a: cuatro muestras arqueológicas de Quebrada (Tipo Domeño: D21 y D22; alóctonos Tipo 1: A1-8 y A1-9); cuatro sílex arqueológicos de otros yacimientos alejados geográficamente del Abrigo de la Quebrada (Cova Negra: CN3 y CN4, y Cova de les Cendres: CC3-5 y CC3-6); una muestra de los afloramientos geológicos de Chelva (M11); y una muestra de los afloramientos de sílex tipo Serreta de Alcoi (G4). Como se aprecia en el análisis de componentes principales (PCA) de la Figura 2, obtenido a partir de las concentraciones de los elementos identificados mediante activación neutrónica de las muestras, el Tipo Domeño aparece totalmente diferenciado de los sílex alóctonos documentados en el yacimiento. A su vez, existe una estrecha relación entre las muestras de esta variante identificadas en los materiales arqueológicos, D21 y D22, y la muestra M11 tomada en los afloramientos de la zona (cluster 1). Esto nos permite confirmar la hipótesis de partida: el carácter local de este tipo de sílex y su aprovisionamiento local en un radio de entre 5 y 8 km del yacimiento (Eixea et al., 2011 y 2014). En segundo lugar, resaltar la clara diferenciación de los tipos alóctonos y su delimitación como grupos independientes. Las variantes alóctonas del Tipo 1 de Quebrada (A1-8 y A1-9) aparecen relacionadas con otra variante identificada en el yacimiento de Cova de les Cendres (CC3-6) constituyendo un cluster diferenciado (cluster 3), mientras que la tipología de los afloramientos de Alcoi (G4) se agrupan con sílex de Cova Negra (CN4) y Cova de les Cendres (CC3-5) en el cluster 2. El sílex de Cova Negra CN3 forma un cluster aislado con una tipología no documentada. Las características de los cluster 2 y 3 nos conduce a plantear la posibilidad de encontrarnos frente a un mismo tipo de sílex que se utilizó en los distintos yacimientos y que tiene su origen en los afloramientos naturales del sílex tipo Serreta de la zona

de Alcoi (G4). En el caso de Quebrada, la distancia a estos afloramientos se situaría en torno a los 130 km en línea recta, mientras que desde Cova Negra la distancia a los lugares de aprovisionamiento sería de alrededor de los 30 km y desde Cova de les Cendres unos 50 km. Figura 2. PCA correspondiente a los datos obtenidos en el análisis por activación neutrónica de 10 muestras de sílex (ver explicación en el texto).

CONCLUSIONES

La determinación de las variantes silíceas en términos macroscópicos y, posteriormente, los análisis mediante EDXRF y XRD, discriminan, a partir de la composición elemental de las muestras y del índice de cristalinidad, entre sílex locales y alóctonos en el yacimiento arqueológico del Abrigo de la Quebrada. Estos análisis asocian los sílex locales tipo Domeño con los afloramientos geológicos del entorno geográfico de Chelva. No obstante, los resultados de los análisis EDXRF y XRD no logran discriminar entre diferentes tipologías de las muestras alóctonas, tipologías que son evidentes en los análisis macroscópicos. Los análisis por NAA, que permiten detectar elementos traza con mayor sensibilidad y precisión, muestran una mayor capacidad para discriminar tanto los sílex locales de los alóctonos como establecer diferencias de composición entre sílex alóctonos de diferente tipología. Si bien las el número de sílex analizados en este trabajo por NAA es reducido, los resultados obtenidos sugieren que esta técnica, aplicada a un conjunto suficiente amplio de muestras, puede ofrecer resultados satisfactorios que permitan identificar las fuentes de aprovisionamiento de materias primas correlacionando muestras arqueológicas haladas en los yacimientos con afloramientos geológicos del entorno geográfico próximo o lejano y considerando que la "firma geoquímica" de ambos es similar.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado con la financiación de los siguientes proyectos

de investigación: PROMETEOII/2013/016, FFI2008-01200/FISO, HAR2011-24878, HAR2014-52671 y FCT UID/Multi/04349/2013 (Portugal). Los autores agradecen al personal del Reactor Portugués de Investigación el apoyo recibido durante las irradiaciones.

Bibliografía

- Bustillo, M.A., Castañeda, M., Capaote, M., Consuegra, S., Criado, C., Díaz-del-Río, P., Orozco, T., Pérez-Giménez, J.L., Terradas, X., 2009. Is the macroscopic classification of flint useful? A petroarchaeological analysis and characterization of flint raw materials from the iberian neolithic mine of Casa Montero. *Archaeometry* 51, 2, 175-196.
- Eixea, A., Villaverde, V., Zilhao, J. 2011. Aproximación al aprovisionamiento de materias primas líticas en el yacimiento del Paleolítico medio del Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia). *Trabajos de Prehistoria*, 68, N.º 1, pp. 65-78.
- Eixea, A., Villaverde, V., Zilhão, J., Sanchis, A., Morales, J., Real, C. & Bergadà, M., 2012. El nivel IV de Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia). Análisis microespacial y valoración del uso del espacio en los yacimientos del Paleolítico medio valenciano. *Mainake*, 33(2011-2012): 127-158.
- Eixea, A., Roldán, C., Villaverde, V., Zilhão, J. 2014. Middle Palaeolithic flint procurement in Central Mediterranean Iberia: Implications for human mobility. *Journal of Lithic Studies*, vol.1, nº 1, 103-115.
- Faus, E. 2008. Apuntes sobre afloramientos y áreas con presencia de materias primas síliceas localizadas en las comarcas del Comtat y La Marina Alta (Alacant). *Alberri*, 19: 9-38.
- Fernandes A.C., Santos J.P., Marques, J.G., Kling, A., Ramos, A.R., Barradas, N.P. 2010. Validation of the Monte Carlo model supporting core conversion of the Portuguese Research Reactor (RPI) for neutron fluence rate determinations. *Ann. Nucl. Energy* 37, 1139-1145.
- Gouveia M.A., Prudencio M.I., Morgado I., Cabral J.M.P. 1992. New data on the GSJ reference rocks JB-1a and JG-1a by instrumental neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem* 158:115-120.
- Menargues, J. 2005. La explotación de las rocas locales en los yacimientos paleolíticos de la Ratlla del Bubo (Crevillent, Alicante) y la Cova de les Cendres (Teulada, Alicante). In: *Geoarqueología y Patrimonio en la Península Ibérica y el entorno mediterráneo*, (Santonja, M., Pérez-González, A. & M. J. Machado, M. J., eds.) Adema Patrimonio. Editorial Almazán. Soria: p. 413-424.
- Molina, F. J., Tarrío, A., Galván, B., Hernández, C. 2010. Áreas de aprovisionamiento de sílex en el Paleolítico medio en torno al Abric del Pastor (Alcoi, Alicante). *Recerques del Museu d'Alcoi*, 19, 65-80.
- Murata, K.J., Norman, M.B., An index of crystallinity for quartz. *American Journal of Science* 1976; 276, 1120-1130.
- Prudêncio, M.I., Roldán, C., Dias, M.I., Marques, R., Eixea, A., Villaverde, V. 2015. A micro-invasive approach using INAA for new insights into Palaeolithic flint archaeological artefacts. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, on-line publication 7-july-2015. DOI:10.1007/s10967-015-4294-z.
- Roldán, C., Carballo, J., Murcia, S., Eixea, A., Villaverde, V., Zilhão, J. 2015. Identification of local and allochthonous flint artefacts from the Middle Palaeolithic site 'Abrigo de la Quebrada' (Chelva, Valencia, Spain) by macroscopic and physicochemical methods. *X-Ray Spectrom.*, 44, 209-216.
- Schmich, S., Wilkens, B. 2006. Non-destructive Identification and Characterization of Lithics from the Polop Alto: A Preliminary Assessment Using Proton Induced X-ray Emission (PIXE). In: *El Abric de la Falguera (Alcoi, Alacant)*, (García, O. & Aura, J. A. (eds.), Diputación Provincial de Alicante, Alicante: p. 164-170.
- Tiffagom, M. 2006. *De la Pierre à l'Homme. Essai sur une paléanthropologie solutréenne*. Université de Liège, Service de Préhistoire. Liège, 290 p.
- Villaverde, V., Eixea, A. & Zilhão, J. 2008. Aproximación a la industria lítica del Abrigo de la Quebrada (Chelva, Valencia). *Treballs d'Arqueologia*, 14: 213-228.

INTEGRAÇÃO DOS MÉTODOS DE GEORRADAR E INDUÇÃO ELETROMAGNÉTICA PARA O MAPEAMENTO DE GRUTAS: APLICAÇÃO À LAPA DO SONO - ARRÁBIDA

INTEGRATION OF GEORRADAR METHODS AND ELECTROMAGNETIC INDUCTION FOR CAVES MAPPING: APPLICATION TO SONO CAVE - ARRÁBIDA

B. Caldeira

Instituto de Ciências da Terra e Departamento de Física, ECT- Universidade de Évora

R. J. Oliveira

Instituto de Ciências da Terra - Universidade de Évora

L. Rocha,

Centro de História da Arte e Investigação Artística, Universidade de Évora

J. F. Borges

Instituto de Ciências da Terra e Departamento de Física, ECT- Universidade de Évora

S. Neves,

Instituto de Ciências da Terra - Universidade de Évora

R. Fernandes

Centro de História da Arte e Investigação Artística, Universidade de Évora

RESUMO

Neste trabalho apresentam-se os resultados da aplicação da geofísica ao mapeamento de uma secção da Lapa do Sono - Serra da Arrábida (Sesimbra), que se sabe ter tido ocupação funerária na época do Neolítico antigo e atualmente se apresenta extremamente obstruída por sedimentos. Foram escolhidas duas técnicas frequentemente utilizadas na prospecção da subsuperfície em ambiente arqueológico, o Georradar (GPR) e a Indução Eletromagnética de baixa frequência (EM). O difícil estado do terreno e os condicionalismos colocados em defesa da proteção da natureza impuseram um programa de aquisição de dados segundo um paradigma um pouco diferente do habitual. A metodologia seguida para a obtenção de resultados teve que se basear numa análise exaustiva sobre um limitado número de perfis modelados, utilizando distintas sistemáticas de processamento 2D, implementadas para despistar os principais fatores de erro. Os resultados permitem delinear a gruta principal inserida num meio cársico, extensamente fragmentado, principalmente nas áreas de cobertura da cavidade. Também se recolheram indícios de outras cavidades menores contíguas à gruta principal que podem estar a ela ligadas através de galerias menores preenchidas por sedimentos. A partir da interpretação dos resultados foi feita a avaliação da espessura de sedimentos acumuladas na periferia da gruta, sob os perfis amostrados.

Palavras-chave: Georradar, Indução Eletromagnética, Prospecção Geofísica em ambiente cársico, Modelação Geofísica.

ABSTRACT

This paper presents the results of the geophysical survey to mapping a section of the "Lapa do sono" cave, situated in Serra da Arrábida (Sesimbra), which is known to have had funerary occupation in the old Neolithic Age. Nowadays this cave finds itself widely obstructed by sediments, whose extension we intent know. Two technics frequently used in the subsurface prospection in an archaeological environment were chosen, the Ground Penetrating Radar (GPR) and the low-frequency electromagnetic induction (EM). Due to the difficult terrain circulation state, which cannot be improved due the restrictions imposed by the nature protection defence, the data acquisition was made according an unusual paradigm. The methodology followed had based on an exhaustive analysis about a limited number of modelling profiles, using a distinct 2D processing methods. The results allow to outline the sector A of the cave inserted in a karst environment, widely fragmented, mainly on the cavity coverage areas. Evidences of other minor cavities adjacent to the main cave have also been collected; these cavities may be connected to the grotto through minor galleries filled with sediments. The interpretation of the results allowed the evaluation of the sediments thickness accumulated on the grotto surrounding's, under the sampled profiles.

Keywords: Ground Penetrating Radar, Electromagnetic Induction; Geophysical Prospection in karst environment, Geophysics Modelling.

INTRODUÇÃO

A Lapa do Sono, complexo cárstico encontrado em 2005 na Serra da Arrábida no decurso de uma campanha espeleológica, é constituído por duas cavidades principais (setor A e setor B,) ligadas por um corredor com passagem estreita (Fig. 1). A entrada faz-se por uma abertura na superfície que dá acesso ao setor A, cavidade com cerca de 1 m de altura por 6 m de comprimento e 4 m de largura. A descoberta de fragmentos de cerâmica e ossos humanos nesse setor, determinou a realização de trabalhos arqueológicos que revelaram tratar-se de um espaço com ocupação funerária do neolítico antigo (Fernandes et al., 2015).

No decurso dos trabalhos arqueológicos verificou-se que o espaço se encontra bastante obstruído por sedimentos, surgindo dúvidas sobre as reais dimensões da cavidade, particularmente na zona oriental onde a espessura dos sedimentos atinge o teto da gruta. Procurar saber a volumetria do setor A e estimar a extensão dos sedimentos arqueológicos usando técnicas geofísicas não destrutivas foi o desafio que nos foi colocado. De entre o conjunto de técnicas geofísicas não invasivas apresentadas na literatura para a prospeção da subsuperfície em vários ambientes (Reynolds, 1997; Lazzari et al, 2010), a combinação de Georradar (GPR) e Indução Eletromagnética (EM) surge como a escolha adequada quando está em causa a análise detalhada de estruturas em meios complexos, como é o caso das grutas em meios cársticos (Doolittle et al., 1998; El-Qady et al., 2005; Beres et al., 2001). Devido às más condições da superfície e à impossibilidade de as melhorar por constrangimentos de natureza ambiental, foi apenas possível efetuar medições de GPR e de EM sobre uma faixa muito limitada da superfície que cobre a gruta (Fig. 2). É a partir da interpretação desses dados que procuraremos compreender um pouco melhor aquele espaço.



Figura 1- Área de estudo (seta vermelha), Lapa do Sono, localizada na Serra da Arrábida (Sesimbra).

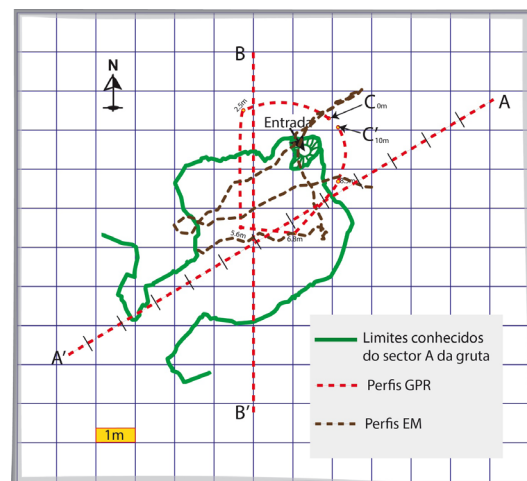


Figura 2- Limites do setor A da Lapa do Sono, com a localização dos perfis de prospeção geofísica realizados.

TÉCNICAS GEOFÍSICAS

A Geofísica é a ciência que estuda a Terra por aplicação dos princípios e leis da Física. Na sua forma aplicada usa um conjunto de técnicas de investigação do subsolo a partir dos valores de várias grandezas físicas medidas à superfície. O resultado são modelos da distribuição espacial das propriedades físicas do subsolo, relacionáveis com as estruturas que compõem esse

subsolo. Tais modelos são obtidos por processamento dos dados registados à superfície, através da aplicação de leis físico-matemáticas desenvolvidas para o efeito. A característica comum a todos os métodos de exploração Geofísica é serem não destrutivos; em nenhum caso produzem uma alteração permanente do terreno onde se aplicam. O âmbito da aplicação da geofísica é vasto, abrangendo desde o estudo das regiões mais profundas da Terra até à detecção de estruturas muito próximas da superfície. Os modelos gerados geralmente são traduzidos por imagens de visão peculiar, distintas das que captamos diretamente com os órgãos da visão, contudo possíveis de traduzir para uma linguagem inteligível embora por vezes com uma resolução baixa. Pese essas limitações os modelos geofísicos constituem uma importante ferramenta de trabalho em todas as situações em que seja necessário obter informação subsuperficial.

GEORRADAR

O georradar é um método electromagnético de grande aplicabilidade e atualmente um dos preferidos na prospecção próxima da superfície, devido à rapidez de aquisição de dados e à qualidade dos modelos produzidos. O funcionamento do georradar (Milson, 2003) consiste na transmissão de pulsos electromagnéticos com determinada frequência através de uma antena (Tx) dirigida para o subsolo e na recepção, noutra antena (Rx), da parte da energia desses pulsos refletida nas estruturas enterradas no solo. Assim, cada pacote de registo de GPR (traço) corresponde à onda que procede do solo durante um determinado intervalo de tempo escolhido. A amplitude dessa onda em cada instante relaciona-se com as propriedades elétricas e magnéticas do meio atravessado e em cada profundidade. Um pico de amplitude significa que a porção de onda que corresponde a esse pico provém de uma interface entre dois meios com propriedades diferentes; o instante (em ns) onde esse pico se

encontra no traço corresponde ao tempo (duplo) de propagação da onda entre a interface refletora e a antena. Assim cada traço registado contém informação simultânea sobre a existência alterações das propriedades electromagnéticas do meio prospectado (resistividade elétrica, constante dielétrica e permeabilidade magnética) e distância dessas alterações à antena. A justaposição destes traços provenientes de uma antena que se arrasta ao longo de determinado perfil constitui um diagrama bidimensional denominado radargrama. O radargrama surge então sob a forma de uma imagem que dá uma visão invulgar da distribuição pelo subsolo das propriedades electromagnéticas das estruturas que constituem o meio por onde as ondas se propagam. A interpretação do radargrama permite estimar a localização das estruturas enterradas e suas dimensões sobre um plano vertical. Por interpolação de radargramas contíguos é possível modelar tridimensionalmente a distribuição especial das estruturas sob da superfície.

INDUÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Esta técnica consiste na geração de um campo magnético variável, por passagem de corrente elétrica numa bobine colocada junto da superfície e na medição e da perturbação a esse campo devida a outro campo magnético, gerado pelas correntes de Foucault induzidas. O padrão da perturbação que se vai registar depende da intensidade das correntes de Foucault e dos atrasos verificados na propagação destes campos, que por sua vez são função da condutividade elétrica do subsolo e da sua suscetibilidade magnética, os parâmetros físicos estimados com esta técnica. Concretamente, neste trabalho, os perfis de GPR foram obtidos com um sistema SIR-3000 (GSSI), com antena de 400 MHz. Não foi possível utilizar odómetro e por isso as leituras foram feitas mediante as duas configurações em que esse acessório pode ser dispensado: i) modo ponto, com leituras espaçadas de 20 cm; ii) modo tempo com uma taxa de aquisição de 60 pulsos por segundo e marcas de referencia espacial impressas de metro

a metro. Os perfis EM foram efetuados com um sistema EM38-MK2 (Geonics), equipado com duas bobines de receção espaçadas de 0,5 m e 1 m da bobine de indução, com GPS de dupla frequência, para registo de posição das medidas. O processamento de dados de GPR foi feito com o programa RADAN 7.0 (GSSI) e os de EM com o programa Surfer 12 (Golden).

RESULTADOS

Os resultados que se podem deduzir desta campanha são baseados na interpretação conjunta dos radargramas processados e dos registos de condutividade elétrica e suscetibilidade magnética efetuados e que cobrem parte da gruta (Fig. 2). A obtenção dos radargramas envolveu o seguinte processamento de sinal: corte da onda superficial; remoção do ruído de fundo; filtro horizontal passa alto; desconvolução preditiva. No caso dos dados de EM uma vez que foram obtidos sobre perfis próximos com com localização precisa fez-se a sua interpolação para uma área delimitada pelo contorno dos dados.

GEORRADAR

As Figuras 3, 4 e 5 representam os radargramas obtidos nos perfis AA', BB' e CC' representados na Fig.2. Sobre eles foram marcados vários elementos interpretativos. As linhas tracejadas assinalam descontinuidades identificadas nos radargramas, as quais ou são produzidas nas interfaces entre camadas ou produzidas em zonas de fracturação. Nota-se em todos eles uma camada superficial de espessura variável (~0.5 m), predominantemente homogénea, que se considera corresponder ao solo. Interpretamos os refletos dispersos que se encontram nessa camada como efeito de pedras que possam existir no solo. Sob a camada de solo surge outra camada cortada por abundantes refletos subverticais que associamos a uma camada calcária extensamente fissurada. Ao longo dos radargramas notam-se algumas regiões muito uniformes. Correspondem a zonas de absorção elevada, prováveis locais de retenção de água. A base dos radargramas é

dominada por uma zona curva fortemente refletora que associamos à interface rocha ar devida à presença da gruta.

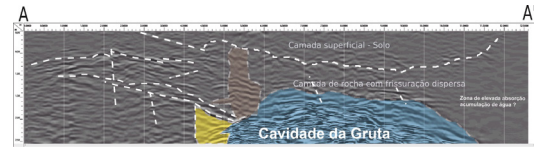


Figura 3- Radargrama interpretado do perfil AA', com 12,6 m de comprimento e orientado NE-SW (Fig. 2). A gruta (mancha azulada) começa um pouco antes da posição dos 5 m, a partir do início do perfil, e estende-se até cerca dos 11 m. Entre os 5 m e os 6 m nota-se uma ona de fraturação extensa (mancha castanha) que poderá corresponder a cavidades menores.

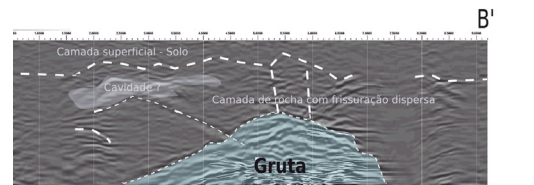


Figura 4- Radargrama interpretado do perfil BB', com 9,2 m de comprimento e orientado N-S (Fig. 2). A gruta (mancha azulada) começa um pouco antes da marca dos 3 m, e estende-se até cerca dos 7,5 m. Entre os 2 m e os 4 m, muito próximo da superfície, existe uma região de alta reflectividade (mancha cinza clara), que poderá corresponder a outra cavidade.

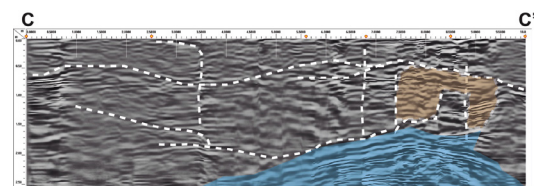


Figura 5- Radargrama interpretado do perfil CC', com 10 m de comprimento, realizado à volta do orifício que serve de entrada da gruta. As marcas circulares sobre o eixo das abcissas estão em correspondência com as marcas dos vértices do perfil assinaladas na Fig. 2.

INDUÇÃO ELETROMAGNÉTICA

As Figuras 6 e 7 representam a distribuição espacial da condutividade elétrica e suscetibilidade magnética estimadas a dois níveis de profundidade, 0,75 m e 1,5 m, na área limitada pelos perfis de EM realizados, assinalados na Fig. 2. Para uma

melhor interpretação destes resultados projetou-se os limites do setor A da gruta sobre estas distribuições. Os diagramas foram representados usando a mesma paleta de cores nas quatro distribuições, cujos valores absolutos estão indicados na escala de cores de cada diagrama. Numa apreciação geral verifica-se existirem diferenças significativas nos valores das grandezas nos dois níveis de profundidade que as medições reportam; cada uma das distribuições dá conta da variabilidade lateral verificada. interface rocha ar devida à presença da gruta.

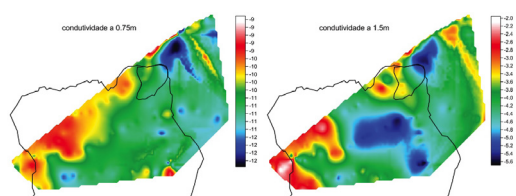


Figura 6- Distribuição espacial da condutividade elétrica, estimada por interpolação dos valores medidos sobre os perfis assinalados na Fig. 2. Esquerda: condutividade para a profundidade 0,75 m. Direita: condutividade para a profundidade 1,5 m.

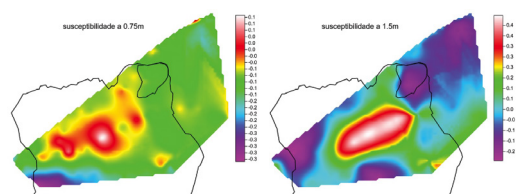


Figura 7- Distribuição espacial da susceptibilidade magnética, estimada por interpolação dos valores medidos sobre os perfis assinalados na Fig. 2. Esquerda: susceptibilidade para a profundidade de 0,75 m. Direita: susceptibilidade para 1,5 m.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

A interpretação dos perfis de GPR efetuados sobre o setor A da Lapa do Sono permite perceber o estado de fragmentação do meio cársico onde a cavidade se insere e esboçar a envolvente da cobertura desta cavidade. A diferença entre o padrão de refletividade produzido no radargrama do perfil AA', na posição em que este atinge a gruta ~ 4 m,

assinalado por mancha amarelada na Fig. 3, e o correspondente padrão em posições mais avançadas (mancha azulada) pode indicar a presença de sedimentos sob a cobertura no primeiro troço. Esse fato confere à reflexão um padrão diferente daquele que se produz quando sob a cobertura existe ar. Verifica-se o mesmo comportamento no radargrama do perfil BB', precisamente na região em que este atinge a gruta, faixa entre os ~ 3 m e os ~ 4 m. Conclui-se assim que o setor entre o N e NE em relação à entrada, se encontra preenchida por sedimentos numa extensão que poderá ultrapassar os limites conhecidos em mais de 1 m. Esta conclusão é reforçada pelo perfil CC' que nas secções correspondentes a esta zona (entre 0 m e 2,5 m e entre 8,5 m e 10 m) revelam padrões de refletividade compatíveis com a cobertura da gruta, mas distintos dos que se verificam quando a interface é rocha-ar.

Relativamente aos dados de EM (Fig. 6 e 7) confirma-se que as regiões de cavidade identificadas no GPR apresentam condutividade elétrica mais baixa do que aquelas onde não existe cavidade. As regiões onde a condutividade é mais elevada coincidem com as zonas dos radargramas onde se deteta maior absorvidade. Estas observações são, para os dois conjuntos de resultados, compatíveis com zonas de retenção de água; a presença de água aumenta a condutividade. De uma maneira geral verifica-se que nas zonas onde há sobreposição de dados de EM e GPR, os dados de EM são compatíveis com as interpretações feitas a partir da análise dos resultados de GPR isoladamente. Facto que ajuda a validar os modelos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi cofinanciado pela União Europeia através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional, enquadrado no COMPETE 2020 (Programa Operacional da Competitividade e Internacionalização) através do projeto ICT (UID/GEO/04683/2013) com a referência POCI-01-0145-FEDER-007690 e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento

Regional (FEDER), através do programa INALENTEJO, no âmbito do projeto IMAGOS – Innovative Methodologies in Archaeology, Archaeometry and Geophysics – Optimizing Strategies X APOLLO – Archaeological and Physical On-site Laboratory – Lifting Outputs (ALENT-07-0224-FEDER-001760).

BIBLIOGRAFIA

- Beres, M., Luetscher, M., & Olivier, R. 2001. «Integration of ground-penetrating radar and microgravimetric methods to map shallow caves». *Journal of Applied Geophysics*, 46(4), 249-262.
- Doolittle, J. A., & Collins, M. E. 1998. «A comparison of EM induction and GPR methods in areas of karst». *Geoderma*, 85 (1), 83-102.
- El-Qady, G., Hafez, M., Abdalla, M. A., & Ushijima, K. 2005. «Imaging subsurface cavities using geoelectric tomography and ground-penetrating radar». *Journal of Cave and Karst studies*, 67 (3), 174-181.
- Fernandes, R., Arias, P., Diniz, M., Tátá, F., Rodrigues, P. & Rocha, L. 2015. «A Lapa do Sono (Sesimbra Portugal) News about a Neolithic funerary context», *Papers from the II International Conference of Transition Archaeology: Death Archaeology*, BAR International Series 2708, 29-34.
- Lazzari, M., Loperte, A., & Perrone, A. 2010. «Near surface geophysics techniques and geomorphological approach to reconstruct the hazard cave map in historical and urban areas». *Advances in Geosciences*, 24 (24), 35-44.
- Milson, John 2003. *Field Geophysics* third edition. John Wiley and Sons Ltd. Chichester.
- Reynolds, J.M. 1997. *An introduction to applied and environmental geophysics*, John Wiley and Sons, England.

ANÁLISIS PIXE EN MUESTRAS ÓSEAS SUBFÓSILES: ENSAYO DE UN PROTOCOLO DE PREPARACIÓN

PIXE ANALYSIS IN SUBFOSSIL BONE SAMPLES: TESTING A PREPARATION PROTOCOL

García-Viñas, E.

Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales.
Universidad Pablo de Olavide.

Gómez Tubío, B.

Departamento de Física aplicada III.
Universidad de Sevilla
Centro Nacional de Aceleradores.
Universidad de Sevilla, CSIC y Junta de Andalucía

Ortega-Feliú, I.

Centro Nacional de Aceleradores. Universidad de Sevilla,
CSIC y Junta de Andalucía

Bernáldez-Sánchez, E.

Departamento de Sistemas Físicos, Químicos y Naturales.
Universidad Pablo de Olavide.
Laboratorio de Paleontología y Paleobiología. Instituto
Andaluz del Patrimonio Histórico

RESUMEN

Los huesos subfósiles son una fuente de información que va más allá del estudio taxonómico y tafonómico a nivel macroscópico. En este sentido, las técnicas de ADN antiguo y las físico-químicas están aportando nuevas perspectivas a los análisis paleobiológicos llegando a describir patrones de domesticación, migración, contaminación ambiental, etc. No obstante, el proceso de diagénesis, por el que pasan todos los restos subfósiles, conlleva una problemática asociada que afecta a este tipo de estudios genéticos y físico-químicos. Además de las pérdidas de material que se producen por erosión, la composición química se puede ver afectada por procesos de disolución, precipitación, absorción, sustitución mineral y recristalización. Todos estos problemas de contaminación están siendo tratados por diferentes especialistas que preparan las muestras en función de los objetivos a alcanzar y de las técnicas a utilizar. Con este trabajo de investigación se pretende desarrollar un protocolo de preparación de muestras efectivo para la detección de contaminaciones ambientales prehistóricas e históricas a partir del estudio de elementos traza con una técnica no destructiva, PIXE.

Palabras clave: PIXE, elementos traza, diagénesis, bioacumulación, subfósil.

ABSTRACT

Nowadays, we are obtaining new information about our history using genetic and physico-chemical analysis on subfossil bones. Nevertheless, during the fossilization there are several processes that could change the results of these kinds of analysis. The chemical composition could change due to processes of dissolution, precipitation, absorption, mineral substitution or recrystallization. All of these problems are being studied by different research teams with different objectives, but in this paper, we have essayed some protocols to clean samples in the study of ancient bioaccumulations registered in subfossil bones using PIXE technique.

Key words: PIXE, trace elements, diagenesis, bioaccumulation, subfossil.

1. INTRODUCCIÓN

El tejido óseo es un tipo especializado de tejido conjuntivo que, entre otras funciones, sirve como reservorio de elementos esenciales para el organismo (Glimcher, 1998; Barone, 1999). No obstante, dicha función, también favorece la bioacumulación de algunos metales derivados de la polución (Arnay-De-La-Rosa et al., 1998; Baranowska et al., 1995; González-Reimers et al., 2003; Grattan et al., 2002; Martínez-García et al., 2005), motivo por el cual los huesos subfósiles pueden utilizarse como un método indirecto de medida de la contaminación ambiental en la antigüedad, al menos desde los orígenes de la metalurgia durante la prehistoria reciente (Nocete, 2006). Por ejemplo, en el sur de la Península Ibérica se han detectado niveles elevados de Cu, Zn, Pb y As en muestras de suelo y bivalvos datados en la Edad del Cobre (Aléx et al., 2004; Nocete et al., 2005), pero no se han realizado análisis en restos óseos. Estos son por lo general escasos y suelen llevarse a cabo en huesos de humanos que durante su vida pudieron desarrollar actividades altamente contaminantes (Martínez-García et al., 2005), siendo aún menos frecuentes los trabajos sobre bioacumulación de metales en huesos de animales (Bernáldez et al., 2013). En los huesos subfósiles existe además la probabilidad de encontrar trazas de elementos incorporados durante el proceso de fosilización¹, ya que los huesos se mineralizan normalmente con carbonatos, sílice o pirita. Durante este proceso se pierde la materia orgánica y se producen cambios en la cristalinidad y porosidad, pudiéndose detectar variaciones en propiedades químicas relacionadas con la disolución, precipitación, absorción, sustitución de minerales y recristalización (Carvalho et al., 2004). En relación con todos estos procesos, Shafer et al. (2008) establecen dos tipos principales de contaminación de los huesos durante la fosilización: oclusión

e intrusión de partículas del suelo en los poros, y absorción y reemplazamiento de algunos elementos en la estructura ósea. En este sentido es destacable el estudio bioestratinómico realizado por Trueman et al. (2004) en el Parque Nacional de Ambosely (Kenia), donde se describen los diferentes minerales (barita, calcita, trona, crandalita y probablemente sepiolita) que se incorporan al hueso antes del enterramiento. Además, esta modificación en la composición del hueso subfósil se puede ver incrementada durante la fase diagenética, cuando la bioerosión y las reacciones químicas son más importantes (Hedges, 2002). En línea con esta idea, análisis realizados sobre huesos subfósiles determinan la presencia de elementos exógenos incorporados a los mismos durante la diagénesis (Carvalho et al., 2004; Farnum et al., 1995). Por lo tanto, en los estudios de elementos traza de huesos subfósiles es importante destacar la incorporación de algunos de estos elementos durante el proceso de fosilización (Kyle, 1986) y es por eso que el objetivo principal de este trabajo es diseñar un protocolo de preparación de muestras que asegure la eliminación de ese aporte químico diagenético antes de realizar el análisis mediante la técnica PIXE. Una técnica que no siendo la más común en este tipo de estudios (Shafer et al., 2008), es aplicada en el análisis de muestras óseas arqueológicas (Elliott & Grime, 1993; Gaschen et al., 2008; Goodwin et al., 2007; Müller & Reiche, 2011; Reiche et al., 1999) y presenta la ventaja de ser una técnica no destructiva.

2. METODOLOGÍA

Antes de comenzar a describir la metodología empleada en este ensayo, resulta interesante destacar que la composición química de los mismos se modifica con el curso de la vida del animal (Fernández-Tresguerres et al., 2006) y que las concentraciones de los elementos no sólo son diferentes en los distintos huesos del esqueleto (Brätter et al., 1977), sino que también varían dentro de la estructura del mismo (Carvalho et al., 2004). Además de comprobarse que

¹ El proceso de fosilización está dividido en dos fases separadas por el enterramiento (López & Truyols; 1994): fase bioestratinómica y fase diagenética.



Figura 1- Esqueleto casi completo de un asno en el yacimiento arqueológico islámico "C/ Dos aceras 42-48" en Málaga.

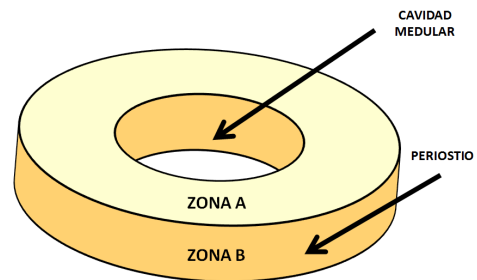


Figura 2- Los análisis por PIXE se llevaron a cabo en dos zonas del hueso, una interna y otra en el periostio. En esta última es donde se suelen analizar los huesos mediante técnicas no destructivas.

diferentes análisis realizados en un mismo hueso esponjoso presentan resultados muy dispares (Grupe, 1988), por lo que se aconseja realizar los análisis en hueso compacto (por ejemplo en las diáfisis de huesos largos), hay que tener en cuenta que dentro de dicho hueso compacto la distribución de elementos también varía transversalmente a lo largo de la pared del mismo (Carvalho et al., 2004). Por ello, siguiendo la recomendación de Grupe (1988), se seleccionaron una tibia y un fémur de un asno (*Equus asinus*; Figura 1) rescatados dentro de un horno de cerámica islámico localizado en la ciudad de Málaga (España) y datado en el siglo XIV (yacimiento arqueológico C/ Dos Aceras 42-48; Bernáldez & Gamero, 2010). El estado de conservación de los huesos era malo y debido a su elevada porosidad presentaban una alta cantidad de partículas procedentes del suelo en el interior de su estructura; de esta forma se podría comprobar hasta qué punto son efectivos los procedimientos de limpieza. Se extrajeron muestras de unos dos centímetros de tamaño de ambos huesos y fueron tratadas siguiendo diferentes protocolos basados en los trabajos de Carvalho et al. (2004), Price et al. (1992) y Shafer et al. (2008). Los tratamientos de limpieza pueden resumirse en cuatro pasos: Paso 1: Lavado por inmersión en agua destilada en una cubeta de ultrasonidos

durante 15 minutos para eliminar los restos de matriz terrosa de la muestra. Paso 2: Lavado por inmersión en acetona o etanol en una cubeta de ultrasonidos durante 15 minutos para eliminar los componentes orgánicos del hueso. Paso 3: Lavado por inmersión en ácido acético (1 N), en ácido nítrico (0.1 N) o en una dilución (ambos a 1 M) de ácido acético-base [(NH₃OH)Cl] para eliminar compuestos inorgánicos de neoformación. Paso 4: Enjuagado con agua destilada y secado a temperatura ambiente, evitando contrastes térmicos. En total se han llevado a cabo 6 procesos de limpieza (Tabla 1), que han sido aplicados cada uno a una muestra de tibia y a otra de fémur. Las muestras óseas fueron analizadas en la cámara universal mediante la técnica PIXE en el Centro Nacional de Aceleradores (CNA). Se irradiaron con un haz de protones de 3 MeV de energía y con 1 mm de diámetro; los rayos X procedentes de la muestra fueron recogidos en un detector Si(Li) (área 30 mm², ventana de 8 µm de Be, resolución 145 eV) situado a 45° respecto de la normal de la muestra. Para la cuantificación se utilizó el programa GUPIXWIN (Campbell et al., 2010), utilizando como muestras de referencia un patrón de ceniza de hueso (NIST Bones1400) y otro de vidrio (NIST Glass1412).

Tabla 1- Descripción de los procesos de limpieza llevados a cabo en cada muestra de tibia (T) y de fémur (F).

Muestra	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Paso 4
F1	Agua destilada	Acetona	Ácido nítrico	Agua destilada
F2				
T1		Etanol	Ácido-Base	
T4				
F5		Etanol	Ácido-Base	
T5				
F3		Acetona	Ácido acético	
T2				
F4		Etanol	Ácido acético	
T7				
T3		Acetona	Ácido acético	
F7				

Tabla 2- Concentración (% en peso) de los diferentes elementos analizados en la parte interna de los huesos y tratados con ácido nítrico. Entre paréntesis se indica la incertidumbre.

Elemento	F1	F2	T1	T4
Si	0,309 (94)	0,270 (84)	0,258 (80)	0,287 (78)
Mn	0,155 (10)		0,0749 (86)	0,0677 (86)
S	0,513 (40)	0,468 (37)	0,305 (34)	0,465 (34)
Cl	0,083 (13)	0,093 (12)	0,048 (10)	0,079 (11)
Fe	1,979 (26)	1,870 (25)	3,176 (35)	3,857 (40)
Cu		0,0091 (31)		
Zn				0,0110 (37)
Sr	0,099 (14)	0,065 (12)	0,077 (16)	0,060 (12)
Pb		0,051 (16)		
P	9,303 (56)	7,770 (53)	7,753 (49)	7,399 (48)
Ca	23,48 (14)	20,47 (14)	18,18 (12)	18,86 (12)

Cada muestra de hueso se ha analizado en la parte interna (Figura 2, zona A), y en la parte externa (Figura 2, zona B). Para valorar la eficacia de los distintos protocolos diseñados se analizaron las muestras antes² y después del proceso de limpieza, junto con la tierra en la que habían estado enterrados.

² La parte externa de los huesos había sido cepillada durante el estudio paleobiológico (Bernáldez & Gamero, 2010).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ENSAYO DE LIMPIEZA

3.1.1 ANÁLISIS EN LA PARTE INTERNA DEL HUESO

El hueso está compuesto por agua, sales inorgánicas y materia orgánica. En relación con otros tejidos la proporción de agua es baja, en torno al 20% de su masa total, el restante 80% está compuesto por materia sólida. De este porcentaje, dos tercios son sales minerales: fosfato de calcio, carbonato de calcio, fosfato de magnesio y fluoruro de calcio; y un tercio corresponde al componente

orgánico: fibras osteocolágenas unidas entre sí por mucopolisacáridos ácidos (Davis, 1989). El mineral principal de este tejido es la hidroxiapatita fosfocálcica $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, no obstante, existen otros elementos que se encuentran de manera natural en el hueso en diferentes cantidades (Apostoli et al. 2009; Carvalho, Brito & Barreiros, 1998; Zaichick & Zaichick, 2010).

De todos los elementos detectados por PIXE (Ca, P, Si, Mn, S, Cl, Fe, Cu, Zn, Sr, Pb), sólo el Si y el Pb no formarían parte de los componentes normales presentes en un hueso. Mientras que el Pb podría ser un elemento incorporado por bioacumulación, el Si proviene del suelo, ya que es uno de los principales

elementos que componen las arenas y arcillas. Por lo tanto, detectar trazas de Si en una muestra indicaría la poca eficacia del tratamiento de limpieza, ya que ese Si estaría relacionado con la presencia de partículas de tierra en los poros. En todas las muestras preparadas con ácido nítrico (F1, F2, T1 y T4) se han detectado trazas de Si (Tabla 2), por lo que se considera que el tratamiento no ha eliminado completamente la contaminación diagenética. Este es el motivo por el cual no se pueden tener garantías de que las concentraciones de Mn, Cu, Zn y Pb no estén en parte justificadas por una contaminación *post-mortem*. Otro parámetro relacionado con un aporte mineralógico durante

Tabla 3- Concentración (% en peso) de los elementos traza presentes en la parte externa e interna de las muestras de hueso estudiadas. Entre paréntesis se indica la incertidumbre.

Elemento		F5	T5	F3	T2	F4	T7	T3	F7
Si	Ex	0,259 (84)	0,301 (93)	0,277 (89)	0,316 (97)		0,310 (78)		
	In								
Mn	Ex						0,036 (90)	0,04 (10)	
	In						0,033 (11)		
S	Ex	0,762 (51)	0,800 (53)	0,641 (52)	0,596 (54)	1,671 (48)	1,440 (53)	1,105 (60)	0,794 (54)
	In	0,362 (39)	0,319 (43)	0,331 (37)	0,301 (45)	0,347 (40)	0,306 (44)	0,203 (38)	0,581 (51)
Cl	Ex	0,279 (18)	0,083 (19)	0,402 (18)	0,372 (20)				
	In	0,481 (14)	0,388 (14)	0,414 (13)	0,297 (14)	0,068 (12)	0,053 (14)	0,036 (10)	0,118 (16)
Fe	Ex	0,989 (17)	1,490 (25)	0,771 (15)	1,661 (27)	0,992 (16)	1,796 (33)	1,361 (29)	0,687 (20)
	In	1,086 (18)	2,682 (31)	1,118 (19)	1,583 (22)	0,991 (17)	2,417 (35)	1,733 (23)	1,075 (22)
Cu	Ex		0,0122(39)			0,0138(32)	0,0230(50)	0,0200(50)	
	In		0,0089(31)						
Zn	Ex	0,0163(41)	0,0169(43)	0,0142(29)	0,0163(42)	0,0228(32)	0,0310(60)	0,0380(60)	0,019 (16)
	In	0,0088(26)				0,0125(29)			0,0140(40)
Sr	Ex	0,109 (13)	0,084 (15)	0,105 (12)	0,101 (14)	0,096 (13)	0,070 (17)	0,082 (17)	0,062 (16)
	In	0,069 (12)	0,072 (13)	0,081 (14)	0,084 (12)	0,078 (12)	0,082 (18)	0,063 (12)	0,115 (17)
Pb	Ex	1,766 (57)	1,419 (60)	0,267 (27)	0,456 (39)	3,270 (74)	2,255 (92)	0,948 (65)	0,278 (42)
	In	0,075 (16)	0,086 (19)						

la fosilización es la relación Ca/P³, que en la zona interna de estas muestras alcanza el valor más alto, esta mayor concentración de Ca podría estar justificada por la presencia de carbonatos de neoformación en el hueso. Además, en lo que respecta al estado de conservación de las muestras, a nivel macroscópico se observa una mayor erosión en las tratadas con ácido nítrico. Por lo tanto, se descarta el uso de este ácido en la limpieza del material óseo subfósil. Los resultados obtenidos en las muestras tratadas con los otros tratamientos no parecen evidenciar elementos relacionados con el proceso de diagénesis al no detectarse Si. Sin embargo, las muestras que fueron limpiadas con etanol y ácido-base (F5, T5) tienen trazas de Pb, que no se registran en las muestras tratadas con ácido acético y presentan mayores concentraciones de Cl (Tabla 3), el cual procede de la composición de la base [(NH₃OH)Cl], por lo que se debe tener en cuenta a la hora de realizar futuras interpretaciones. A la vista de los resultados de la parte interna del hueso parece que el tratamiento con ácido acético es el mejor de los ensayados.

3.1.2 ANÁLISIS EN LA PARTE EXTERNA DEL HUESO

El análisis realizado en el periostio es el más interesante en este estudio porque es la zona en la que se llevan a cabo la mayor parte de los análisis no destructivos en huesos. Como en el caso anterior, el primer criterio a tener en cuenta para valorar la eliminación de contaminación diagenética será la presencia de Si. Según éste, sólo algunas de las muestras tratadas con ácido acético no presentan trazas de Si (Tabla 3). Por lo que partir de este momento, los tratamientos donde se utiliza ácido-base quedan descartados. Las concentraciones en la zona externa de las muestras tratadas con ácido acético (tabla 3) son mayores que las obtenidas en la parte interna del hueso con varias excepciones: Las concentraciones de Sr

y Fe son similares en ambas secciones y no se detecta Cl en el periostio. El Cu y el Pb sólo se registran en la zona externa, siendo menores las concentraciones de Pb en las muestras preparadas con acetona y ácido acético, por lo que a la vista de los resultados éste parece el mejor tratamiento. Las diferencias halladas entre las concentraciones de las zonas interna y externa del hueso, indican la conveniencia de llevar a cabo los análisis químicos en la parte interna siempre que sea posible, ya que está menos expuesta a la incorporación de elementos durante el proceso de fosilización.

3.2 ¿SE PODRÍA HABLAR DE BIOACUMULACIÓN EN LOS HUESOS DEL ASNO?

El hecho de haber estudiado muestras rescatadas en una antigua zona de alfarería aumenta la probabilidad de determinar metales exógenos en los huesos y la tierra analizada. Análisis arqueométricos llevados a cabo en cerámicas vidriadas de la Península Ibérica describen en su composición los mismos elementos determinados en los huesos estudiados. Por ejemplo, en cerámicas medievales de Madinat-Al-Zahra, datadas en el s. XI, se registraron Pb, Fe, Ca, Mg, Mn, Cu, Si y Sn en vidrios melados, blancos, verdes y negros y Si, Al, Ti, Ca, Mg, Na y K en las pastas, a partir de su análisis con EAA, DRX, XRF y SEM/EDX (González, González & González, 1992). Esta misma composición ha sido descrita en cerámica dorada del s. XI, presente en varios yacimientos arqueológicos de Zaragoza: "P^o de la Independencia", "Diputación Provincial de Zaragoza", "Fleta 2002" y "Fleta 2005". Los análisis mediante ICP-OES y SEM mostraron que las pastas tenían en su composición Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ba y Sr y los esmaltes Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Sn, Pb (Ortega et al., 2012). Por todo ello, la contaminación del suelo y la de los huesos, ya sea por ingestión (suponiendo que el asno habitará en la zona de influencia de esta actividad productiva) o por contaminación diagenética podría estar justificada por la práctica alfarera llevada a cabo en ese área.

³ La proporción Ca/P es próxima a 2.15 en huesos frescos (Price et al., 1992: 520).

Durante el estudio paleobiológico del yacimiento arqueológico "C/ Dos Aceras 42-48" de Málaga se realizaron análisis mediante la técnica PIXE de algunos huesos del mismo asno (Bernáldez & Gamero, 2010). Al igual que en el trabajo de Vuorinen, Tappe & Mussalo-Rauhamaa (1990), sólo se limpiaron las muestras mediante cepillado de la capa externa y el resultado fue una ingente cantidad de metales que presumiblemente habrían sido ingeridos por el animal en vivo (similares a los resultados obtenidos en F6 y T6, Tabla 4). No obstante, se analizó también la matriz terrosa y como se observa en la Tabla 4 dichos metales también se encontraron en el sustrato, por lo que probablemente parte de los elementos registrados en los huesos proviniesen de una contaminación externa durante la diagénesis. Sin embargo, no se podía desechar la idea de que hubiera algún tipo de contaminación en vida del asno porque no se podían discriminar cuáles eran los elementos intrusivos ni qué cantidades provenían de la diagénesis (Carvalho & Marques, 2008; Carvalho et al., 2004; Patterson et al., 1991; Rebôcho et al., 2006; Zapata et al., 2006). Posteriormente se limpiaron utilizando el procedimiento descrito anteriormente, acetona y ácido acético, y los resultados de PIXE en la parte interna (T3 y F7) no mostraron trazas de Si, Mg, Al, K, Ti, Cr, Mn ni Pb, contrariamente a los resultados de los análisis realizados en las muestras que sólo fueron cepilladas (Tabla 4). Unos elementos incorporados al hueso durante el proceso de fosilización y que certifican, en parte, la validez del protocolo de limpieza. Por otro lado, las cantidades de otros elementos como Zn, Cl y Sr son similares a las concentraciones obtenidas en los huesos de un caballo actual (Reiche et al., 1999), por lo que estos valores se podrían asumir como normales en los huesos de un equino. También podría tratarse de valores normales los detectados para S, aunque son algo mayores que los obtenidos para el caballo actual. En lo que respecta al Fe, los datos obtenidos están entre el 1% y el 2%, sin embargo es difícil determinar el origen de este elemento porque las concentraciones de hierro en huesos humanos actuales varían de 0,01% a 5,9% (Apostoli et al., 2009;

Carvalho et al, 1998; Zaichick & Zaichick, 2010). Por lo tanto, se necesita un estudio más profundo de la presencia de Fe en équidos para poder interpretar correctamente este registro. Por último, cabe destacar el Pb como elemento bioacumulable en el hueso, ya que la mera presencia del mismo indicaría una contaminación ambiental relacionada con la producción cerámica (el Pb es uno de los componentes principales del vidriado). Sin embargo, en ninguna de las dos muestras analizadas se detecta Pb. Probablemente este animal no vivió en la zona, sino que depositado en el horno una vez finalizada la actividad alfarera y por eso no incorporó trazas de metales en su organismo.

Tabla 4- Resultados del análisis PIXE del exterior de dos muestras control que sólo fueron limpiadas mediante cepillado. Elementos como el Ti, Cr o Mg no se detectan en las muestras limpiadas y sí en las muestras de tierra (T5T6). Entre paréntesis se indica la incertidumbre.

Elemento	F6	T6	T5T6
Mg	0,84 (10)	1,17 (12)	1,193(90)
Al	3,189 (87)	5,24 (11)	5,82(31)
Si	4,890 (81)	9,180 (97)	24,1(12)
P	7,974 (71)	7,665 (63)	
S	0,675 (40)	0,687 (37)	0,053(24)
K	0,252 (24)	0,499 (26)	1,661(90)
Ca	23,07 (18)	24,80 (16)	6,336 (52)
Ti	0,087 (17)	0,129 (14)	0,292(18)
Cr		0,040 (11)	0,066 (10)
Mn		0,0593 (95)	0,0210(41)
Fe	1,231 (22)	2,275 (29)	2,48(13)
Cu	0,0389 (83)	0,0216 (42)	0,0173(31)
Zn	0,0237 (80)	0,0254 (45)	
Sr	0,095 (14)	0,070 (12)	0,0223(60)
Pb	1,878 (68)	1,425 (52)	0,252(30)

4. CONCLUSIONES

La validez de la técnica empleada ya había sido corroborada en investigaciones anteriores, por lo que la primera de las conclusiones que se podrían extraer de este estudio es el diseño del protocolo de preparación que se aplicará en las

muestras en el futuro. Este consiste en una secuencia de lavados de 15 minutos en una cubeta de ultrasonidos que se comienza con un primer lavado por inmersión en agua destilada, se continúa por uno con acetona y se termina con otro en ácido acético. Posteriormente, se lleva a cabo un enjuagado con agua destilada y se deja secar a temperatura ambiente. La segunda conclusión está relacionada con la zona del hueso en la que se deben realizar los análisis. Al igual que otros estudios, en este caso se han detectado diferencias en la concentración de elementos traza entre la zona interna y externa del hueso. El periostio, presenta mayores concentraciones de metales, por lo que podría no estar completamente limpio. Esta zona es la que está en contacto con el sustrato y en la que la contaminación diagenética sería mayor, por lo tanto los análisis deberían llevarse a cabo en la parte interna del hueso, siempre que fuera posible. Por último, el grado de polución detectado en la zona alfarera se ha obtenido a partir del análisis del suelo, aunque cabría desechar esta posibilidad la bioacumulación de metales en el esqueleto del asno analizado, puesto que las concentraciones obtenidas de los metales se encuentran dentro de los niveles normales en huesos actuales de caballo. Queda pendiente de un estudio pormenorizado la presencia de Fe, debido a la alta variabilidad detectada en los estudios de concentraciones de este elemento en huesos humanos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación proporcionada por la Junta de Andalucía al Proyecto de Excelencia "Nuevo enfoque técnico-metodológico para la conservación y conocimiento del patrimonio arqueológico orgánico: Paleobiología, ADN antiguo y análisis físico-químicos".

BIBLIOGRAFÍA

Aléx, E., Nocete, F., Nieto, J.M., Sáez, R. & Bayona, M.R. 2004. "Estudio del impacto medioambiental de la metalurgia prehistórica en el Andévalo onubense: contaminación

de las aguas, deforestación y erosión". In F. Nocete, (coord.), *Odiel. Proyecto de investigación arqueológica para el análisis del origen de la desigualdad social en el suroeste de la Península Ibérica* (pp 325-342). Sevilla: Arqueología Monografías. Junta de Andalucía.

- Apostoli, P., De Palma, G., Catalani, S., Bortolotti, F. & Tagliaro, F. 2009. "Multielemental analysis of tissues from Cangrande della Scala, Prince of Verona, in the 14th century". *Journal of Analytical Toxicology*, 33, 322-327.
- Arnay-De-La-Rosa, M., Gonzalez-Reimers, E., Velasco-Vazquez, J., Galindo-Martin, L., Delgado-Ureta, E., Santolaria-Fernandez, F. & Barros-Lopez, N. 1998. "Comparison of bone lead in Pre-Hispanic, 18th century and modern population of Tenerife". *The Science of the Total Environment*, 209, 107-111.
- Baranowska, I., Czernickib, K. & Aleksandrowicz, R. 1995. "The analysis of lead, cadmium, zinc, copper and nickel content in human bones from the Upper Silesian industrial district". *The Science of the Total Environment*, 159, 155-162.
- Barone, R. (1999). *Anatomie comparée des mammifères domestiques. Tome 1, Ostéologie*. París: Vigot.
- Bernaldez, E. y Gamero, M. 2010. *Informe paleobiológico de la Calle Dos Aceras 42-48 (Málaga)*. Informe inédito.
- Bernaldez, E., García-Viñas, E., Gómez, A., Ontiveros, E. & Rodríguez, M.N. 2013. "Retazos de la alimentación, salubridad y contaminación ambiental en un buque del s. XIX. Análisis paleobiológico y tafonómico de los restos faunísticos del Fougueux - Pecio de Camposoto (Cádiz)". In X. Nieto, A. Ramírez & P. Recio (Coord.), *Actas del I congreso de arqueología naval y subacuática* (pp 1109-1119). Madrid: Ministerio de Educación, cultura y Deporte.
- Bräter, P., Garwlik, D., Lausch, J. & Rösick, U. 1977. "On the distribution of trace elements in human skeletons". *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 37, 393-403.
- Campbell, J.L., Boyd, N.J., Grassi, N., Bonnick, P. & Maxwell, J.A. (2010). *NIMB268*, 3356-3363.
- Carvalho, M.L. & Marques, A.F. 2008. "Diagenesis evaluation in Middle Ages human bones using EDXRF". *X-Ray Spectrom*, 37, 32-36.
- Carvalho, M.L., Marques, A.F., Lima, M.T. & Reus, U. 2004. "Trace elements distribution and post-mortem intake in human bones from Middle Age by total reflection X-ray fluorescence". *Spectrochimica Acta Part B* 59, 1251- 1257.
- Carvalho, M.L., Brito, J. & Barreiros, M.A. 1998. "Study of trace element concentrations in human tissues by EDXRF Spectrometry". *X-ray Spectrometry*, 27, 198-204.
- Davis, S.J.M. 1989. *La arqueología de los animales*. Barcelona: Bellaterra.
- Elliott, T.A. & Grime, G.W. 1993. "Examining the diagenetic alteration of human bone material from a range of archaeological

- burial sites using nuclear microprobe". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 77, 537-547.
- Farnum, J., Glascock, M., Sanford M. & Gerritsen, S. 1995. "Trace elements in ancient human bone and associated soil using NAA". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 196, 267-274.
- Fernández-Tresguerres, I. Alobera, M.A., Del Canto, M. y Blanco, L. 2006. "Bases fisiológicas de la regeneración ósea I. Histología y fisiología del tejido óseo". *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*, 11, 47-51.
- Gaschen, A.A.M., Döbeli, M., Markwitz, A., Barry, B., Ulrich-Bochsler, S. & Krähenbühl, U. 2008. "Restrictions on fluorine depth profiling for exposure age dating in archaeological bones". *Journal of Archaeological Science*, 35, 535-552.
- Glimcher, M.J. 1998. "The Nature of the Mineral Phase in Bone: Biological and Clinical Implications". In L.V Aviol, & S.M. Krane, (Ed.), *Metabolic Bone Disease and Clinically Related Disorders* (pp. 23-50). Elsevier.
- González, F., González, M. & González, C. 1992. "Estudio arqueométrico de algunas cerámicas medievales de Madinat Al-Zahra (Córdoba)". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31, 641-498.
- González-Reimers, E., Velasco-vázquez, J., Aray-De-La-Rosa, M., Alberto-Barroso, V., Galindo-Martín, L. & Santolaria-Fernández, F. 2003. "Bone cadmium and lead in prehistoric inhabitants and domestic animals from Gran Canaria". *The Science of the Total Environment*, 301, 97-103.
- Goodwin, M.B., Grant, P.G., Bench, G. & Holroyed, P.A., 2007. "Elemental composition and diagenetic alteration of dinosaur bone: distinguishing micron-scale spatial and compositional heterogeneity using PIXE". *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 253, 458-476.
- Grattan, J., Huxleya, S., Karakib, L.A., Tolanda, H., Gilbertsonc, D., Pyattd, B. & Al Saadb, Z. 2002. "Death...more desirable than life'? The human skeletal record and toxicological implications of ancient copper mining and smelting in Wadi Faynan, southwestern Jordan". *Toxicol. Ind. Health*, 18, 297-307.
- Grupe, G. 1988. "Impact of the choice of bone samples on the trace element data in excavated human skeletons". *Journal of Archaeological Science*, 15, 123-129.
- Hedges, R.E.R. 2002. "Bone diagenesis: an overview of processes". *Archaeometry*, 44, 319-328.
- Kyle, J.H. 1986. "Effect of Post-burial Contamination on the Concentrations of Major and Minor Elements in Human Bones and Teeth - The Implications for Palaeodietary Research". *Journal of Archaeological Science*, 13, 403-416.
- López, N. & Truyols, J. 1994. *Paleontología*. Madrid: Editorial Síntesis.
- Martínez-García, M.J., Moreno, J.M., Moreno-Clavel, J., Vergara, N., García-Sánchez, A., Guillamón, A., Portí, M. & Moreno-Grau, S. 2005. "Heavy metals in human bones in different historical epochs". *Science of Total Environment*, 348, 51-72.
- Müller, K. & Reiche, I. 2011. "Differentiation of archaeological ivory and bone materials by micro-PIXE/PIGE with emphasis on two Upper Palaeolithic key sites: Abri Pataud and Isturitz, France". *Journal of Archaeological Science*, 38, 3234-3243.
- Nocete, F. 2006. "The first specialized copper industry in the Iberian Peninsula: Cabezo Juré (2900-2200 BC)". *Antiquity*, 80, 646-654.
- Nocete, F., Álex, E., Nieto, J.M., Sáez, R. & Bayona, M.R. 2005. "An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy". *Journal of Archaeological Science*, 32, 1566-1576.
- Ortega, J.M., Gutiérrez, F.J., Pérez-Arantegui, J. & Déléry, C. 2012. "La cerámica dorada en el noroeste de la Península Ibérica: taifas de Zaragoza y Albarracín". *Actas del I Congreso Internacional Red Europea de Museos de arte Islámico*, 219-251.
- Patterson, C., Ericson, J., Manea-Krichen, M. & Shirahata, H. 1991. "Natural skeletal levels of lead in *Homo sapiens sapiens* uncontaminated by technological lead". *The Science of the Total Environment*, 107, 205-236.
- Price, T.D., Blitz, J., Burton, J. & Ezzo, J.A. 1992. "Diagenesis in Prehistoric Bone: Problems and Solutions". *Journal of Archaeological Science*, 19, 513-529.
- Rebôcho, J., Carvalho, M.L., Marques, A.F., Ferreira, F.R. & Chettle, D.R. 2006. "Lead post-mortem intake in human bones of ancient populations by ¹⁰⁹Cd-based X-ray fluorescence and EDXRF". *Talanta*, 70, 957-961.
- Reiche, I., Favre-Quattropiani, L., Calligaro, T., Salomon, J., Bocherens, H., Charlet, L. & Menu, M. 1999. "Trace element composition of archaeological bones and postmortem alteration in the burial environment". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 150, 656-662.
- Shafer, M.M., Sikerb, M., Overdier, J.T., Ramsic, P.C., Teschler-Nicolad, M. & Farrell, P.M. 2008. "Enhanced methods for assessment of the trace element composition of Iron Age bone". *Science of the Total Environment*, 401, 144-161.
- Trueman, C.N., Behrensmeier, A.K., Tuross, N & Weiner, S. 2004. "Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids". *Journal of Archaeological Science*, 31, 721-739.
- Vuorinen, H.S., Tappe, U. & Mussalo-Rauhamaa, H. 1990. "Trace and Heavy Metals in Infants, Analysis of Long Bones from Ficana, Italy,

- 84th Century BC". *Journal of Archaeological Science*, 17, 237-254.
- Zapata, J., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J. & Tovar, P. 2006. "Diagenesis, not biogenesis: Two late Roman skeletal examples". *Science of the Total Environment*, 369, 357-368.
- Zaichich, S. & Zaichich, V. 2010. "The effect of age and gender on 38 chemical element contents in human iliac crest investigated by instrumental neutron activation analysis". *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 24, 1-6.

ESTUDIO PRELIMINAR DE ESTACIONALIDAD UTILIZANDO DIENTES DE FAUNA MEDIANTE ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER

PRELIMINARY STUDY OF SEASONALITY USING FAUNA TEETH BY ANALYSIS OF PLASMA SPECTROSCOPY INDUCED BY LASER

A. J. Sánchez Flores

Departamento de Prehistoria. Facultad de Geografía e Historia. Universidad Complutense. Madrid, España

A. Marín-Roldán

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. Madrid, España

J. Yravedra

Departamento de Prehistoria. Facultad de Geografía e Historia. Universidad Complutense. Madrid, España

J. O. Caceres

Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. Madrid, España

RESUMEN

Los estudios de estacionalidad se han desarrollado durante mucho tiempo, con diferentes métodos, sin que ninguno de ellos haya demostrado ser resolutivo. En este trabajo se propone una alternativa a los métodos directos estacionales mediante la aplicación de una nueva metodología basada en la técnica de espectroscopia de ablación láser: LIBS. Esta técnica de análisis se ha aplicado a 54 cuartos premolares deciduales (DP4) de cerdos, y los datos obtenidos tras el análisis de los elementos Mg, Na e H α arrojan un índice de correlación de 0,66 ($R^2=0,66$), lo que sugiere unas perspectivas prometedoras para el futuro desarrollo de esta metodología aplicada al estudio de la estacionalidad.

Palabras clave: Estacionalidad, LIBS, Bioarqueología, Zooarqueología.

ABSTRACT

Seasonal studies have been developed for a long time, with different methods, without any of them having proved to be conclusive. In this paper, an alternative to seasonal direct methods is proposed by the application of a new methodology based on the technique of laser ablation spectroscopy: LIBS. This technique of analysis was applied to 54 quarters premolar (DP4) of pigs, and the data obtained after the analysis of the elements Mg, Na and H α yield a correlation index of 0.66 ($R^2 = 0.66$), suggesting promising prospects for the future development of this methodology applied to the study of seasonality.

Key words: Seasonality, LIBS, Bioarchaeology, Zooarchaeology.

1. INTRODUCCIÓN.

Los estudios de estacionalidad aplicados al análisis de emplazamientos arqueológicos se centran en responder a cuestiones relativas al momento del año en el que se ocupó un yacimiento. Para ello, se han ideado una serie de técnicas que han sido divididas por algunos autores en dos bloques (Monks 1981 y Mateos Cachorro 2001): estudios de estacionalidad por métodos indirectos y directos.

MÉTODOS INDIRECTOS. De ellos, destacar los siguientes. El primero, el análisis químico del suelo, que consiste en el estudio del sedimento para encontrar los rastros químicos de cualquier sustancia (excrementos, grasas animales, etc.) que den información sobre marcadores estacionales particulares. El segundo está relacionado con la etología de los herbívoros y sus movimientos estacionales, como por ejemplo, la movilidad que experimentan estos buscando pastos de montaña en verano y pastos en zonas bajas en los momentos rigurosos del año.

MÉTODOS DIRECTOS. Se basan en el estudio de los restos de fauna presentes en el yacimiento. Por ejemplo, mediante el análisis de las cornamentas de cérvidos, la erupción de piezas dentarias, la fusión de epífisis o el estado de desgaste dentario a través de análisis variados, como el mesodesgaste o el microdesgaste.

Más interesantes son los estudios basados en las estructuras de crecimiento de la fauna, como los otolitos en los peces, las conchas de los moluscos o el estudio del cemento dentario de los mamíferos. Sin embargo, todas estas técnicas presentan limitaciones, o bien porque en algunos casos solo son aplicables a individuos inmaduros —emergencia de dientes, sustitución de piezas dentarias—, o bien porque solo sirven para individuos adultos —cementocronología— o para ciertos sexos, como las cornamentas en los machos de cérvidos, y en la mayor parte de ellos los resultados que ofrecen siguen mostrando una gran amplitud estacional (verano-otoño, invierno-primavera). En este trabajo se propone un análisis pionero sobre una muestra actual utilizando una técnica alternativa, el

método LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*). El objetivo de este trabajo es tratar de paliar las limitaciones de las técnicas tradicionales, verificando la viabilidad de la metodología LIBS para el análisis estacional. De cumplirse con el objetivo, se propondría la técnica LIBS como un posible método alternativo para los estudios de estacionalidad.

2. EL MÉTODO LIBS: ESPECTROSCOPIA DE ABLACIÓN LÁSER.

La técnica LIBS (Lie *et al.* 2006; Hahn y Omenetto 2010; Marcos Martínez *et al.* 2011; Haider y Khan 2012; Marín Roldán *et al.* 2013) se basa en la vaporización de una pequeña porción de la superficie de la muestra por la interacción con un pulso láser de alta energía, generando un plasma que emite una radiación correspondiente a los elementos presentes en ella. Por tanto, se obtiene un espectro que indica la composición elemental de la muestra (Figura 1). La cantidad de muestra vaporizada es del orden de los microgramos, por lo que se considera una técnica microdestructiva.

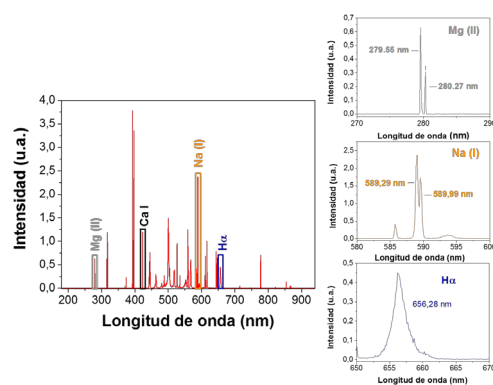


Figura 1- Espectro tipo de uno de los promedios de pulsos obtenidos, con la identificación de los elementos elegidos para el análisis: Mg II (gris), Na I (naranja) e H α (azul) y Ca I (negro), este último usado únicamente como patrón interno. A la derecha, ampliación de los mismos elementos con sus respectivas longitudes de onda.

Las ventajas más destacables de la metodología LIBS son: poca o nula preparación de la muestra; análisis rápido, multielemental y en cualquier

estado de agregación de la materia; y microdestrucción de la muestra. El desarrollo del análisis experimental se ha realizado con un láser de Nd: YAG (Figura 2) con Q-switch activo (Quantel, modelo Brio) que opera a 1064 nm, con una duración del pulso de 4 ns. El diámetro del haz es de 4 mm y la divergencia de 0,6 mrad. Las muestras se colocaron sobre un posicionador micrométrico X-Y-Z manual con una etapa de 0,5 mm de desplazamiento en cada coordenada para asegurar que cada pulso del láser incidía con precisión sobre el área seleccionada de la superficie dental. El haz láser se concentra en la superficie del diente con 100 mm de diámetro. Esta distancia de trabajo permite una fácil recolección y manipulación del plasma mientras que el enfoque proporciona una colocación precisa del haz sobre la muestra. La energía del pulso se ajusta a 20 mJ, y la frecuencia a 1 Hz. El intervalo de longitudes de onda utilizado fue 180 a 940 nm. El tiempo de integración del detector se ajustó a 20 ms. Para evitar la detección de la radiación de frenado (bremstralung), el detector se activa con un tiempo de retardo de 0.8 ms entre el pulso de láser y la adquisición del espectro.

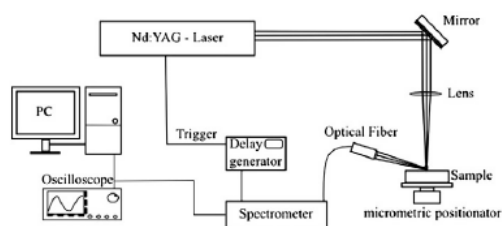


Fig. 1. The experimental setup, including a Nd:YAG laser, a delay generator, a micrometric

Figura 2- Configuración experimental (set up) de un sistema láser de Nd: YAG (Marín Roldán 2013).

3. MUESTRAS.

La investigación se realizó con muestras dentales de cerdos (*Sus scrofa domestica*) infantiles, provenientes de un matadero industrial con licencia y todos los certificados necesarios en el cumplimiento de los requisitos formales de la Unión

Europea. Estas muestras fueron criadas en los municipios de Crespos, Fontiveros y Flores de Ávila, en la comarca de La Moraña (Ávila) y destinados únicamente al consumo humano. Las muestras utilizadas en el presente estudio son dientes inferiores de cerdos infantiles, en concreto cuartos premolares deciduales (DP4), que aún estaban insertos en el hueso alveolar de la mandíbula. La totalidad de los individuos analizados tenían el M1 emergido y en algunos casos el alveolo del M2 empezaba a abrirse. Las mandíbulas fueron sometidas a un proceso de descarnación en el matadero. A continuación, se dejaron limpiar mediante métodos naturales de exposición al aire libre durante un periodo de seis meses y luego se procedió a su estudio en el laboratorio. El periodo que abarcan las muestras transcurre desde noviembre de 2013 a octubre de 2014, a excepción del mes de junio de 2014, durante el cual no se sacrificaron cerdos en el matadero. Cada mes de muestras incluía cinco individuos diferentes —excepto marzo, que sólo incluía cuatro individuos—, y de cada uno de ellos se extrajo el cuarto premolar decidual (DP4). El motivo de esta elección reside en que era el único diente lo suficientemente desarrollado como para llevar a cabo un análisis viable, debido a que el resto estaba en proceso de erupción o, como el M1, la posición oclusal todavía no había sido completada totalmente. Así, el número total de dientes asciende a cincuenta y cuatro (54). Una vez extraídos, los dientes fueron analizados directamente a temperatura ambiente y sin preparación alguna mediante LIBS.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Utilizando la base de datos del NIST, se identificaron las siguientes líneas espectrales, correspondientes a los elementos más representativos de la composición elemental de la muestra: Mg II (279,55 nm y 280,27 nm), Na I (589,29 nm y 589,99 nm), Ha (656,28 nm) y Ca I (422,67 nm). Esta última línea fue utilizada como "patrón interno", realizándose todas las relaciones elementales con respecto a ella (Figura 1).

En primer lugar, se realizó un análisis previo para la optimización de los parámetros del láser y la recogida de espectros. Para ello, se utilizó un M1 escogido al azar. Se realizaron tres series diferentes de promedios de cinco, diez y quince pulsos, precedidas siempre por tres pulsos de limpieza, que no se tuvieron en cuenta para el promedio de la posición. A continuación, se calculó la desviación estándar de cada serie, siendo el error de cada una mínimo y despreciable. Por tanto, para todos los análisis posteriores, se recogieron espectros de promedios de cinco pulsos, más tres pulsos de limpieza previos (Figura 3).

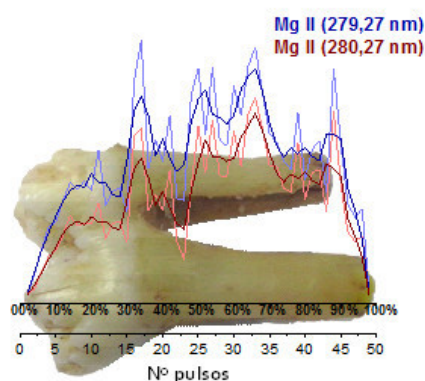


Figura 3- Gráfica del M1 usado como prueba para la optimización de los parámetros del láser. Montaje creado para escenificar el cambio de intensidad de las líneas espectrales de Mg II a lo largo del diente, desde la corona hasta la raíz, y su división en porcentajes para el análisis de los datos.

Este análisis también sirvió para comprender el comportamiento del Mg II. Dicho elemento produce un doblete, es decir, emite dos líneas espectrales a diferentes longitudes de onda. Sin embargo, la variación de ambas líneas espectrales es idéntica; luego cualquiera de las dos es apropiada para el estudio. Así, se eligió la primera para realizar la investigación: Mg II (279,55 nm) (Figura 3). El Na I también producía un doblete, por lo que se llevó a cabo la misma operación con este elemento. El análisis se desarrolló a lo largo de la raíz de cada diente, por lo que se obtuvieron

espectros de cada posición, desde la corona hasta el ápice. Debido a la diferente longitud de las muestras, tras la finalización de los análisis los dientes se dividieron en partes porcentuales, para así poder comparar los espectros equivalentes a la posición exacta del diente (Figura 3). Paralelamente, también fue necesario recoger los datos de temperatura de la zona de cría de los cerdos, proporcionados por la AEMET (Agencia Estatal de Meteorología). Estos datos muestran las variaciones diarias de T° registrados en la comarca de La Moraña a lo largo de los años 2013 y 2014 para la estación meteorológica de Mirueña-Embalse el Milagro (la representación gráfica de la T° se encuentra incluida en la Figura 4).

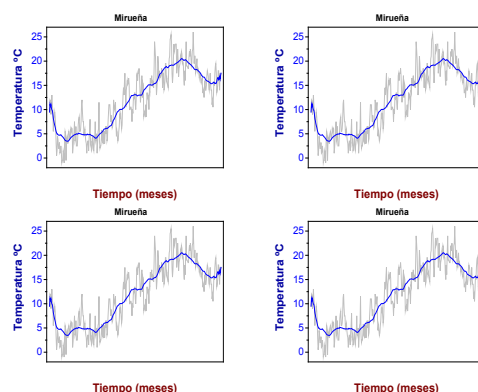


Figura 4- Gráficas de los datos de los dientes superpuestas a las de la temperatura de la estación de Mirueña: las tres primeras gráficas muestran la de los porcentajes del 60%, el 80% y el 50% del Mg II, la cuarta muestra la posible relación inversa para el porcentaje del 80% del Ha (ordenadas de mayor a menor índice de correlación (R^2)).

Una vez obtenidos los resultados de los 2.076 espectros, se realizó la proyección gráfica de la T° y de los datos de intensidad espectrales para cada elemento analizado (Mg II, Na I y Ha) de los dientes de los cinco individuos de cada mes para todo el año de muestra. Lo que puede observarse en un primer análisis es una variación de los elementos presentes en el diente a lo largo del año en función de la T° (Figura 4). En este sentido, se puede comprobar cómo cuando la temperatura asciende, el Mg II

parece seguir la misma tendencia, lo que puede sugerir una relación directamente proporcional entre ambas variables. En cambio, para el elemento Ha, la relación parece ser inversa (Figura 4). Además, la relación entre ambas variables se hace más precisa según el elemento que se elija. A este respecto, después de analizar el conjunto de 99 gráficas obtenidas de los tres elementos, el Mg II (279,55 nm) ha sido el que mejores resultados ha proporcionado, seguido del Ha (656,28 nm) y siendo el último el Na I (589,29 nm). De hecho, esta relación no solo cambia dependiendo del elemento, sino también dependiendo del porcentaje del que se trate dentro de cada elemento. Así, de los 99 índices de correlación realizados, los cuatro mejores fueron los relativos al 60% del Mg II ($R^2=0,66$), seguido del 80% ($R^2=0,48$) y del 50% ($R^2=0,40$) para este mismo elemento, siendo el menor el del 80% del Ha (656,28 nm) ($R^2=0,39$). Por otro lado, en la figura 5 se puede apreciar la estacionalidad de forma mucho más directa. En estas gráficas se comprueba perfectamente la variación de los elementos Mg II (279,55 nm) y Ha (656,28 nm) con respecto al momento del año, coincidiendo exactamente con la estación indicada por los datos de la AEMET.

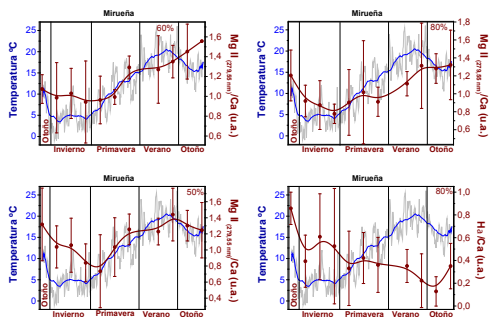


Figura 5- División por estaciones de las gráficas de la figura 3 para relacionar los datos de dientes y de la T^a con la estacionalidad.

Sin embargo, tanto en la Figura 4 como en la Figura 5 se puede constatar que ambas líneas no coinciden perfectamente, produciéndose un

aparente desplazamiento a la derecha de la línea elemental con respecto a la de la T^a . Este desplazamiento podría estar indicando que quizás, el motivo por el que ambas líneas no coinciden exactamente sea por un posible retardo en la absorción del elemento en el diente, provocado tal vez por la constante temperatura a la que se mantiene la boca del individuo. En futuros análisis, se tratará de precisar si efectivamente esta ligera diferencia está relacionada con una absorción retardada del elemento, y en caso afirmativo, intentar ver cuánto tiempo tarda en ser absorbido. Por otro lado, aunque *a priori* pudiera parecer que los índices de correlación obtenidos son insignificantes, hay que tener en cuenta que no se conoce ningún precedente de este pionero análisis. De hecho, la única referencia a un caso similar está en los índices de correlación entre el Mg/Ca y las TSM (*Temperatura de la Superficie del Mar*) obtenidos por García Escárzaga *et al.* (2015) para moluscos marinos utilizando LIBS, los cuales no fueron superiores al 0,4 en el mejor de los casos. Además, son muestras procedentes de organismos vivos, lo que implica que están sujetas a la acción de factores internos y externos que desconocemos y que no están bajo nuestro control — como pudiera ser las hormonas que afectan al estado del desarrollo, el estado reproductivo, el sexo, etc. Por tano, un índice máximo del 0,66 ($R^2=0,66$) se puede considerar como un excelente dato. Por último, puede que los índices de correlación estén indicando que la relación entre las temperaturas y los datos de los elementos no sea lineal, sino de otra naturaleza.

5. CONCLUSIONES.

En esta investigación se ha demostrado la existencia de cierta variabilidad de los elementos estudiados y presentes en el diente en función de la T^a registrada; variabilidad que puede depender de la estacionalidad. Además, de los tres elementos analizados, el Mg II (279,55 nm) ha sido el más representativo de todos. En esta línea, dentro de un mismo elemento, existen partes del diente

más diagnósticas que otras, como evidencia el índice de correlación del 60% para el Mg II (279,55 nm) ($R^2=0,66$). Por tanto, basándonos en estos resultados, se puede concluir que se ha demostrado la viabilidad, validez y funcionalidad de la técnica LIBS, evidenciando el gran potencial para los estudios de estacionalidad, proporcionando un posible método alternativo a los métodos tradicionales. Además, puede abrir la puerta no solo a los estudios de estacionalidad, sino también a estudios de paleotemperaturas, ya que esta metodología podría aunar ambas disciplinas. Aún así, y a pesar de las grandes ventajas que aporta el método LIBS —fundamentalmente la rapidez en la obtención de los datos, y la prácticamente nula destrucción de la pieza arqueológica o la reducción de costes frente a otros métodos—, y a los prometedores datos obtenidos en este estudio preliminar —unos índices de correlación de $R^2= 0,65$ nada despreciables para el Mg II (279,55 nm)— es evidente que es necesario continuar con el estudio de los datos obtenidos mediante esta metodología antes de su aplicación sobre materiales arqueológicos, pues los índices de correlación nos podrían indicar que existen factores externos que afectan a la incorporación del Mg II (279,55 nm) y del Ha (656,28 nm), o incluso que puedan ser indicativos de una relación no lineal entre ambas variables. Cuestiones, por tanto, que deberán ser tratadas en posteriores publicaciones de trabajos actualmente en proceso, que podrán evaluar en un futuro de manera más precisa la utilidad de la metodología en zooarqueología.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- García Escárzaga, A.; Moncayo, S.; Gutiérrez Zugasti, I.; González Morales, M. R.; Martín-Chivelet, J.; Cáceres, J. O. 2015. "Mg/Ca ratios measured by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): a new approach to decipher environmental conditions". *J. Anal. At. Spectrom.*, 30: 1913-1919. DOI: 10.1039/C5JA00168D
- Hahn, D. W.; Omenetto, N. 2010. "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community". *Appl. Spectrosc.*, 66: 347-419.
- Haider, A. F. M. Y.; Khan, Z. H. 2012. "Determination of Ca content of coral skeleton by analyte additive method using the LIBS technique". *Optics & Laser Technology*, 44: 1654-1659.
- Lie, T. J.; Kurniawan, K. H.; Kurniawan, D. P.; Pardede, M.; Suliyanti, M. M.; Khumaeni, A.; Natiq, S. A.; Abdulmajid, S. N.; Lee, Y. I.; Kagawa, K.; Idris, N.; Tjia, M. O. 2006. "Elemental analysis of bead samples using a laser-induced plasma at low pressure". *Spectrochimica Acta Part B*, 61: 104-112.
- Marcos Martínez, D.; Ayala, J. A.; Izquierdo Hornillos, R. C.; Manuel de Villena, F. J.; Cáceres, J. O. 2011. "Identification and discrimination of bacterial strains by Laser Induced Breakdown Spectroscopy and neural networks". *Talanta*, 84: 730-737.
- Marín Roldán, A.; Manzoor, S.; Moncayo, S.; Navarro Villoslada, F.; Izquierdo Hornillos, R. C.; Cáceres, J. O. 2013. "Determination of the postmortem interval by Laser Induced Breakdown Spectroscopy using swine skeletal muscles". *Spectrochimica Acta Part B* 88: 186-191.
- Mateos Cachorro, A. 2002. "Apuntes sobre estacionalidad y subsistencia de los grupos humanos del Cantábrico Occidental en torno al 13000 B.P." *Trabajos de Prehistoria*, 59(2): 27-41.
- Monks, G. G. 1981. "Seasonality studies". En Schiffer, M. (Ed.): *Advances in Archaeological Method and Theory*, vol. 4: 177-240. New York: Academic Press.
- NIST, Atomic Spectroscopy Information [cited 9 de mayo de 2015]: <http://www.nist.gov/atomicspectroscopy.cfm>

DATAÇÃO DIRETA E ANÁLISE DE PALEODIETAS DOS INDIVÍDUOS DA ANTA DE CABECEIRA 4.^ª (MORA, ÉVORA).

DIRECT DATATION AND ANALYSIS OF INDIVIDUAL PALEODIETS OF ANTA DE CABECEIRA 4^ª (MORA, ÉVORA).

António Faustino Carvalho*
Universidade do Algarve

Leonor Rocha**
Universidade de Évora

RESUMO

A datação por radiocarbono e a análise de carbono e azoto sistemáticas dos três indivíduos exumados da Anta de Cabeceira 4.^ª (Mora, Évora), indicaram uma cronologia antiga dentro do megalitismo regional e padrões paleodietéticos similares aos anteriormente obtidos no Algar do Bom Santo (Alenquer, Lisboa), os quais indicam percentagens relativamente elevadas (20-25%) de alimentos de origem estuarina/ribeirinha, confirmando assim, pelo menos em boa parte, o modelo interpretativo construído com base no estudo da referida gruta estremenha.

Palavras-chave: Radiocarbono; isótopos; paleodietas; megalitismo; Alentejo.

ABSTRACT

The radiocarbon dating and the systematic carbon and nitrogen analysis of the three exhumed individuals from Anta de Cabeceira 4^ª (Mora, Évora), indicated an ancient chronology within the regional megalithic and paleodietetic patterns similar to those previously obtained in the Algar do Bom Santo (Alenquer, Lisboa), which indicate relatively high (20-25%) percentages of estuarine / riverine food, thus confirming, at least in large part, the interpretative model built on base in the study of that Algar.

Key words: Radiocarbon; Isotopes; Paleo-diets; Megalithism; Alentejo.

* afcarva@ualg.pt

** lrocha@uevora.pt



Figura 1- Localização da Anta de Cabeceira 4.ª (Mora, Évora) na Península Ibérica (asterisco) e indicação do território hipotético da população do Algar do Bom Santo (retângulo; ver Figura 2).

1. INTRODUÇÃO

Estudos paleoisotópicos realizados sobre uma amostra de 15 indivíduos da população neolítica exumada da gruta-necrópole do Algar do Bom Santo, na Serra de Montejunto (Alenquer, Lisboa), permitiram observar, entre outros aspetos, duas grandes tendências (Petchey, 2014; Price, 2014; para uma síntese de resultados, ver Carvalho et al., 2015): 1) que a maior parte desses indivíduos se alimentava, em proporções médias relativamente elevadas (20-30%), de alimentos de origem ribeirinha e/ou estuarina (isto é, de água doce), e 2) que os seus valores de estrôncio serão compatíveis com a frequentação de regiões de geologia mais antiga que os calcários jurássicos da Estremadura. A validação do modelo interpretativo que daqui resultou — segundo o qual esta população explorava a ria flandriana do Baixo Tejo e frequentava também os terrenos xistosos e graníticos do médio vale do Rio Sorraia (Carvalho, 2014; ver Figs. 1 e 2) — acarreta a necessidade lógica de que os indivíduos inumados naquela gruta e nos monumentos megalíticos da área de Mora/Pavia (Correia, 1921; Rocha, 1999) teriam de ter feito parte da mesma comunidade.

Tal raciocínio implica duas premissas: em primeiro lugar, que pelo menos parte destes monumentos foram construídos e/ou utilizados dentro do horizonte temporal definido pela datação absoluta do Bom Santo (que é de 3800-3400 cal BC); e, em segundo lugar, que os indivíduos coevos inumados nos sepulcros megalíticos de Mora terão de apresentar rácios de estrôncio e padrões paleodietéticos semelhantes aos do Bom Santo, para além do mesmo fundo paleogenético. Para um primeiro teste deste modelo interpretativo, cujos resultados finais se apresentam aqui, foram amostrados os três indivíduos identificados na anta de Cabeceira 4.ª (Rocha & Duarte, 2009; Rocha, 2005, 2009/10), localizada em Mora. Para este monumento dispunha-se já de datações de radiocarbono para dois dos seus três indivíduos — respetivamente, Wk-17084 (indivíduo #02) e Beta-196094 (indivíduo #03) — e que eram, de facto, consentâneas com o horizonte de ocupação daquela gruta estremenha (Tabela 1). Assim, seleccionaram-se novas amostras de restos osteológicos, a partir da coleção que se encontra depositada no Museu Nacional de Arqueologia

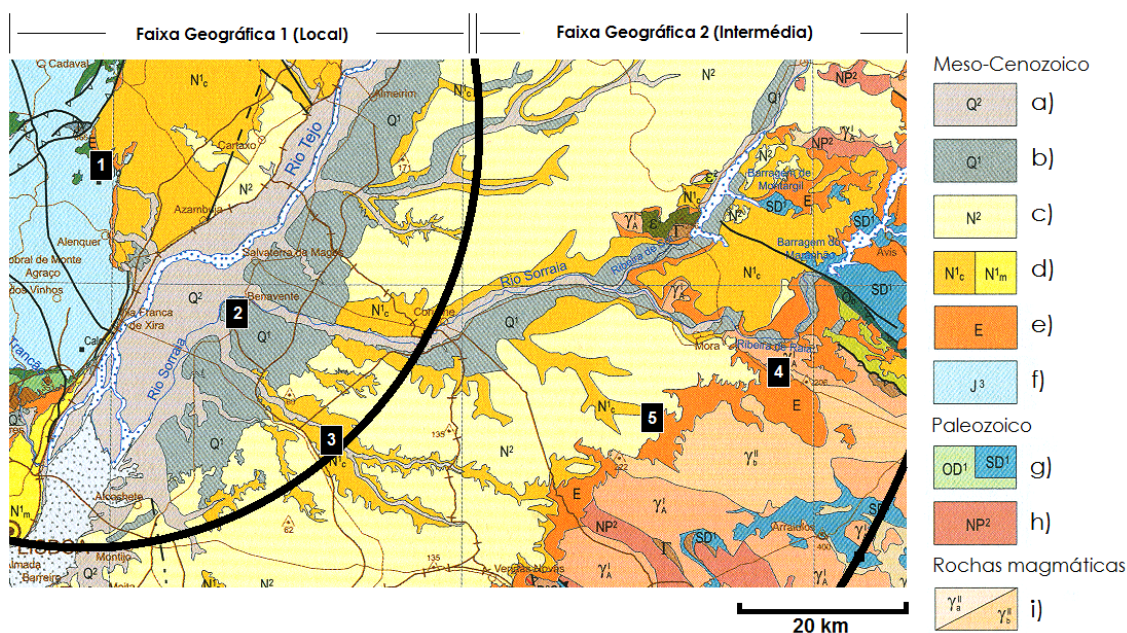


Figura 2- Território hipotético da população do Algar do Bom Santo, sobre extrato da Carta Geológica de Portugal (segundo Carvalho, 2014: fig. 6.5, adaptada). Geologia: a) areias, cascalheiras, siltes e argilas do Holoceno; b) conglomerados, arenitos e siltitos do Pleistoceno; c) arenitos, conglomerados e siltitos do Plistoceno; d) arenitos do Mioceno e argilitos, conglomerados e calcários do Mioceno (continentais e marinhos, respetivamente); e) arenitos, arcoses, conglomerados e siltitos do Paleogéneo; f) calcários, margas e arenitos do Jurássico Superior; g) rochas metamórficas do Silúrico (quartzitos, grauvaques, etc.); h) filitos, grauvaques, calcários e xistos do Neoprotozoeróico; i) granitos Pós-Orogénicos (Zona Centro-Ibérica e Zona de Ossa-Morena, respetivamente). Sítios arqueológicos: 1) Algar do Bom Santo; 2) Monte da Foz 1; 3) Moita do Ourives; 4) Anta de Cabeceira 4.ª; 5) Anta de Cabeço da Areia.

(Lisboa), por forma a completar-se a datação direta e a determinação dos valores de $d15N$ e $d13C$ da totalidade dos indivíduos identificados. Não se procedeu a determinações de valores de estrôncio, e está neste momento a ser testado o potencial deste material osteológico para análises de ADN antigo. Estas novas determinações, realizadas no laboratório de radiocarbono da Universidade de Waikato (Nova Zelândia), foram custeadas pelo projeto de investigação intitulado "As origens biogeográficas dos primeiros construtores de megálitos de Portugal" (dirigido pelo primeiro signatário), o qual obteve financiamento da Fundação Calouste Gulbenkian para o biénio de 2014-2016. O objetivo do presente texto é, pois, apresentar os resultados obtidos e discutir as suas possíveis implicações no quadro do modelo interpretativo enunciado acima.

2. ANTA DE CABECEIRA 4ª: DESCRIÇÃO E BREVE HISTORIAL DO SEU ESTUDO

A anta da Cabeceira 4.ª foi, ao que tudo indica, identificada por Manuel Heleno, na década de 30 do século XX, no decurso dos trabalhos que então realizava no Alentejo central (Rocha, 2005). Este monumento funerário situa-se na proximidade de outros, de diferentes dimensões, existentes nas imediações do Monte da Cabeceira (de onde lhe deriva o nome), na Herdade das Águas (freguesia de Brotas, concelho de Mora, distrito de Évora). Em termos geológicos, o sítio encontra-se cerca de 3 km a sul do contacto do Maciço Hespérico com a bacia terciária do Tejo (ver localização na Fig. 2, n.º 4), sendo neste ponto o substrato rochoso constituído por uma extensa mancha de granitos porfíroides, pontuada por afloramentos estreitos e alongados de



Figura 3- Aspeto atual da Anta de Cabeceira 4.ª e espólio exumado: respetivamente, fragmento proximal de lamela e geométrico trapezoidal (caixa do canto inferior direito). Fotos L. Rocha.

pegmatitos (Carvalhosa & Leandro, 1998; Zbyszewski et al., 1976, 1981). Apesar de a maior parte da área se apresentar atualmente bastante limpa, ainda existem pontualmente afloramentos graníticos, seja em grandes blocos ou a aflorar discretamente à superfície do solo, em formações pontuais ou alongadas, especialmente em vertentes, onde formam patamares mais ou menos acentuados que acompanham as curvas de nível. O sistema fluvial nesta área de transição — por um lado, limítrofe da peneplanície alentejana, por outro, da bacia terciária do Tejo — está tendencialmente orientado de Sudeste para Noroeste, entre lombas suaves, com a mesma direção, dispostas transversalmente ao curso do Tejo. O monumento situa-se junto à linha de fecho entre a Ribeira da Barroca (a Norte) e a Ribeira da Fanica (a Sul), mas enquadrado na bacia da ribeira

da Barroca, a qual conflui com o Divor que, por sua vez, desemboca no Rio Sorraia já próximo de Coruche, a cerca de 35 km da anta. Foi a coexistência destas condições particulares — formações geológicas antigas atravessadas por parte da bacia fluvial do Sorraia (Fig. 2) — que tornaram esta área do Alentejo central crucial para aferir a validade do modelo interpretativo saído do estudo do Algar do Bom Santo. Já à época da sua descoberta, a Anta de Cabeceira 4.ª apresentava-se muito destruída. De acordo com os registos deixados por M. Heleno, possuía na câmara “apenas um esteio em pé, direito; um inclinado para dentro; um só com a raiz; um inclinado para fora”; do corredor não faz nenhuma descrição (Rocha, 2005: 209, vol. 2). Atualmente, os esteios encontram-se todos tombados e amontoados, tal como se pode observar

na fotografia da Figura 3. Apesar de se tratar de um monumento de média dimensão (os esteios da câmara medem cerca de 2 m de altura), apenas se recolheu um geométrico trapezoidal e um fragmento de lamela (Fig. 3). Esta situação poderá resultar de um dos seguintes fatores, ou da sua ação conjugada: 1) uma escassa e curta utilização do espaço, hipótese indiretamente corroborada pelo facto de se terem identificado restos osteológicos de apenas três indivíduos; 2) violações anteriores responsáveis pela remoção de parte do espólio artefactual (designadamente de maiores dimensões, como peças em pedra polida), e de facto M. Heleno refere que a anta “foi remexida”; ou 3) deficientes condições de escavação, que impediram a identificação da totalidade do espólio original (neste caso, de peças de menores dimensões, como geométricos ou adornos pessoais). No entanto, não obstante o escasso espólio, foram recolhidos também alguns restos osteológicos que permitiram recuperar informação de carácter bioantropológico (Duarte & Pinheiro, 2005; Rocha & Duarte, 2009) e obter as duas datações de radiocarbono acima referidas. No seu caderno de campo (Anta GN, Cd. 31), M. Heleno refere a existência de ossos dos membros e do crânio, não especificando no entanto o seu local de proveniência (Rocha, 2005: 197-198, vol. 1). A análise antropológica realizada permitiu identificar um indivíduo subadulto (representado por fragmentos de calote craniana e dois dentes) com uma idade aproximada de oito anos, e dois indivíduos adultos com diferentes graus de robustez.

3. DATAÇÕES ABSOLUTAS E ANÁLISES PAÇEODIETÉTICAS

Os resultados conjuntos obtidos sobre os três indivíduos da Anta de Cabeceira 4.ª apresentam-se na Tabela 1.

As três datações obtidas apresentam, coerentemente, resultados compreendidos entre cerca de 3650 e 3500 cal BC, se se atentar apenas aos intervalos com maiores percentagens de probabilidade. A cronologia da utilização funerária desta anta, tal como determinada a partir da datação destes três indivíduos (não se pode liminarmente excluir a possibilidade de terem existido inumações anteriores, não observadas em escavação ou removidas ainda em época neolítica), implica, pois, duas grandes conclusões: 1) que corresponde, em termos aproximados, ao momento médio do período de utilização funerária dos sectores (Salas A e B) escavados no Algar do Bom Santo, de onde se obtiveram datações compreendidas entre 3800 e 3400 cal BC (Carvalho et al., 2015); e 2) que a Cabeceira 4.ª se encontra entre as mais antigas antas alentejanas, se se considerarem apenas aquelas datadas através de restos osteológicos humanos (para uma síntese e discussão, ver Boaventura, 2011). Confirmada em definitivo a primeira das premissas enunciadas acima — a da contemporaneidade entre os indivíduos inumados no Bom Santo e na Cabeceira 4.ª — resta avaliar a percentagem de alimentos de origem aquática presente nos indivíduos do último sítio. A sua interpretação, porém, só poderá fazer-se

Tabela 1. Anta de Cabeceira 4.ª: datações de radiocarbono e determinações isotópicas (*)

Indivíduo	Código de laboratório	Amostra	¹⁴ C (BP)	C:N	δ ¹⁵ N (‰)	δ ¹³ C (‰)	cal BC (% prob.)
Ind. #01: subadulto	Wk-41086	calote craniana	4742 ± 20	3,32	10,10	-19,38	3635-3553 (64,0%), 3541-3512 (19,2%), 3424-3382 (12,2%).
Ind. #02: adulto grácil	Wk-17084	osso longo	4759 ± 41	?	10,06	-19,11	3641-3500 (80,6%), 3431-3379 (14,8%).
Ind. #03: adulto robusto	Beta-196094	fémur	4780 ± 40	?	?	--	3648-3513 (88,8%), 3424-3383 (6,6%).
	Wk-41089	fémur	--	3,59	10,89	-19,42	--

(*) Calibrações efetuadas através da curva IntCal13 (Reimer et al. 2013).

por comparação com os valores gerais de referência fornecidos pelo modelo paleoisotópico proposto por Carvalho e Petchey (2013), que se construiu a partir das determinações então disponíveis para restos humanos exumados de contextos neolíticos do Centro e Sul de Portugal. Estes valores, no entanto, devem ser tidos em conta dentro das suas limitações, uma vez que foram calculados sem recurso à comparação com valores isotópicos obtidos a partir de animais (carnívoros e herbívoros) exumados dos mesmos contextos arqueológicos. Para suprir esta limitação metodológica de base, adotaram-se para aquele estudo os elementos compilados por Fischer et al. (2007) de sítios mesolíticos e neolíticos dinamarqueses. Com efeito, este vasto conjunto de dados tem a vantagem de incluir informação isotópica sobre animais terrestres, marinhos e de água

doce, os quais podem ser adaptados para o caso português se se corrigirem as relações isotópicas estabelecidas entre a Europa setentrional e meridional (Van Klinken et al., 2000) segundo as quais há um gradiente Norte-Sul em $\delta^{13}\text{C}$, de valor conhecido, causado por variações latitudinais nas condições ambientais (variações no dióxido de carbono atmosférico e variações climáticas). As percentagens da componente marinha e aquática presente nestes indivíduos, que se apresentam na Tabela 2, foram calculadas por interpolação linear usando o programa ISOERROR 1.04 (Phillips & Gregg, 2001). Para detalhes sobre as opções metodológicas tomadas, ver o artigo de Carvalho e Petchey (2013), que também serviu de base à reconstituição das dietas das populações neolíticas do Bom Santo (Petchey, 2014; Carvalho et al., 2015) e da Sobreira de Cima (Carvalho,

Tabela 2. Determinações isotópicas comparadas.

Sítio	Indivíduo	Código de Laboratório	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Componente marinha (%)	Componente aquática (%)	Ref. ^a
Bom Santo	#01	Wk-27991	8,60	-19,70	3	7	[1]
	#02	Wk-27983	9,12	-18,28	6	6	
	#03	Wk-27984	11,00	-19,10	9	33	
	#04	Wk-27985	11,50	-18,90	11	39	
	#05	Wk-27986	10,10	-19,00	10	23	
	#06	Wk-27987	9,70	-19,50	5	19	
	#07	Wk-27988	10,80	-19,60	4	31	
	#08	Wk-27989	10,30	-19,50	5	26	
	#09	Wk-27990	9,60	-19,20	8	18	
	#10	Wk-27992	8,50	-19,00	10	6	
	#11	Wk-27993	10,47	-20,16	12	16	
	#12	Wk-27994	10,12	-18,69	2	24	
	#13	Wk-27995	10,60	-19,60	4	29	
	#14	Wk-27996	11,81	-18,18	6	42	
	#15	Wk-25161	10,22	-19,19	8	25	
Cabeceira 4. ^a	#01	Wk-41086	10,10	-19,38	8	23	[2]
	#02	Wk-17084	10,06	-19,11	11	23	
	#03	Wk-41089	10,89	-19,42	7	32	
Sobreira de Cima	#1	Wk-36002	8,98	-19,64	4,5	11	[3]
	#2	Wk-36003	9,43	-19,45	7	16	
	#3	Wk-36004	9,39	-19,10	11	15	
	#4	Wk-36005	8,78	-19,46	7	9	

[1] Carvalho et al. (2015); [2] este texto; [3] Carvalho (2013).

2013), se nos restringirmos àquelas que serão objeto de discussão adiante. Como se pode verificar na referida tabela, tanto no Bom Santo como em Cabeceira 4.ª, a componente marinha na dieta atinge, no máximo, valores em torno de 10-12%, que se podem considerar negligenciáveis. A componente aquática tem, no entanto, uma média de 23% na gruta-necrópole, o que está em conformidade com o valor homólogo de 26% obtido na anta alentejana. Apesar das variações muito significativas que a população do Bom Santo apresenta, seja entre indivíduos (entre mínimos de 6-7% e máximos de 39-42%), seja na diacronia (32% no período de 3800-3600 cal BC e 18% em 3600-3400 cal BC), o facto é que a percentagem de recursos aquáticos observada em Cabeceira 4.ª constitui-se como testemunho das mesmas estratégias de subsistência. A confirmação indireta

desta tendência, que se estende a outros resultados pontuais obtidos em necrópoles da Baixa Estremadura, encontra-se nas grutas-necrópole dos sectores mais a montante da região — designadamente, nas grutas do Lugar do Canto ou do Barrão (Alcanena) — onde não existe a mesma evidência isotópica (Carvalho & Petchey, 2013), apesar da sua contemporaneidade genérica e do domínio, à época, de condições paleoecológicas equiparáveis, em particular as resultantes do máximo da transgressão flandriana do Tejo (p. ex., Vis et al., 2008).

Também recentemente foi publicado um estudo similar (Carvalho, 2013) realizado sobre uma amostra de cinco indivíduos do hipogeu 1 da necrópole de Sobreira de Cima (Vidigueira), isto é, num sector interior do Alentejo onde as condições ecológico-geográficas

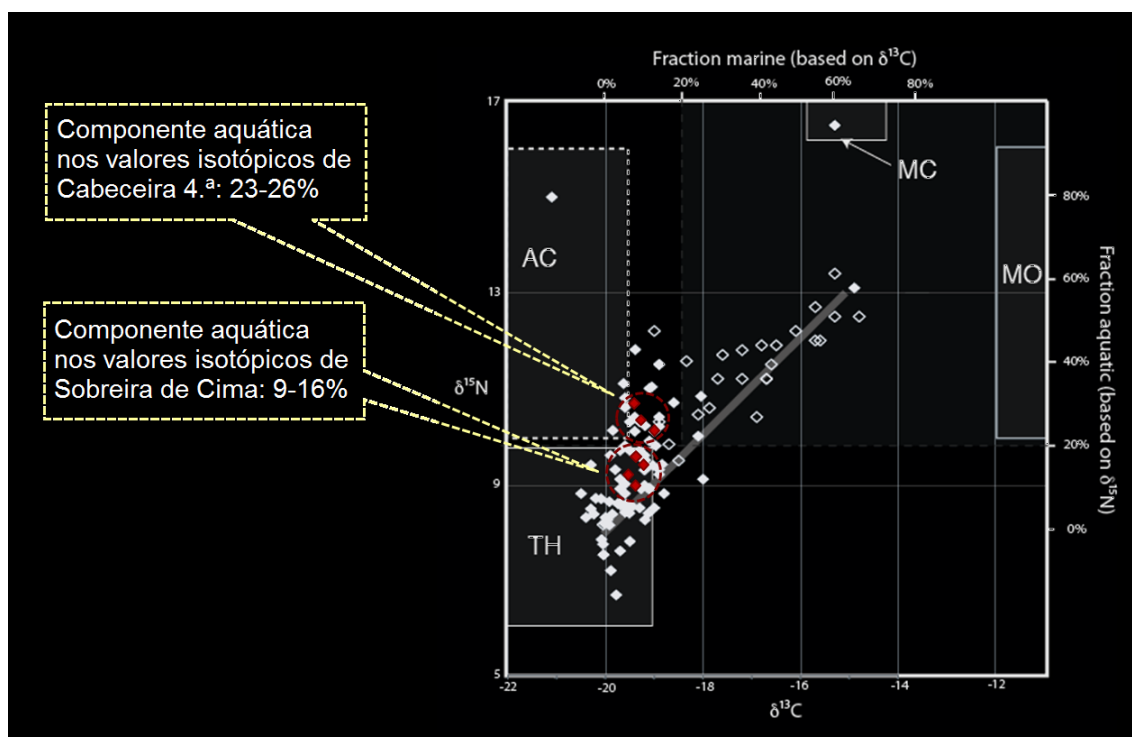


Figura 4. Projeção dos resultados isotópicos de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ obtidos para indivíduos mesolíticos (triângulos abertos) e neolíticos (triângulos cheios) do centro e sul português (ver Carvalho & Petchey, 2013: fig. 2, adaptada), com indicação das necrópoles neolíticas alentejanas de Cabeceira 4.ª e Sobreira de Cima (triângulos vermelhos). Legenda: MC - Marine Carnivore (carnívoros marinhos); MO - Marine Omnivore (omnívoros marinhos); AC - Aquatic Carnivore (carnívoros aquáticos); TH - Terrestrial Herbivore (herbívoros terrestres).

dominantes terão sido diferentes das anteriores, apesar da proximidade do Rio Guadiana e seus afluentes. Os resultados obtidos para os indivíduos #1 a #4 deste hipogeu (os restos ósseos do indivíduo #5 não continham colagénio suficiente para análise) apresentam variações muito ligeiras entre si, sendo que todos se integram porém numa categoria isotópica típica de domínio de recursos terrestres (Tabela 2). O consumo de recursos de outras origens, a ter tido lugar, terá sido negligenciável. Aliás, se nos cingirmos unicamente à comparação entre os dois sítios alentejanos a que se tem vindo a fazer referência (Fig. 4), pode-se verificar que a Sobreira de Cima ocupa o centro da mancha de dispersão formada pelos contextos neocalcolíticos estremenhos para os quais se atribui uma economia agro-pastoril plena, enquanto os indivíduos de Cabeceira 4.^a se distribuem num sector distinto daquela mancha: conquanto se trate ainda de claro "contexto dietético neolítico", estão no entanto mais próximos dos valores que se obtiveram para indivíduos mesolíticos dos concheiros de Muge.

4. CONCLUSÃO

Não se pode ainda demonstrar em definitivo, com a informação arqueológica e isotópica atualmente disponíveis, que os indivíduos exumados do Algar do Bom Santo e da Anta de Cabeceira 4.^a pertenceriam a uma mesma população alargada, organizada sob a mesma entidade política e ocupando económica e simbolicamente um mesmo território (Figs. 1 e 2), como se tem vindo a defender (Carvalho, 2014; Carvalho et al., 2015). Porém, os padrões dietéticos em comum evidenciados por ambas as necrópoles, contrastantes com aqueles que vemos desenharem-se no interior alentejano — a julgar pelos dados do hipogeu 1 da necrópole de Sobreira de Cima— e em grutas-necrópoles das secções mais a montante do Vale do Tejo, são no entanto uma contribuição fundamental no sentido da confirmação daquele modelo.

AGRADECIMENTOS

Ao Museu Nacional de Arqueologia, pela disponibilização das amostras osteológicas da Anta de Cabeceira 4.^a para as análises aqui apresentadas.

BIBLIOGRAFIA

- Boaventura, R. 2011. "Chronology of megalithism in South-Central Portugal". *Menga. Revista de Prehistoria de Andalucía*, 1, 159-190.
- Carvalho, A. F. 2013. «Análise de isótopos estáveis de quatro indivíduos do Sepulcro 1 da necrópole de hipogeus da Sobreira de Cima (Vidigueira, Beja): primeiros resultados paleodietéticos para o Neolítico do interior alentejano». In A. C. Valera (ed.), *Sobreira de Cima. Necrópole de hipogeus do Neolítico (Vidigueira, Beja)* (pp. 109-112). Lisboa: Era-Arqueologia S.A. (Era Monográfica; 1).
- Carvalho, A. F. 2014. «Bom Santo Cave in context. A preliminary contribution to the study of the first megalith builders of Southern Portugal". In A. F. Carvalho (ed.), *Bom Santo Cave (Lisbon) and the Middle Neolithic Societies of Southern Portugal* (pp. 209-230). Faro: Universidade do Algarve (Promontoria Monográfica; 17).
- Carvalho, A. F., et al. 2015. "The Bom Santo Cave (Lisbon, Portugal): catchment, diet and patterns of mobility of a Middle Neolithic population". *European Journal of Archaeology*; disponível on-line. doi: 10.1179/1461957115Y.0000000014
- Carvalho, A. F. & Petchey, F. 2013. "Stable isotope evidence of Neolithic palaeodiets in the coastal regions of Southern Portugal". *Journal of Island & Coastal Archaeology*, 8:3, 361-383. doi: 10.1080/15564894.2013.811447
- Carvalhosa, A. B. & Leandro, A. 1998. *Carta Geológica de Portugal. Notícia Explicativa da Folha 36-C, Arraiolos*. Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- Correia, V. 1921. *El Neolítico de Pavia (Alentejo, Portugal)*. Madrid: Comisión de Investigaciones Paleontológicas y Prehistóricas (Memoria; 27).
- Duarte, C. & Pinheiro, V. 2005. *Análise dos restos humanos da coleção de Manuel Heleno do Museu Nacional de Arqueologia (o Alentejo Central)*. Lisboa: Instituto Português de Arqueologia (Cadernos do CIPA).
- Fischer, A., Olsen, J., Richards, M. P., Heinemeier, J., Sveinbjörnsdóttir, Á. E., & Bennike, P. 2007. «Coast-inland mobility and diet in the Danish Mesolithic and Neolithic: evidence from stable isotope values of humans and dogs". *Journal of Archaeological Science*, 34, 2125-2150. doi: 10.1016/j.jas.2007.02.028
- Petchey, F. 2014. "Radiocarbon chronology and palaeodiets". In A. F. Carvalho (ed.), *Bom Santo Cave (Lisbon) and the Middle Neolithic Societies of Southern Portugal* (pp. 143-150). Faro: Universidade do Algarve (Promontoria

- Monográfica; 17).
- Phillips D. L. & Gregg, J. W. 2001. «Uncertainty in source partitioning using stable isotopes». *Oecologia*, 127, 171-179.
doi: 10.1007/s00442-003-1218-3
- Price, T.D. 2014. "Isotope proveniencing". In A. F. Carvalho (ed.), *Bom Santo Cave (Lisbon) and the Middle Neolithic Societies of Southern Portugal* (pp. 151-158). Faro: Universidade do Algarve (Promontoria Monográfica; 17).
- Reimer, P. J., et al 2013. "IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP". *Radiocarbon*, 55:4,1869-1887.
doi: 10.2458/azu_js_rc.55.16947
- Rocha, L. 1999. *Povoamento megalítico de Pavia. Contributo para o conhecimento da Pré-História regional*. Pavia: Câmara Municipal de Pavia.
- Rocha, L. 2005. *As origens do megalitismo funerário no Alentejo Central: a contribuição de Manuel Heleno*. Lisboa: Universidade de Lisboa (tese de doutoramento policopiada).
- Rocha, L. 2009/10. «As origens do Megalitismo funerário alentejano. Revisitando Manuel Heleno». *Promontoria*, 7-8, 45-98.
- Rocha, L., & Duarte, C. 2009. «Megalitismo funerário no Alentejo central: os dados antropológicos das escavações de Manuel Heleno». In M. Polo, & E. García-Prósper, E. (eds.), *Investigaciones histórico-médicas sobre salud y enfermedad en el Pasado. Actas del IX Congreso Nacional de Paleopatología* (pp. 763-781). València: Grupo Paleolab / Sociedad Española de Paleopatología.
- Van Klinken, G. J., Richards, M. P., & Hedges, R. E. M. 2000. "An overview of causes for stable isotopic variations in past European human populations: environmental, ecophysiological and cultural effects". In S. H. Ambrose, & H. A. Katzenberg (eds.), *Biogeochemical approaches to paleodietary analysis* (pp. 29-63). New York: Kluwer Academic / Plenum publishers.
- Vis, G.-J., Kasse, C., & Vandenberghe, J. 2008. "Late Pleistocene and Holocene palaeogeography of the Lower Tagus Valley (Portugal): effects of relative sea level, valley morphology and sediment supply". *Quaternary Science Reviews*, 27, 1682-1709.
doi: 10.1002/jqs.1401
- Zbyszewski, G., Carvalhosa, A. B., & Ferreira, O. V. 1976. *Carta Geológica de Portugal. Notícia Explicativa da Folha 35-B, Mora*. Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.
- Zbyszewski, G., Carvalhosa, A. B., & Ferreira, O. V. 1981. *Carta Geológica de Portugal. Notícia Explicativa da Folha 36-A, Pavia*. Lisboa: Serviços Geológicos de Portugal.

ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO DE CERÁMICAS METALÚRGICAS DEL III MILENIO A.N.E. DEL ASENTAMIENTO DE CABEZO JURÉ (ALOSNO, HUELVA).

ARCHEOMETRIC ANALYSIS OF METALLURGICAL CERAMICS OF III MILLENNIUM BC FROM THE CABEZO JURÉ SETTLEMENT (ALOSNO, HUELVA).

N. Inácio*

Departamento de Historia I (Universidad de Huelva)

F. Nocete**

Departamento de Historia I (Universidad de Huelva)

J.M. Nieto***

Departamento de Geología (Universidad de Huelva)

M.R. Bayona****

Departamento de Historia I (Universidad de Huelva)

RESUMEN

El concepto y la percepción de la metalurgia prehistórica, de su desarrollo cronológico, tecnológico y social, ha sido modificado desde la evaluación y análisis de la actividad metalúrgica en el asentamiento de Cabezo Juré. En este trabajo se presentan los resultados de la definición de los procesos tecnológicos asociados a la producción de instrumentos cerámicos vinculados al proceso metalúrgico (crisoles y vasijas de reducción), mediante la aplicación de una metodología de evaluación empírica basada en análisis petrográficos y químicos. Los resultados del análisis arqueométrico sobre estas cerámicas metalúrgicas sugieren la utilización de arcillas locales para su manufactura, similares a las empleadas en la cerámica de uso doméstico. Sin embargo, se ha observado la existencia de elecciones tecnológicas diferenciales, de cara a soportar los altos gradientes térmicos a los que debían estar sometidos durante el proceso metalúrgico.

PALAVRAS CLAVE: Cerámica metalúrgica; Crisoles; Vasijas de reducción; Elecciones tecnológicas; Arqueometría.

ABSTRACT

The perception of prehistoric metallurgy, its chronological, technological and social development has been modified since the evaluation and analysis of metallurgical activity in the metal mining settlement of Cabezo Juré. This paper presents the results of technological process associated to manufacture of metallurgical ceramic (crucibles and smelting vessels) by applying empirical evaluation methodology based on petrographic and chemical analysis. The results of the petrographic and chemical analysis of these metallurgical ceramics suggest the use of local clays, similar to those used in the manufacture of domestic vessels. However, in order to withstand the high thermal gradients that should be subject during the metallurgical process, crucibles show differential technological treatment in relation to domestic pottery and smelting vessels.

Key words: Metallurgical ceramics; Crucibles; Smelting vessels, Technological choices; Archaeometry.

* nuno.inacio@dhis1.uhu.es

** nocete@dhis1.uhu.es

*** jmnieto@dgeo.uhu.es

**** moises.rodriguez@dhis1.uhu.es



Figura 1 – Mapa con la localización de Cabezo Juré.

1. INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Cabezo Juré, situado a tan sólo 3 Km al sureste del distrito minero de Tharsis (Figura 1), se ubica en plena Faja Pirítica Ibérica, una de las provincias metalogenéticas más importantes del mundo, con una de las mayores concentraciones de sulfuros masivos (Sáez *et al.*, 1999). Se encuentra ubicado en la cumbre de un cerro con el mismo nombre, protegido por fuertes pendientes y con una posición dominante en el territorio minero del entorno. Esta implantación sobre un afloramiento rocoso de gran entidad señala una estrategia locacional donde se privilegió una conducta defensiva, permitiendo el control visual de un amplio territorio de explotación, en especial, el control de las principales mineralizaciones de cobre de la región: Tharsis, Almagrera y La Lapilla. Las excavaciones arqueológicas que se han realizado en el yacimiento de Cabezo Juré han documentado un contexto arqueológico que fue el efecto de una comunidad tecnológica y socialmente especializada en la metalurgia del cobre, con dataciones de radiocarbono que lo adscriben al proceso histórico del III Milenio ANE (Bayona, 2015; Nocete *et al.*, 2011). Esta especialización se manifiesta en la masiva presencia de minerales de cobre (malaquita, azurita, cuprita, tenorita, calcosina y covellina), instrumentos de producción (hornos, crisoles, toberas, etc.) y transformación metalúrgica (martillos, moldes, etc.), así como desechos

(escorias) y manufacturas metálicas en los distintos procesos de su elaboración (hachas, cuchillos, sierras, etc.), frente a la ausencia de instrumentos y actividades que puedan señalar alguna intervención agrícola orientada a la producción de alimentos. En este sentido, el registro polínico no sólo confirma la ausencia de taxones cerealíferos, sino que, además, documenta un proceso de deforestación que coincide con el constante y progresivo consumo de madera para la alimentación de los hornos de reducción y fundición de mineral (Nocete, 2001, 2004 y 2006). Respecto al proceso metalúrgico, el estudio químico y textural de las escorias metalúrgicas señala que éste fue realizado en dos etapas: una primera de reducción en hornos metalúrgicos, con ayuda de fundentes, de ventilación forzada con toberas y fuelles y utilizando especies arbóreas y arbustivas con alto poder calorífico y combustibilidad, lo que permitió que se rondasen temperaturas de 1200°C; una segunda etapa de refinado en crisoles cerámicos, a temperaturas inferiores, alrededor de 1000°C (Sáez *et al.*, 2003). De entre los elementos vinculados a la actividad metalúrgica mencionados, los instrumentos cerámicos son uno de los más numerosos en los contextos arqueológicos de Cabezo Juré: crisoles, vasijas de reducción y toberas. Resulta especialmente sugerente la gran importancia que presentan los elementos cerámicos involucrados en la actividad metalúrgica prehistórica, no sólo en la evaluación de su lugar específico en la cadena operativa sino también en las elecciones tecnológicas asociadas a su proceso de producción como instrumentos metalúrgicos. En términos generales, los estudios sobre cerámicas metalúrgicas han estado orientados a dos ámbitos de análisis. Un primer ámbito enfoca el análisis de los restos de escorificaciones adheridas a las paredes de los crisoles y vasijas de reducción, de cara a evaluar el proceso metalúrgico, las temperaturas alcanzadas y la funcionalidad de las vasijas. Un segundo aspecto de análisis, ha sido objeto de menor atención por parte de

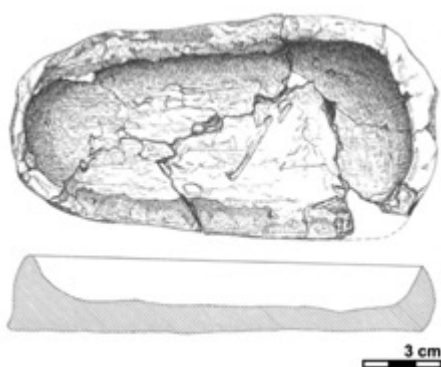


Figura 2 – Crisol de fondo plano documentado en Cabezo Juré.

los investigadores, a pesar de algunas aportaciones recientes (Inácio *et al.*, 2010 y 2011; Polvorinos *et al.*, 2011). Se trata del análisis de las pastas de los instrumentos cerámicos vinculados al proceso metalúrgico, con el objeto de evaluar la fabricación de estos instrumentos, la selección de las materias primas y su posible tratamiento de cara a soportar los elevados gradientes térmicos a que estuvieron sometidos estos recipientes. En este trabajo se presentan los resultados del análisis arqueométrico realizado sobre crisoles y vasijas de reducción documentadas en los contextos metalúrgicos de Cabezo Juré. El objetivo ha sido, no sólo comparar los procesos de producción de estos dos tipos de recipientes metalúrgicos, en lo que lo respecta a las estrategias de aprovisionamiento, selección de la materia prima y su tratamiento, sino que se ha pretendido, además, evaluar la existencia posibles procesos diferenciados de manufactura en relación a la cerámica de uso doméstico.

2. CRISOL Y VASIJAS DE REDUCCIÓN DE CABEZO JURÉ

Las intervenciones arqueológicas que se han desarrollado en el asentamiento de Cabezo Juré, en el ámbito de los proyectos de investigación ODIEL I y ODIEL II (Nocete, 2004), han permitido documentar más de sesenta registros identificados como crisoles y cuatro fragmentos de vasijas de reducción.

Los crisoles representan prototipos muy homogéneos en su formato, similares a los identificados en Santa Justa y João Marques (Gonçalves, 1989), La Junta (Nocete, 2008), Valencina de la Concepción (Nocete *et al.*, 2008; Inácio *et al.*, 2010 y 2011), Amarguillo (Bayona, 2008), etc. Se trata de recipientes abiertos, de formato sub-rectangular, base plana, que presentan en general pastas muy deshidratadas con evidentes signos de termoalteración, dado que su participación en el procesado final de la producción metalúrgica (refinado/reciclado) los sometió a altos gradientes térmicos (Figura 2). Además, frecuentemente manifiestan adherencias de escoriificaciones en las superficies internas, sobre todo en los bordes. La mayoría de los fragmentos estudiados evidencian grosores medios de paredes de $1,3\pm 0,3$ cm, profundidades medias de $1,9\pm 0,8$ cm y anchuras medias de $5,9\pm 0,6$ cm. Junto a los fragmentos, se han podido documentar, no obstante, dos crisoles casi completos con una longitud de 15,2 y 14,4 cm que han permitido calcular la capacidad volumétrica respectiva de 170 y 110 cm³, lo que permitía coladas de cobre entre 1 y 1,5 Kg. Cuando comparamos estos valores con los calculados para el yacimiento de Valencina de la Concepción (Inácio, 2015) observamos que los crisoles de ambos yacimientos presentan rangos de tamaño homogéneo, sugiriendo el empleo de una tecnología similar. Además, esta normalización en sus formatos está orientada a favorecer su sujeción lateral ya que presentan una altura de sus paredes externas constante, entre 2,43 y 3 cm, coincidente con la anchura, estandarizada, de las hojas de caliza oolítica silicificada documentadas en Cabezo Juré y Valencina de la Concepción, utilizadas como pinzas de manipulación según demuestran los signos de alteración térmica en sus extremidades distales (Nocete *et al.*, 2005). Con respecto a la información contextual y cronológica, la presencia de crisoles coincide temporalmente con la de los



Figura 3 – Vasijas de reducción documentadas en Cabezo Juré.

hornos identificados en la Ladera Sur del asentamiento y se mantiene a lo largo de las tres primeras fases de ocupación (3100-2300 A.N.E.), estando ausentes en la Fase 4. Su registro en todos los ámbitos del asentamiento, revela que toda la comunidad estuvo involucrada en su manipulación (Nocete, 2004). Esta información sugiere que, frente a la fusión primaria desarrollada exclusivamente en los hornos de la Ladera Sur, la fase de refinado (fusión secundaria) fue una actividad desarrollada por toda la comunidad. La tecnología de las vasijas de reducción (Rovira y Ambert, 2002) se encuentra presente solamente en los contextos pertenecientes a la Fase 4 de Cabezo Juré (2000-1800 A.N.E.). Las vasijas de reducción corresponden a recipientes de cerámica en las que se introducía directamente el mineral finamente triturado, cubierto por una espesa capa de carbón para asegurar un ambiente reductor y proceder a su reducción a metal, funcionando así como pequeños hornos muy sencillos y rudimentarios (Figura 3). La presencia de vasijas de reducción frente a la ausencia de crisoles y hornos, lejos de sugerir involución, se explica desde la transformación de una comunidad especializada en la actividad metalúrgica a una comunidad donde dicha actividad se desenvuelve en una esfera no intensificada, carente de división técnica del trabajo y orientada a satisfacer una necesidad estricta de consumo local (Bayona, 2008; Nocete, 2004). En términos generales, los ejemplares de Cabezo Juré que podemos atribuir sin duda alguna a vasijas de reducción presentan formatos que se adscriben morfológicamente

a recipientes de uso doméstico como fuentes o cuencos, mayoritariamente con paredes espesas y bordes ligeramente engrosados, evidenciando adherencias de escorificaciones y signos de elevadas alteraciones térmicas, principalmente en su interior.

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Para el estudio arqueométrico de la cerámica metalúrgica de Cabezo Juré, se han seleccionado siete muestras pertenecientes a crisoles, documentados en las diferentes fases de ocupación y en los diferentes contextos espaciales, y cuatro muestras de vasijas de reducción (Tabla 1).

Tabla 1 - Muestras de cerámica metalúrgica seleccionadas para el análisis arqueométrico.

Sigla	Contexto arqueológico	Fase	Forma
CER-25	Plataforma Superior	4	Vasija de reducción
CER-26	Ladera Norte	4	Vasija de reducción
CER-27	Plataforma Superior	4	Vasija de reducción
CER-28	Ladera Norte	1	Crisol
CER-29	Ladera Sur	1	Crisol
CER-30	Ladera Norte	4	Vasija de reducción
CER-31	Ladera Sur	2	Crisol
CER-32	Ladera Sur	3	Crisol
CER-33	Ladera Norte	3	Crisol
CER-34	Ladera Norte	3	Crisol
CER-35	Ladera Norte	3	Crisol

Al objeto de evaluar las estrategias de aprovisionamiento de recursos arcillosos y el posible tratamiento de la pasta cerámica, las muestras seleccionadas

han sido analizadas mediante su caracterización química y petrográfica. Por último, los resultados proporcionados por la investigación han sido comparados con la información aportada previamente por el análisis arqueométrico de las cerámicas de uso doméstico (Inácio, 2015; Inácio *et al.*, 2012 y 2013). Para el análisis petrográfico se ha empleado un microscopio óptico NIKON ECLIPSE LV100POL y el criterio seguido en la identificación de las inclusiones y en la descripción de la textura de la pasta ha seguido el modelo desarrollado por I. Whitbread (1989 y 1985), incorporando las sugerencias metodológicas de P. Quinn (2012). La estimación cuantitativa de las inclusiones presentes en la matriz se ha realizado a partir de microfotografías de 20 aumentos, aproximadamente 1 cm², obtenidas con cámara digital acoplada al microscopio y recurriendo al software de libre acceso *JMICROVISION*. Para que el área analizada fuese representativa de toda la muestra se ha considerado un mínimo de dos imágenes por lámina, lo que representa cerca 2 cm² de la matriz. El método utilizado ha sido el conteo de puntos digital, considerando un mínimo de 300 puntos por imagen. Los análisis químicos de las muestras de cerámica seleccionadas en este trabajo fueron realizados en el Laboratorio *Acme Analytical Laboratories Ltd* (Vancouver, Canadá), certificado con la norma ISO9002, mediante las técnicas de ICP-ES (Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo) e ICP-MS (Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo). El análisis químico por ICP-ES fue realizado en un espectrómetro *Jarrel Ash Atomcomp 975* para la determinación de las concentraciones de elementos mayoritarios (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, MnO, TiO₂, P₂O₅ y Cr₂O₃) y algunas trazas como Ba, Co, Cu, Nb, Ni, Sc, Sr, Ta, Y, Zn, Zr y Ce). El análisis químico ICP-MS fue realizado en un espectrómetro *Perkin Elmer Elan 6000* para las concentraciones de los elementos traza (Au, Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Ga, Hf, Hg, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se,

Sn, Sr, Ta, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu). En ambos métodos, una pequeña porción de muestra (0,2 g) previamente molida fue fundida en una solución de metaborato de litio (LiBO₂) o tetraborato de litio (Li₂B₄O₇) y posteriormente diluida en una solución de ácido nítrico. Además, para el análisis en ICP-MS, fue analizada una pequeña fracción (0,5 g) de la muestra digerida en una solución de *Aqua Regia* durante 1 hora a 90°C. La exactitud del método se ha estimado con referencia a los estándares geológicos internos SO-18 y DS7.

4. RESULTADOS

4.1. Análisis petrográfico

El análisis petrográfico ha sido realizado sobre la totalidad del muestreo seleccionado y su estudio ha permitido una primera aproximación a la definición de las características de la materia prima utilizada, su procedencia y rasgos tecnológicos. Los crisoles presentan, en general, una matriz de color grisácea a negra (NP y NX), ópticamente inactiva y evidentes signos de vitrificación en todas las muestras fruto de los altos gradientes térmicos a que han estado sometidos. La porosidad es elevada, de gran tamaño (macro y mega) y constituida mayoritariamente por grietas cuyo desarrollo sugiere la presencia de materia orgánica volatilizada. El contenido en inclusiones (*packing*) oscila entre el 7% y el 15% (X=11%) y se encuentra disperso en la matriz, no orientado y con espaciamiento de doble a bien espaciado. Algunas muestras presentan una fracción fina menor que 0,1 mm constituida por cuarzo de tendencia subangular y subredondeado y, en menor número, plagioclasas y opacos. La fracción gruesa está constituida fundamentalmente por cuarzo (monocristalino y criptocristalino) y, en menor proporción, fragmentos de roca metamórfica (cuarcitas, filitas, etc.) y sedimentarias (limonitas, areniscas, etc.), opacos, plagioclasas, de formato tendencialmente subangular/angular y tamaños máximos que oscilan entre los 3,2 y 8 mm (X=4,6 mm) y tamaños medios entre 1,88 y 4,78 mm (X=2,87

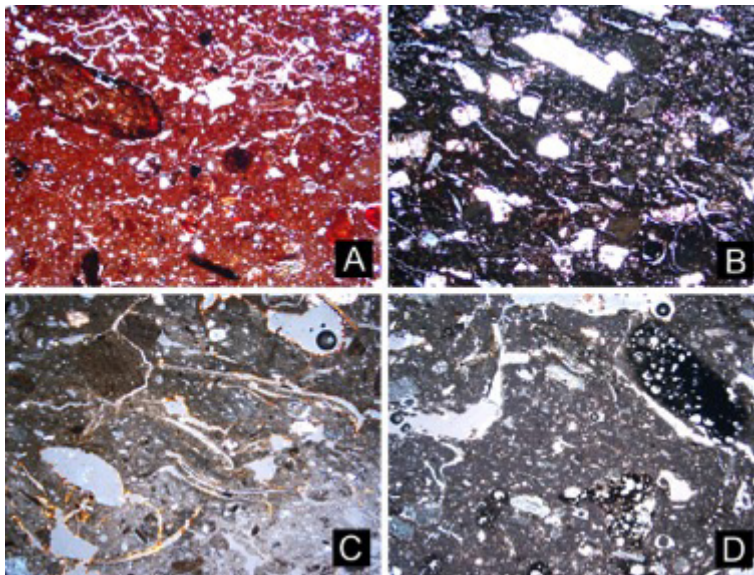


Figura 4 – Microfotografías obtenidas en microscopio petrográfico de muestras de vasijas de reducción y crisoles. A: muestra CER-25; B: muestra CER-26; C: muestra CER-28 con evidencias de materia orgánica volatilizada; D: muestra CER-31 con evidencias de vitrificación. Todas las imágenes han sido obtenidas con nicóles cruzados. Anchura de las imágenes = 7 mm.

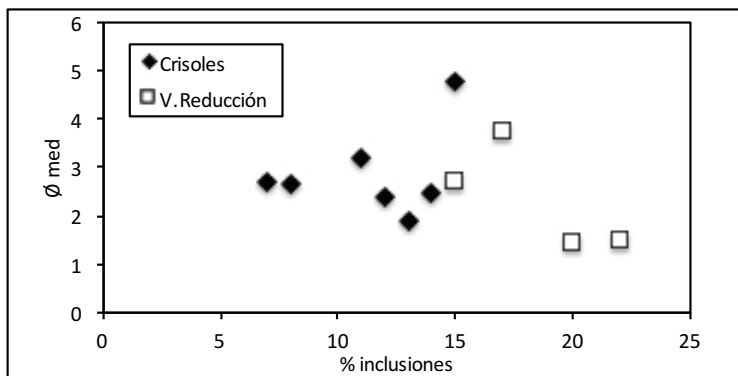


Figura 5- Análisis textural de muestras de cerámica metalúrgica de Cabezo Juré: relación entre empaquetamiento y el diámetro de las inclusiones.

mm). El tamaño relativo (*sorting*) de las inclusiones en algunas muestras de crisoles sugiere una tendencia al bimodalismo, no descartándose por ello la incorporación intencional de desgrasante (Figura 4).

Del conjunto total de crisoles, la muestra CER-34 se individualiza por presentar una matriz rica en inclusiones de cuarzo (monocristalino y criptocristalino), con una fracción gruesa menor que 0,75 mm y tamaños relativos bien clasificados. En relación a las vasijas de reducción, los individuos estudiados exhiben una matriz de composición de fina a laminar, de color marrón rojizo a negro (NP y NX), con evidentes signos de vitrificación en algunas muestras (CER-25, CER-26 y CER-30). La porosidad esta formada por poros y grietas,

presentando en algunos casos una ligera orientación paralela al borde. El contenido en inclusiones oscila entre el 15% y el 22% ($X=19\%$) y se encuentra disperso en la matriz, no orientado y con espaciamiento de simple a doble. En la composición mineralógica dominan los fragmentos de rocas metamórfica (cuarcitas, filitas, etc.) y metasedimentaria, fragmentos arcillosos, opacos y cuarzo (monocristalino, policristalino y criptocristalino), con tamaños máximos entre 2,00 y 5,10 mm ($X=3,43$ mm) y tamaños medios entre 1,46 y 3,73 mm ($X=2,35$ mm), de morfología subangular y tamaño relativo de seriado a bimodal. Las muestras CER-25 y CER-30 presentan una matriz similar a los crisoles, con un empaquetamiento inferior, una distribución escasamente clasificada,

una fracción fina muy rica constituida fundamentalmente por inclusiones de cuarzo y opacos, y una fracción gruesa de mayor tamaño en relación al las muestras CER-26 y CER-27 (Figura 4). En términos generales, desde el punto de vista textural, se observan algunas diferencias entre crisoles y vasijas de reducción. Si exceptuáramos la muestra CER-28 (crisol), no habría diferencias significativas en lo relativo al tamaño de grano. Sin embargo, en lo referente al porcentaje de inclusiones en la matriz, se observa que las muestras de crisoles exhiben un contenido menor en comparación con el de las vasijas de reducción (Figura 5).

4.2. Análisis químico

Dado el pequeño tamaño de los fragmentos, el análisis químico solamente se ha realizado sobre cinco muestras de cerámica asociadas al proceso metalúrgico: CER-25, CER-28, CER-30, CER-33 y CER-35. Una aproximación preliminar a la realidad composicional ha permitido evaluar las características químicas del muestreo analizado. En términos generales, en relación a los elementos mayoritarios, el contenido en SiO₂ es nítidamente el más abundante (X=58%), seguido del Al₂O₃ (X=18,7%) y del Fe₂O₃ (X=8,5%). Los restantes componentes presentan valores residuales (MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO), con especial significación del contenido en CaO, que presenta valores de hasta el 3,1% (X=1,3%). No obstante, cuando comparamos las muestras de crisoles (CER-28, CER-33 y CER-35) con las de vasijas de reducción (CER-25 y CER-30) se observan diferencias composicionales significativas, lo que sugiere la utilización de arcillas distintas y probables tratamientos tecnológicos diferenciados. Los crisoles presentan contenidos significativamente más elevados en SiO₂, Hf, Th, U, Y, Zr y tierras raras ligeras, mientras que las vasijas de reducción presentan valores más elevados principalmente en Fe₂O₃, MgO y Co. El objetivo del análisis químico de crisoles y vasijas de reducción de Cabezo Juré no era sólo identificar posibles diferencias

composicionales entre estos dos tipos de recipientes metalúrgicos, sino que también evaluar la existencia de posibles procesos tecnológicos diferenciados en relación a la cerámica de uso doméstico, por ejemplo en el aprovisionamiento de las materias primas o en el tratamiento de la pasta. En este sentido, se ha estudiado en conjunto la composición química de crisoles, vasijas de reducción y recipientes de uso doméstico. En trabajos previos (Inácio *et al.*, 2012 y 2013), se ha comprobado que la cerámica común de Cabezo Juré ha sido manufacturada con arcillas locales, aunque desde el punto de vista químico se ha observado la existencia de dos grupos composicionales, donde el primero se caracteriza por un contenido elevado en SiO₂, Hf, Th, U, Zr y tierras raras ligeras, mientras que el segundo grupo, que contempla la mayoría del muestreo analizado, se diferencia por presentar elevados contenidos en Fe₂O₃, Co, Ni, Sr, Sc y V. Para el tratamiento estadístico de los datos composicionales proporcionados por el análisis de ICP-MS y ICP-OES se ha utilizado la transformación logarítmica de razones según las consideraciones metodológicas de Aitchison (1986) y Buxeda (1999), utilizando el elemento con menor variabilidad en la matriz de datos como denominador. Para ello se ha calculado la matriz de variación composicional, lo que ha permitido determinar el elemento con menor variabilidad, cuantificar la variación total, indagar sobre el origen de esta variabilidad y también obtener una estimación sobre el posible carácter monogenético o poligenético del conjunto de individuos analizados (Buxeda, 1999; Buxeda y Kilikoglou, 2003). Antes de proceder con el análisis estadístico se han descartado los elementos Be, Sn, W, Cd, Sb, Bi, Se, Mo, Ag, Au y Hg debido a imprecisiones, indeterminaciones o por presentar valores por debajo del límite de detección determinado por los equipos empleados en el laboratorio. Asimismo, se han excluido del análisis el P₂O₅ y el Cu, por contaminación, y el As y el Ba por la variabilidad natural que presentan (Hein

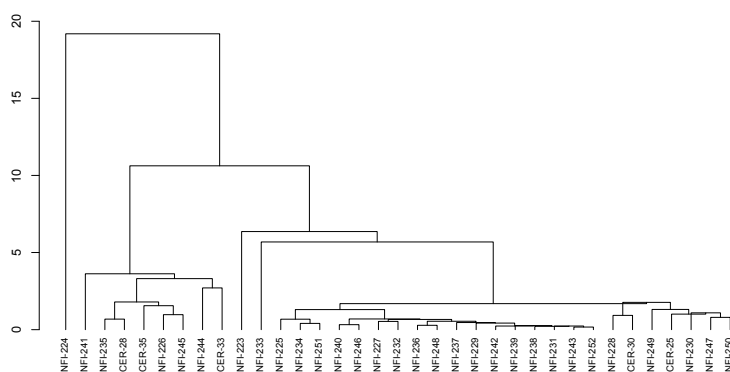


Figura 6 - Dendrograma resultante del análisis cluster utilizando la distancia euclídea al cuadrado como método de similitud y el algoritmo centroid como método de agrupación.

et al. 1999; Mommsen, 2001). Además, tras el cálculo de la matriz de variación composicional, otros elementos han sido descartados, ya que presentaban valores muy elevados de variación total, lo que sugería la presencia de contaminaciones durante el proceso metalúrgico.

El resumen del análisis estadístico se puede visualizar en el dendrograma extraído del análisis cluster, utilizando la distancia euclídea al cuadrado como método de similitud y el algoritmo centroid como método de agrupación, sobre la subcomposición SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, TiO₂, Co, Ga, Hf, Nb, Ni, Sr, Sc, Th, U, V, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, utilizando el elemento Dy como denominador. Todos los procedimientos estadísticos han sido realizados en ambiente R 3.2.1 (R Core Team, 2015), utilizando los paquetes "MASS" (Venables y Ripley, 2002) y "Compositions" (Van der Boogaart *et al.*, 2014).

El examen preliminar permite observar la existencia de algunas similitudes entre las muestras de cerámica metalúrgica y los recipientes de cerámica común documentados en los contextos de Cabezo Juré. En términos generales, las muestras pertenecientes a crisoles (CER-28, CER-33 y CER-35) se agregan a un grupo restringido de muestras de cerámica a la izquierda del dendrograma que evidencian un comportamiento homogéneo, con un contenido elevado en SiO₂, Hf, Th, U, Zr y tierras raras ligeras, mientras que las dos muestras de vasijas de reducción

se encuentran asociadas al conjunto de muestras de cerámica común que aglutina a la mayoría de los recipientes situados a la derecha del dendrograma.

5. DISCUSIÓN

Los resultados aportados por el análisis arqueométrico permiten inferir conclusiones de carácter preliminar sobre el conocimiento de los patrones de aprovisionamiento de materia prima, características tecnológicas y utilización de los instrumentos cerámicos asociados a la producción metalúrgica de Cabezo Juré. La observación petrográfica de muestras de vasijas metalúrgicas de Cabezo Juré, ha identificado una mineralogía que podemos relacionar con el metamorfismo regional del Complejo Volcánico Sedimentario de la Faja Pirítica, lo que sugiere la utilización de sedimentos procedentes de la alteración superficial de estas rocas y no de arcillas puras. Asimismo, el análisis químico sugiere que estos recipientes metalúrgicos han sido manufacturados con las mismas arcillas utilizadas en la cerámica de uso doméstico, lo que indica la inexistencia de una pauta de selección diferenciada de arcillas para la fabricación de cerámicas metalúrgicas. No obstante, desde el punto de vista de la selección de las materias prima, se han observado profundas diferencias entre crisoles y vasijas de reducción. Con respecto a los primeros, la utilización de arcillas ricas en cuarzo parece haber sido resultado de una selección tecnológica intencional, probablemente relacionada

con el intento de conferir a las pastas de los crisoles una mayor conductividad térmica (Hein *et al.*, 2008) o aumentar la resistencia al choque térmico (refractoriedad) (Freestone, 1989; Tylecote, 1982).

Este ejemplo de Cabezo Juré no parece haber sido un caso aislado ya que en otros contextos arqueológicos peninsulares se ha documentado también la utilización preferencial de arcillas de composición más ácida o tratamientos tecnológicos que han incluido la adición voluntaria de desgrasante rico en cuarzo. El análisis arqueométrico de varios crisoles planos del yacimiento de San Blas (Badajoz) ha permitido identificar la utilización preferencial de arcillas de composición ácida, con concentraciones medias en SiO₂ y K₂O más elevadas que las cerámicas comunes, probablemente debido a la adición de arenas silíceas-feldespáticas como apuntan los autores del estudio (Polvorinos *et al.*, 2011). En el Sureste, las observaciones por microscopio electrónico de barrido de algunos instrumentos cerámicos vinculados al proceso metalúrgico de Los Millares (Almería), llevado a cabo por el equipo del Museo Británico, señalan igualmente la utilización de arcillas locales ricas en sílice, con valores que oscilan entre el 62 y 71% (Hook *et al.*, 1991). Asimismo, el análisis petrográfico y microtextural desarrollado por Hilary Howard de crisoles británicos adscritos a contextos prehistóricos ha puesto de manifiesto la utilización de materia prima rica en cuarzo (Howard *in* Freestone, 1989: 157-158).

Si la utilización preferencial de arcillas con contenidos elevados en sílice puede levantar algunas dudas interpretativas en relación a su intencionalidad, el tratamiento de la pasta con la incorporación de materia orgánica no parece haber sido, no obstante, un hecho casual. Así pues, todos los ejemplares de crisoles muestran signos de materia orgánica vegetal volatilizada (probablemente hierbas o paja), lo que hace suponer su incorporación intencional a la arcilla al objeto de incrementar la porosidad y proporcionar a los crisoles una mayor resistencia al choque térmico

(Rye 1981; Rice 1987; Skibo *et al.*, 1989). Además, esta solución tecnológica parece haber sido recurrente en los contextos metalúrgicos prehistóricos peninsulares. Como hemos detallado en otros trabajos, el análisis de los crisoles documentados en los contextos del barrio metalúrgico de Valencina de la Concepción (Inácio *et al.*, 2010 y 2011) ha permitido identificar un tratamiento similar de la pasta cerámica. También en el yacimiento metalúrgico de Peñalosa, ubicado en el alto valle del Guadalquivir, con cronología de la primera mitad del II Milenio A.N.E., se han documentado evidencias de la adición intencional de materia orgánica de origen vegetal a cerámicas metalúrgicas asociadas a formas denominadas de "vasijas hondas" (Cortes, 2007; Moreno *et al.*, 2010), lo que señala la pervivencia de ciertos procedimientos tecnológicos en el tratamiento de las pastas de las vasijas de carácter metalúrgico. En lo referente a las vasijas de reducción procedentes de la última fase de ocupación de Cabezo Juré (Fase 4), que coincide con el desmantelamiento de la producción especializada y de los principales procesos tecnológicos, éstas fueron manufacturadas con arcillas similares a la de la gran mayoría de los recipientes de uso doméstico. Además, tampoco han sido registradas evidencias de un tratamiento diferenciado de la materia prima en relación a la cerámica común, como por ejemplo la adición de materia orgánica vegetal. Todo ello sugiere que las vasijas de reducción eran recipientes de uso doméstico que fueron reutilizados durante el proceso metalúrgico para la reducción/fundición del cobre, al igual que ocurre en otros contextos prehistóricos peninsulares, como por ejemplo en Almizaraque (Muller *et al.*, 2004).

6. CONCLUSIÓN

Con el advenimiento de la metalurgia no sólo nació un nuevo producto – el cobre - y nuevas relaciones sociales de producción – la especialización artesanal - (Nocete, 2014), sino que surgieron nuevos procesos de trabajo, nuevas herramientas, nuevos

conocimientos sobre las materias primas y nuevos saberes técnicos desconocidos hasta entonces, influenciando por emulación otros sectores artesanales como la alfarería. La manufactura de vasijas metalúrgicas, principalmente crisoles, no implicó una ruptura total con los procesos tradicionales de fabricación de recipientes de cerámica, pero determinó la adopción de nuevos procedimientos tecnológicos, no sólo en el tratamiento de la materia prima sino también en la propia confección de la vasija. Las comunidades metalúrgicas de Cabezo Juré no buscaron materiales refractarios concretos para fabricar los crisoles, sino que los seleccionaron dentro de los disponibles y de los que conocían en los entornos inmediatos al asentamiento. No obstante, los datos aportados por esta investigación ponen de manifiesto la existencia de procesos tecnológicos diferenciales que evidencian manifiestamente una preocupación por incrementar las propiedades refractarias de estos instrumentos, de cara a soportar los altos gradientes térmicos a que debían estar sometidos durante el proceso metalúrgico, contradiciendo la hipótesis formulada por algunos autores de que las cerámicas metalúrgicas no se diferencian en nada de las comunes en lo que respecta a sus propiedades refractarias (Freestone y Tite, 1986; Freestone, 1989; Rovira, 2012). En este sentido, estas nuevas informaciones refutan los modelos de explicación más extendidos que definen la metalurgia del cobre del III Milenio A.N.E. como una actividad de enorme simplicidad tecnológica, incluso en las herramientas empleadas durante el proceso de producción.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aitchison, J. 1986. *The statistical analysis of compositional data*. Chapman and Hall, London.
- Buxeda, J. 1999. "Alteration and contamination of archaeological ceramics: the perturbation problem". *Journal of Archaeological Science*, vol. 26, 295-313.
- Buxeda, J. & Kilikoglou, V. 2003. "Total variation as a measure of variability in chemical data-sets". In L. VanZelst (Ed.) *Patterns and Process a festschrift in honor of Edward V. Sayre*, Smithsonian Center for Materials Research and Education, pp. 185-198.
- Cortes, H. 2007. "El papel de los elementos cerámicos en los procesos metalúrgicos. El caso de Peñalosa, Grupo Estructural VI". *Arqueología y Territorio*, nº 4, pp. 47-69.
- Bayona, M.R. 2008. *La investigación de la actividad metalúrgica durante el III Milenio A.N.E. en el suroeste de la Península Ibérica. La Arqueometalurgia y la aplicación de análisis metalográficos y composicionales en el estudio de la producción de objetos de metal*, BAR International Series 1769, Archaeopress, Oxford.
- Bayona, M.R. 2015. *Investigación de la primera metalurgia atlántica en la Península Ibérica: el SW y la provincia de Huelva como marcos de referencia (3.100-2.200 B.C.). Fase 1 de Investigación*. Fundación Atlantic Copper y Universidad de Huelva.
- Freestone, I.C. 1989. "Refractory Materials and Their Procurement". In A. Hauptmann, E. Pernicka y G.A. Wagner (Eds.) *Old World Archaeometallurgy. Proceedings of the International Symposium "Old World Archaeometallurgy"*, pp. 155-162.
- Freestone, I.C. & Tite, M.S. 1986. "Refractories in the Ancient and Preindustrial World. High-Technology Ceramics. Past, Present, and Future". In W.D. Kingery y E. Lense (Eds.) *The Nature of Innovation and Change in Ceramic Technology*, The American Ceramic Society, pp. 35-63.
- Gonçalves, V.S. 1989. *Megalitismo e Metalurgia no alto Algarve Oriental. Uma aproximação integrada*, UNIARCH, Lisboa.
- Hein, A., Mommsen, H. & Maran, J. 1999. "Element concentration distributions and most discriminating elements for provenancing by neutron activation analyses of ceramics from Bronze Age Sites in Greece". *Journal of Archaeological Science*, vol. 26, pp. 1053-1058.
- Hein, A., Muller, N.S., Day, P.M. & Kilikoglou, V. 2008. "Thermal conductivity of archaeological ceramics: The effect of inclusions, porosity and firing temperature". *Thermochimica Acta*, nº 480, pp. 35-42.
- Hook, D.R., Freestone, I.C., Meeks, N.D., Craddock, P.T. & Onorato, A. 1991. "Early production of copper-alloys in South-East Spain". En Pernicka, E. & Wagner, G.A. (Eds.): *Archaeometry*, 90, Basel, Birkhauser Verlag, pp. 65-76.
- Inácio, N. 2015. *Alfarería y Metalurgia. Contribución del análisis arqueométrico para el estudio de los patrones de producción, distribución y consumo de cerámica en el Suroeste de la Península Ibérica durante el III Milenio A.N.E.* Tesis Doctoral, Universidad de Huelva.
- Inácio, N., Nocete, F., Nieto, J.M., Sáez, R., Bayona, M.R. & Abril, D. 2010. "Análisis

- estructural, químico y mineralógico de productos cerámicos asociados a la producción metalúrgica del III Milenio ANE: el caso de Valencina de la Concepción (Sevilla)". *Actas del VIII Congreso Ibérico de Arqueometría*, Teruel, pp. 75-86.
- Inácio, N., Nocete, F., Nieto, J.M., Sáez, R., Bayona, M.R. & Abril, D. 2011. "From raw materials to utilization. The ceramic associated to metallurgical activity of Valencina de la Concepción (Seville, Spain). Technological choices and social implications". In S. Scarcella (Ed.) *Archaeological ceramics: A review of current research*. BAR International Series 2193, Archaeopress, pp. 73-79.
- Inácio, N., Nocete, F., Nieto, J.M., Sáez, R., Bayona, M.R. & Abril, D. 2012. "Producción y procedencia de la cerámica del poblado de Cabezo Juré (Alosno, Huelva, España): análisis arqueométrico". *Estudios Arqueológicos de Oeiras (Actas do IX Congresso de Ibérico de Arqueometría)*, nº19, CMO, pp. 105-112.
- Inácio, N., Nocete, F., Bayona, M.R. & Nieto, J.M. 2013. "Propuesta de un modelo económico para la alfarería del III Milenio A.N.E. en el Suroeste peninsular desde el análisis arqueométrico del registro ceramológico de Cabezo Juré (Alosno, Huelva)". *Actas VI Encuentro de Arqueología del Suroeste Peninsular*, pp. 575-594
- Mommsen, H. 2001. "Provenance determination of pottery by trace element analysis: problems, solutions and applications", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 247(3), pp. 657-662.
- Moreno, M. A., Contreras, F., Renzi, M., Rovira, S. & Cortés, H. 2010. "Estudio Preliminar de las escorias y escorificaciones del yacimiento metalúrgico de la Edad del Bronce de Peñalosa (Baños de la Encina, Jaén)". *Trabajos de Prehistoria*, vol. 67(2), pp. 305-322.
- Muller, R., Rehren, T. & Rovira, S. 2004. "Almizaraque and the Early Copper Metallurgy of Southwest Spain: New Data". *Madridrer Mitteilungen*, vol. 45, pp. 33-56.
- Nocete, F. 2001. *Tercer Milenio antes de Nuestra Era. Relaciones y contradicciones centro/periferia en el Valle del Guadalquivir*. Bellaterra. Barcelona.
- Nocete, F. (Coord.) 2004. ODIEL. *Proyecto de Investigación Arqueológica para el análisis del origen de la desigualdad social en el suroeste de la Península Ibérica*. Monografías de Arqueología nº 19. Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, Sevilla.
- Nocete, F. 2006. "The first specialized copper industry in the Iberian Peninsula: Cabezo Juré (2900-2200 BC)". *Antiquity*, vol. 80, pp. 646-65.
- Nocete, F. (Coord.) 2008. *El yacimiento de La Junta de los Ríos*. Monografías de Arqueología nº 29. Consejería de Cultura. Junta de Andalucía. Sevilla.
- Nocete, F. 2014. "Las sociedades complejas (IV y III Milenio cal B.C.) en la Iberia Meridional". In M. Almagro-Gorbea (Ed.) *Protohistoria de la Península Ibérica: Del Neolítico a la Romanización*, Fundación Atapuerca – Universidad de Burgos, pp. 83-94.
- Nocete, F., Queipo, G., Sáez, R., Nieto, J.M., Inácio, N., Bayona, M.R., Peramo, A., Vargas, J.M., Cruz, R., Gil-Ibarbucgi, J.I. & Santos, J.F. 2008. "The smelting quarter of Valencina de la Concepción (Seville, Spain): the specialised copper industry in a political centre of the Guadalquivir Valley during the Third millennium BC (2750-2500 BC)". *Journal of Archaeological Science*, vol. 35, pp. 717-732.
- Nocete, F., Sáez, R., Nieto, J.M., Cruz-Auñón, R., Cabrero, R., Álex, E. & Bayona, M.R. 2005. "Circulation of silicified oolitic limestone blades in South-Iberia (Spain and Portugal) during the third millennium B.C.: an expression of a core/periphery framework". *Journal of Anthropological Archaeology*, vol. 24, pp. 62-81.
- Nocete, F., Sáez, R., Bayona, M.R., Peramo, A., Inacio, N. & Abril, D. 2011. "Direct chronometry (14C AMS) of the earliest copper metallurgy in the Guadalquivir Basin (Spain) during the Third millennium BC: First Regional Database". *Journal of Archaeological Science*, vol. 38, pp. 3278-3295.
- Polvorinos, A., Hernández, M.J., Almarza, J., Forteza, M., Hurtado, V. & Hunt, M. 2011. "Caracterización arqueométrica e hipótesis funcional de "crisoles planos", escorificados procedentes del yacimiento calcolítico de San Blas (Cheles, Badajoz)". *Actas del VIII Congreso Ibérico de Arqueometría*, Teruel, pp.379-390
- Quinn, P.S. 2013. *Ceramic Petrography: The Interpretation of Archaeological Pottery & Related Artefacts in Thin Section*. Archaeopress, Oxford.
- R Core Team 2015. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Rice, P. 1987. *Pottery Analysis, A Sourcebook*. University of Chicago Press.
- Rovira, S. 2012. "Arqueometalurgia experimental en el Departamento de Prehistoria y Arqueología de la U.A.M." *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad Autónoma de Madrid*, vol. 37-38, pp.105-120
- Rovira, S. & Ambert, P. 200. "Vasijas cerámicas para reducir minerales de cobre en la Península Ibérica y en la Francia meridional". *Trabajos de Prehistoria*, vol. 59(1), pp. 89-105.
- Rye, O. S. 1981. *Pottery Technology. Principles and Reconstruction*. Manuals on Archaeology 4. Taraxacum. Washington.
- Sáez, R., Nocete, F., Nieto, J.M., Capitán, M^a.A. & Rovira, S. 2003. "The extractive metallurgy of copper from Cabezo Juré, Huelva, Spain: Geochemical and mineralogical study of slag dated to the Third Millennium B.C." *The Canadian Mineralogist*, vol. 41, pp. 637-648.

- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M. & Almodóvar, G.R. 1999. "The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits". *Mineralium Deposita*, nº 34, pp. 549-570.
- Tylecote, R.F. 1982. "Metallurgical crucibles and crucible slags". In J. S. Olin y A. D. Franklin (Eds.), *Archaeological Ceramics*, Smithsonian Institution Press, pp. 231-243
- Van Den Boogaart, K.G., Tolosana, R., & Bren, M. 2014. *Compositions: Compositional Data Analysis*. R package version 1.40-1.
- Venables, W. N. & Ripley, B. D. 2002. *Modern Applied Statistics with S*. Fourth Edition. Springer, New York.
- Whitbread, I.K. 1989. "A Proposal for the systematic description of thin section towards the study of ancient ceramic technology". *Archaeometry: Proceedings of the 25th International Symposium*, Amsterdam, pp.127-138.
- Whitbread, I.K. 1995. *Greek Transport Amphorae: A Petrological and Archaeological Study*. Fitch Laboratory Occasional Paper, 4. British School at Athens.

DECORAR OU NÃO QUANDO SURGE A QUESTÃO? AS CERÂMICAS COM DECORAÇÃO BRUNIDA DO CASTELO DE ARRAIOLOS

To Decorate or not to decorate, when is the question posed?
Pattern burnished pottery from the Arraiolos' Castle SITE (PORTUGAL)

A. Osório*

S. Almeida**

R. Costeira da Silva***

CEAACP (Centro de Estudos de Arqueologia, Artes e Ciências do Património)

T. Vieira****

CEMUC, Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade de Coimbra

RESUMO

As cerâmicas com decoração brunida do Bronze Final/ Idade do Ferro são um dos grupos decorativos com maior dispersão no Sudoeste alargado da Península Ibérica, para as quais foi frequentemente proposto um cariz "especial", de distinção social ou ritual. Este texto discute brevemente a tipologia formal e caracteriza arqueometricamente a mineralogia de um conjunto de cerâmicas exumadas no povoado proto-histórico do Castelo de Arraiolos (S. Pedro de Arraiolos) de modo a avaliar se a distinção entre peças decoradas e não decoradas permeava, ou não, toda a cadeia operatória de produção.

Palavras-chave: Cerâmicas; decorações brunidas; Bronze Final; Sudoeste da Península Ibérica; Arqueometria

ABSTRACT

Late Bronze Age/ Early Iron Age pattern-burnished pottery is one of the most widespread pottery groups from the greater Southwest of the Iberian Peninsula. Such pottery has frequently been interpreted as having a "special" character, linked to social inequalities or ritualistic functions. In order to address the title proposed this text briefly discusses the formal typology of a pottery set found at the protohistoric site of Arraiolos' Castle (S. Pedro de Arraiolos) and archaeometrically characterizes its mineralogy. It finally discusses if the distinction between decorated and undecorated pottery pervaded, or not, the entire *chaîne opératoire* of production.

Key words: Pottery; pattern-burnished decoration; Late Bronze Age; Southwest of the Iberian Peninsula; Archaeometry

* ana.bica.osorio@gmail.com

** sara_almeida11@hotmail.com

*** ricardo_silva78@hotmail.com

****teresa.vieira@dem.uc.pt

INTRODUÇÃO

A identificação de paralelos em materiais dispersos por amplas áreas geográficas pretende frequentemente identificar possíveis grupos humanos com hábitos culturais semelhantes. Ao facilitar o estabelecimento de paralelos a decoração confere aos materiais decorados um cariz "especial" para quem os estuda e a "intuição" de que estes, no seu tempo, também o podem ter tido. Ao considerar a produção cerâmica a partir das suas cadeias operatórias de produção interessa então questionar: a decisão de decorar determinadas peças permeava toda a cadeia operatória de produção ou restringia-se a algumas etapas? Estava presente desde a recolha de matérias-primas e modelação ou era apenas o acto decorativo que distinguia estas peças das não decoradas? Em suma, na cadeia operatória, decorar ou não, quando surge a questão? Assim, o trabalho aqui apresentado discute sumariamente os resultados do estudo de um conjunto cerâmico com decorações brunidas proveniente do Castelo de Arraiolos cujo principal objectivo foi caracterizar os materiais decorados para perceber se se distinguíam materialmente dos não decorados e em que aspectos. O sítio de S. Pedro de Arraiolos localiza-se no recinto fortificado do Castelo de Arraiolos e foi identificado como povoado proto-histórico após as intervenções de Afonso do Paço (Paço, 1965), Gustavo Marques e Gil Migueis de Andrade (Marques, 1969, Marques e Correia, 1974). Em 2005, no âmbito do Projecto de Investigação e Reabilitação do Monumento promovido pelo Município local, a empresa Arkhaios, Lda. desenvolveu uma nova intervenção arqueológica no Castelo dirigida por Victor Sousa (Sousa, 2005). Nas sondagens escavadas identificaram-se novos contextos, estruturas e artefactos equacionados com o cariz habitacional do sítio e atribuíveis ao Bronze Final, aproximadamente entre o séc. XIII e VII a.C. (Almeida *et al.*, 2012, p. 245). Relativamente aos materiais recolheu-se um lote de cerâmicas diversificadas,

entre as quais se destaca um conjunto significativo de recipientes com decorações brunidas (Almeida *et al.*, 2010; 2012) que são objecto deste estudo.

MÉTODOS

Para investigar a cadeia operatória de produção procedeu-se ao estudo comparativo das formas e decorações do conjunto escavado em 2005 (Almeida *et al.*, 2012), com ênfase no subconjunto decorado por brunimento (Osório, 2013). O estudo mineralógico e textural, por sua vez, foi mais restrito e debruçou-se sobre uma amostra de 31 fragmentos (dos quais 21 eram decorados por brunimento e 10 não tinham sido decorados) representativos da diversidade formal do conjunto. A análise foi articulada de modo a tentar definir grupos, ou fabricos, através da observação petrográfica de lâminas delgadas ao Microscópio Óptico (M.O.) complementada pela análise mineralógica por Difracção de Raios-X (DRX). Os resultados foram depois comparados com informações sobre as características da geologia local. Além disso, considerando que a cerâmica não corresponde directamente às matérias-primas originais (pois, além de uma etapa de preparação da pasta, passou por uma fase de cozedura que provoca transformações térmicas) estudou-se ainda uma amostra de solo local, cuja mineralogia se verificou que era semelhante. O estudo da amostra de solo compreendeu a análise por DRX geral e à fracção fina e ainda por Difracção de Raios X a alta temperatura (HT-DRX).

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1) Considerações morfológicas e decorativas

O conjunto de cerâmicas atribuídas ao Bronze Final provenientes do Castelo de Arraiolos consiste nos materiais recolhidos por Gustavo Marques no século XX, recentemente revistos por Rui Mataloto (Mataloto, 2012) e nos que resultaram da intervenção de 2005 levada a cabo pela

Arkhaios Lda. (Sousa, 2005; Almeida *et al.*, 2010; 2012). Uma vez que os fragmentos com decorações brunidas aqui analisados foram recolhidos neste último conjunto é importante traçar algumas considerações sobre as suas características mais relevantes para o tema em estudo: as formas, a modelação e a decoração. O estudo tipológico das cerâmicas da campanha de 2005 em Arraiolos permitiu identificar 11 tipos morfológicos entre os quais predominam os recipientes abertos (62%) representados por 6 tipos formais, mas não se excluem os recipientes fechados (38%), representados por 5 tipos (Almeida *et al.*, 2012). Embora a maioria das cerâmicas não tenha sido decorada, 8,2% apresentava decoração, que era maioritariamente brunida em traços ou "ornatos brunidos" (8%). A decoração surge sobretudo na superfície externa (73%), nas duas superfícies (23%) e mais raramente na superfície interna (4%) dos recipientes. A localização das decorações nas peças aproxima este sítio das tendências observadas no território português a sul do Mondego e na Extremadura espanhola (onde predomina a decoração do exterior dos recipientes) afastando-o das características do brunimento decorativo preferencial das superfícies internas, que é frequente na Andaluzia (Osório, 2013, p. 15; no prelo). Ao relacionar a decoração brunida e a morfologia sobressai outra das características significativas destas produções, também frequente em outros sítios portugueses e da Extremadura espanhola: a diversidade formal das peças que podiam ser decoradas (Osório, 2013, pp 136-8; no prelo). Este aspecto também é distinto do que se observa nos grupos da Andaluzia, onde a forma das peças decoradas por brunimento é mais restrita e consiste sobretudo em taças carenadas. Como se pode ver na síntese da Figura 1, em Arraiolos o brunimento decorativo pode surgir em peças morfológicamente variadas. É importante notar também que os grupos morfológicos tanto compreendem peças decoradas como não decoradas e não se observa uma especialização morfológica

que possa ser articulada com o fenómeno decorativo. Na Figura 1 é notória a maior representatividade das formas abertas que permitem reconstituição formal mas não só esse predomínio de formas abertas é uma característica da própria colecção como também deve ser notado que a decoração brunida surge em vários suportes morfológicos. Relativamente à modelação dos recipientes, a avaliação do conjunto geral indica que as peças terão sido feitas à mão mas não exclui a possibilidade do recurso ocasional ao molde (Almeida *et al.*, 2012, p. 233). A observação detalhada do conjunto brunido evidenciou características relacionáveis com a modelação manual, por rolos repuxamento ou placas, e apenas num caso (nº 1461) se levanta a hipótese de a modelação ser coadjuvada por rotação (Osório, 2013, p. 349 e 473).

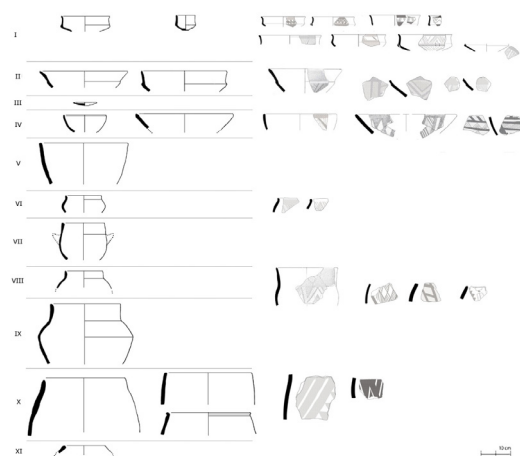


Figura 1- Comparação entre tipologia formal estabelecida para o Castelo de Arraiolos e as cerâmicas decoradas por brunimento

2) Caracterização mineralógica dos fabricos

A caracterização mineralógica dos 31 fragmentos seleccionados apenas permitiu identificar um fabrico cerâmico bastante heterogéneo (Car- A), presente tanto nos fragmentos decorados como nos não decorados e um fragmento decorado

que pode representar outro fabrico (n^o 1461), cujas características não serão aqui desenvolvidas (Osório, 2013, pp. 221-2). Os minerais presentes nos elementos não plásticos (e.n.p.) do fabrico Car-A são (Figura 2 e 3): quartzos (Q) policristalinos ou monocristalinos (com extinção ondulante intensa ou recta, por vezes com bordos rendilhados e mais raramente sinais de catáclase); plagióclase (P) fresca ou com sinais de alteração, apresentando teores de anortite variados (normalmente de composições intermédias entre a albite cálcica e a andesina); feldspato potássico e microclina ocasionais (K); quantidades variadas de anfíbola (A) verde (horneblenda rica em magnésio); quantidades variadas de biotite (B), tabular ou deformada (por vezes descorada, indicando perda de ferro e ocasionalmente alteração para clorite – Cl); ocasionalmente epidoto (E), talco (T), rútilo (R) e minerais opacos (que a difracção por vezes permite interpretar como titanomagnetite ou magnesite). Dois exemplares cerâmicos contêm ainda clinopiroxena (Px) residual. As principais associações mineralógicas em fragmentos de rocha relacionam quartzo e plagióclase (fresca ou alterada); anfíbola e plagióclase; quartzo, plagióclase e biotite ou quartzo anfíbola e feldspato K. É relevante referir ainda a presença de um fragmento de rocha com gnaissosidade numa das cerâmicas e é comum que outros fragmentos de rocha apresentem características ígneas e metamórficas. Apesar da semelhança mineralógica há diferenças relevantes entre fragmentos. Por um lado, ao M.O. observaram-se distintos graus de alteração dos e.n.p. que podem ser frescos e angulares, ou alterados e rolados (tendência dominante)¹. Por outro lado, verificou-se que a distribuição mineralógica em cada fragmento era bastante heterogénea sobretudo no que concerne a proporção de componentes félsicos e máficos. Este aspecto foi evidenciado também

¹ O estudo granulométrico baseou-se em imagens (microfotografias ao M.O.) e assistido por computador (*Image-Pro Plus*) para gerar histogramas de frequência (Osório, 2013).

quando se compararam os resultados da análise por M.O. com os da DRX² na tentativa de discernir possíveis fabricos diferentes. O que se concluiu foi que as discrepâncias observadas se relacionam com a heterogeneidade fásica de cada fragmento. Assim, a variabilidade composicional pode ser atribuída à heterogeneidade das matérias-primas (e eventualmente à mistura de várias matérias-primas) e não se discerniu nenhum critério para as diferenciar, pelo que praticamente todos os fragmentos foram integrados no mesmo fabrico no qual a heterogeneidade é uma característica *per se*.

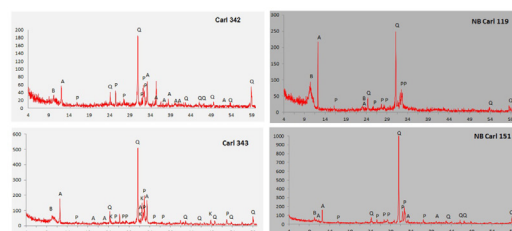


Figura 2 - Exemplos de difractogramas de fragmentos cerâmicos decorados e não decorados integrados no fabrico Carl-A.

A mineralogia observada em Carl-A é compatível com as características dos tonalitos e granodioritos de Arraiolos, caracterizados por composições intermédias³, não porfiróides, com deformação e gnaissosidade (Carvalhosa, 1999). É interessante que uma das características fundamentais

² Relativamente à heterogeneidade, a exploração estatística dos resultados da DRX em diagramas de componentes principais e diagramas de *clusters* permitia distinguir subgrupos neste conjunto. No entanto, a sua comparação com os dados petrográficos não mostrava correlações que pudessem ser associadas a substratos geológicos diferentes e a sua validade acabou por ser descartada.

³ A mineralogia dos tonalitos compreende quartzo com extinção ondulante, plagióclase (andesina), horneblenda verde e biotite lamelar que pode estar cloritizada e apresentar rútilo e epidoto. Como minerais acessórios surge o zircão, esfena, apatite feldspato potássico e mirmequite. Na fácies granodiorítica a catáclase dos quartzos é comum e estes podem estar fragmentados e granulados. As micas tornam-se flexuosas e esfarrapadas (Carvalhosa, 1999).

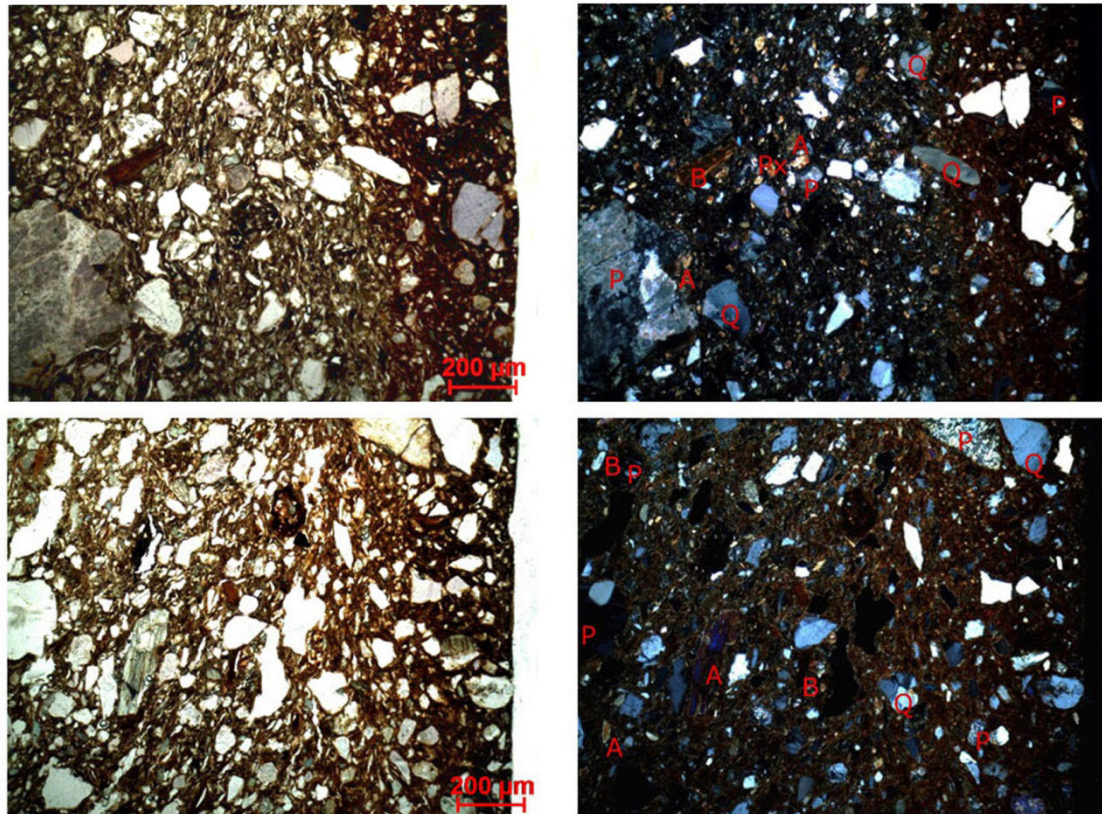


Figura 3 - Microfotografias em luz transmitida e polarizada dos fragmentos 11 (não decorado) e 20 (decorado por brunimento), integrados no fabrico Carl-A.

destas formações locais seja a grande variabilidade do teor de anortite nas plagioclases e da proporção de máficos (Carvalhosa, 1999), pois são exactamente os minerais que apresentam maior variabilidade nas análises petrográficas e por DRX. Este aspecto confirma que a heterogeneidade observada não deve ser utilizada na distinção de fabricos e assume relevância interpretativa na consideração de que as matérias-primas empregues, muito provavelmente, tiveram uma origem local. Para além da identificação e correlação mineralógica, a observação ao M.O. identificou algumas porosidades enegrecidas e mesmo vestígios de matéria carbonizada envolvida pela matriz cerâmica que revelam a integração de matéria orgânica na preparação das pastas. Em alguns fragmentos

decorados foi ainda possível observar alguns nódulos subarredondados de matriz diferente que poderão, ou não, relacionar-se com cerâmica moída (Reedy, 2008, p.146-7). Apesar de neste estudo só terem sido observados em fragmentos decorados, a observação macroscópica da colecção indica que também estão presentes em recipientes não decorados (Almeida, 2012, p.233). A cor das cerâmicas e o seu padrão de cor nas fracturas, bem como a textura e ligeira actividade óptica apresentada pelas matrizes (algumas apresentam clara actividade óptica e outras não) indicam que a maioria dos materiais passou por cozeduras em temperaturas não muito elevadas, em atmosferas ricas em carbono e que esse aspecto não pode ser correlacionado com a decoração ou sua ausência. Também existem

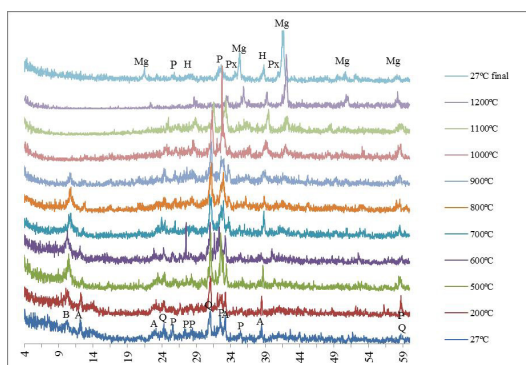


Figura 4 – Alterações da mineralogia da amostra de solo com o aumento da temperatura.

fragmentos completamente oxidados e, do mesmo modo, não se observa correlação com o fenómeno decorativo. Por fim, é importante notar que o fabrico (Car-A) dá corpo a recipientes de morfologia variada. Para além de não se identificarem correlações entre fabricos e formas específicas esta correlação também não existe na distinção dos materiais decorados ou não. O que sobressai do estudo é a semelhança das características dos materiais decorados e não decorados que terão derivado de práticas produtivas idênticas ao longo das várias etapas da cadeia operatória de produção.

3) Estudo comparativo entre as cerâmicas e uma fracção de solo local

O estudo por DRX à fracção total de uma amostra de solo recolhido durante a escavação mostra grandes semelhanças com a mineralogia das cerâmicas arqueológicas (Osório, 2013, 222-4) e a análise à sua fracção fina permitiu identificar os filossilicatos argilosos como esmectite (E); illite (I) e possivelmente caulinite (C). Para perceber as possíveis alterações deste solo argiloso com a temperatura, passíveis de correlacionar com a cozedura cerâmica, procedeu-se ao estudo das suas alterações por HT-DRX. Como se pode ver na Figura 4, os filossilicatos argilosos deixam de difractar entre os 500 e 700°C; os picos da anfíbola e biotite desaparecem entre os 900 e 1000°C; o pico do quartzo por

sua vez desaparece a 1200°C. As fases finais neoformadas são: Espinela de ferrite - magnetite ou maghemite (Mg); hematite (H); clinopiroxena (Px) e alguma plagioclase (P) (Osório, 2013, p.265).

É interessante notar a formação de clinopiroxena durante a cozedura porque a sua presença em algumas cerâmicas poderia ser correlacionada com o processo de cozedura e não com a origem geológica. Neste aspecto a observação petrográfica torna-se muito relevante, uma vez que as características destes minerais (muito escassos) não mostram evidências de neoformação durante a cozedura e devem corresponder a minerais naturais. Dado o que se sabe da mineralogia das cerâmicas e também da presença de restos vegetais carbonizados é muito provável que as cerâmicas tenham sido cozidas abaixo dos 900°C.

CONCLUSÕES

A abordagem macroscópica e arqueométrica sintetizada neste trabalho centrou-se na observação dos aspectos passíveis de análise e correlacionáveis com as práticas produtivas da cadeia operatória. Ao comparar algumas cerâmicas decoradas por brunimento e outras não decoradas percebe-se que não há indícios de que as cerâmicas decoradas fossem produzidas com matérias-primas diferentes das não decoradas, nem se identificaram diferenças ao nível dos processos de modelação dos recipientes ou da cozedura dos recipientes que as diferenciasssem do restante conjunto cerâmico coetâneo, recolhido em 2005 no Castelo de Arraiolos.

Do ponto de vista da cadeia operatória as cerâmicas decoradas apenas se distinguem por uma etapa de aplicação da decoração, anterior à etapa de cozedura. Assim, a ausência de outras especificidades na cadeia operatória pode constituir uma característica do "habitus" produtivo do Bronze Final, em que as peças decoradas participam genericamente das mesmas práticas produtivas das não decoradas. As práticas que envolvem esse "habitus" parecem

assentar na simplicidade dos meios produtivos (equacionados com a escala local, a modelação manual e cozeduras ricas em carbono a temperaturas médias, provavelmente decorrendo em fogueiras) e podem ser vistas como indícios da baixa especialização produtiva que é característica de produções domésticas ou do artesanato caseiro.

AGRADECIMENTOS:

A primeira autora gostaria de agradecer à FCT a atribuição da bolsa de investigação SFRH/ BD/ 42397/ 2007.

BIBLIOGRAFIA:

- Almeida, Sara; Silva, Ricardo Costeira da; Osório, Ana 2010. «O povoado de S. Pedro de Arraiolos (Évora)». In *IV Encuentro de Arqueología del Suroeste Peninsular* (recurso electrónico). Huelva: Universidad de Huelva. pp. 592-605.
- Almeida, Sara; Silva, Ricardo Costeira da; Osório, Ana 2012. «O povoado de S. Pedro de Arraiolos (Alentejo, Portugal): Novos dados para o seu conhecimento». In Jiménez Ávila, Javier, ed. *Sidereum Ana II. El rio Guadiana en el Bronce Final*. Mérida: CSIC. (AEspA. LXII), pp. 229-247.
- Carvalhosa, António 1999. *Notícia explicativa da folha 36-C (Arraiolos) da Carta Geológica de Portugal na escala 1:50.000*. Lisboa: Instituto Geológico e Mineiro.
- Paço, Afonso do 1965. Castelo de Arraiolos. *Boletim da Junta Distrital de Évora*. 6, pp.186-191.
- Marques, Gustavo 1969. «Estação do Bronze do Monte de S. Pedro (Arraiolos)». Comunicação. *Boletim da Sociedade Geográfica de Lisboa*. Série 87: 1-3 e 4-6.
- Marques, Gustavo & Andrade, Gil Migueis de 1974. «Aspectos da Proto-história do Território Português. 1 - Definição e Distribuição Geográfica da Cultura de Alpiarça (Idade do Ferro)». In *Actas do III Congresso Nacional de Arqueologia*. Porto: Ministério da Educação Nacional. pp. 125-191.
- Mataloto, Rui 2012. «Os Senhores e as Serras: O Bronze Final da Idade do Bronze no Alentejo Central». In Jiménez Ávila, Javier, ed. *Sidereum Ana II. El rio Guadiana en el Bronce Final*. Mérida: CSIC. (AEspA. LXII) pp. 186-213.
- Osório, Ana 2013. *Gestos e Materiais: Uma abordagem interdisciplinar sobre cerâmicas com decorações brunidas do Bronze Final/ I Idade do Ferro*. Dissertação de Doutoramento apresentada à Universidade de Coimbra. Coimbra.
- Osório, Ana, no prelo. «A variabilidade das cerâmicas manuais com decorações brunidas do Bronze Final/ I Idade do Ferro na Península Ibérica». *Arqueologia e História*. Lisboa: Associação dos Arqueólogos Portugueses.
- Reedy, Chandra 2008. *Thin-Section Petrography of Stone and Ceramic Cultural Materials*. London: Archetype Publications, Lda.
- Sousa, Victor 2005. *Intervenção de Escavação Arqueológica no Castelo de Arraiolos: Relatório Final do Trabalho Realizado no âmbito do Projecto de Investigação e Reabilitação do Monumento*. Arkhaios, Profissionais de Arqueologia e Paisagem, Lda.

CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DE UN CONJUNTO DE VIDRIOS DE LA EDAD DEL HIERRO DE LA NECRÓPOLIS DE PALOMAR DE PINTADO (TOLEDO, ESPAÑA)

CHARACTERIZATION AND ARCHEOMETRIC STUDY OF A GLASS SET OF THE IRON AGE OF THE NECRÓPOLIS DE PALOMAR DE PINTADO (TOLEDO, SPAIN)

J.F. Conde

Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid, España

F. Agua

Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid, España

S. Maldonado

Facultad de Humanidades de Toledo, Univ. Castilla-La Mancha. Plaza Padilla, 4. 45071 Toledo, España

J. de Torres

British Museum. Great Russell St. London WC1B 3DG, UK

J. Pereira

Facultad de Humanidades de Toledo, Univ. Castilla-La Mancha. Plaza Padilla, 4. 45071 Toledo, España

M.A. Villegas

Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid, España

M. García-Heras

Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid, España

RESUMEN

Un importante conjunto de vidrios se ha hallado recientemente en la necrópolis de la Edad del Hierro de Palomar de Pintado (Toledo, España). Los vidrios se asocian a tres de las cinco fases cronológicas y se fechan principalmente entre los siglos V y III a.C. Se presentan los resultados de un estudio arqueométrico cuyos objetivos consistieron en determinar su composición química, su tecnología de producción y su posible procedencia geográfica. Se utilizaron técnicas convencionales como microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC) junto con microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectrofotometría UV-visible. Los resultados indicaron que en su mayoría se trataba de vidrios LMG (*low magnesium glass*) de silicato sódico cálcico de base natrón, procedentes probablemente del Mediterráneo Oriental. Una de las muestras resultó ser un vidrio opaco de color rojo con elevado contenido de PbO y presencia de cristalizaciones de cuprita (vidrio de aventurina de cobre). El hallazgo de un conjunto de vidrios de procedencia foránea en un contexto funerario sugiere que el vidrio era un bien de prestigio para las comunidades de la Edad del Hierro peninsular.

Palabras clave: Vidrio, Edad del Hierro, Meseta Sur, Tecnología, Color, Composición química.

ABSTRACT

An outstanding ensemble of glasses was recently found in the Iron Age necropolis of Palomar de Pintado (Toledo, Spain). The glasses are associated to three of the five chronological phases and are mainly dated between the fifth and the third centuries BC. The results derived from an archaeometric study whose goals were to determine their chemical composition, their technology of production and their possible geographic provenance are presented. Conventional techniques were used such as optical microscopy (OM), field emission scanning electron microscopy (FESEM) coupled with energy dispersive X-ray (EDS) microanalysis, X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectrophotometry. The results indicated that most were natron based LMG (*low magnesium*) silicate glasses, probably from the Eastern Mediterranean. One sample was found to be an opaque red glass with a high PbO content and the presence of cuprite crystallizations (copper aventurine glass). The finding of a non-local origin set of glasses in a funerary context suggests that glass was a prestige good for Iron Age communities of the Iberian Peninsula.

Key words: Glass, Iron Age, South Meseta, Technology, Color, Chemical composition.

1. INTRODUCCIÓN

La necrópolis de Palomar de Pintado, situada en la provincia de Toledo junto a la localidad de Villafranca de los Caballeros (Fig. 1), es la mayor necrópolis excavada de la Segunda Edad del Hierro en el valle medio del Tajo. Ha sido objeto de ocho campañas de excavación en las que se han documentado 140 tumbas, que comprenden desde fosas simples hasta estructuras tumulares, dispuestas en tres sectores en un área relativamente pequeña de unos 125 m². Los datos arqueológicos obtenidos en las mencionadas campañas de excavación han permitido establecer una secuencia cronológica dividida en cinco fases que se extienden entre los siglos VI y II a.C. (Pereira *et al.*, 2003).

La cultura material hallada en la necrópolis resulta muy rica y variada e incluye desde cerámicas áticas hasta colgantes de oro. Junto a esta abundante opulencia, destaca asimismo la presencia de un importante conjunto de vidrios, compuesto en su mayoría por cuentas, aunque también aparecieron fragmentos de brazaletes, ungüentarios, amuletos e, incluso, un par de pendientes. El vidrio está presente en un 27,7 % de las tumbas (Pereira y de Torres, 2014). Con el propósito de poner en valor este conjunto de vidrios se llevó a cabo su caracterización y estudio arqueométrico. Los objetivos de la investigación consistieron en determinar la composición química de los vidrios, estudiar su tecnología de producción, así como aportar datos sobre su posible procedencia geográfica.



Figura 1- Localización de la necrópolis de Palomar de Pintado.

2. MATERIALES ANALIZADOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS

Para la realización de este estudio se seleccionaron un total de 14 muestras de vidrio que se corresponden con 8 cuentas y con fragmentos pertenecientes a un brazalete, dos ungüentarios, un amuleto con forma de cabeza de falcónido y un par de pendientes. Excepto tres cuentas y un fragmento de vidrio plano que no tienen contexto, las muestras se asocian a tres de las cinco fases cronológicas documentadas en la necrópolis: Fase II (s. V-principios del s. IV a.C., 3 muestras), Fase III (primera mitad del s. IV a.C., 6 muestras) y Fase V (s. III a.C., 1 muestra). En la Fig. 2 se recogen las fotografías de dichas muestras en el estado en que se recibieron en el laboratorio. Se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: microscopía óptica (MO),

microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC) equipada con microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectrofotometría UV-visible. Las observaciones mediante MO se realizaron con un equipo Motic SMZ 168, provisto de cámara digital Moticam 2500. El examen de las muestras mediante MEBEC se llevó a cabo, en general, sobre la superficie de las mismas. No obstante, cuando fue posible también se observaron cortes y/o fracturas frescas. En la mayoría de los casos, las muestras se recubrieron con carbono como medio conductor. Sólo la muestra PP-12 se preparó en sección embutida en resina y se pulió a espejo después utilizando una suspensión de óxido de cerio. Se utilizó un equipo MEBEC de cátodo frío Hitachi S-4800 con tensiones de aceleración entre 15 y 7 kV.



Figura 2- Imágenes de los vidrios estudiados.

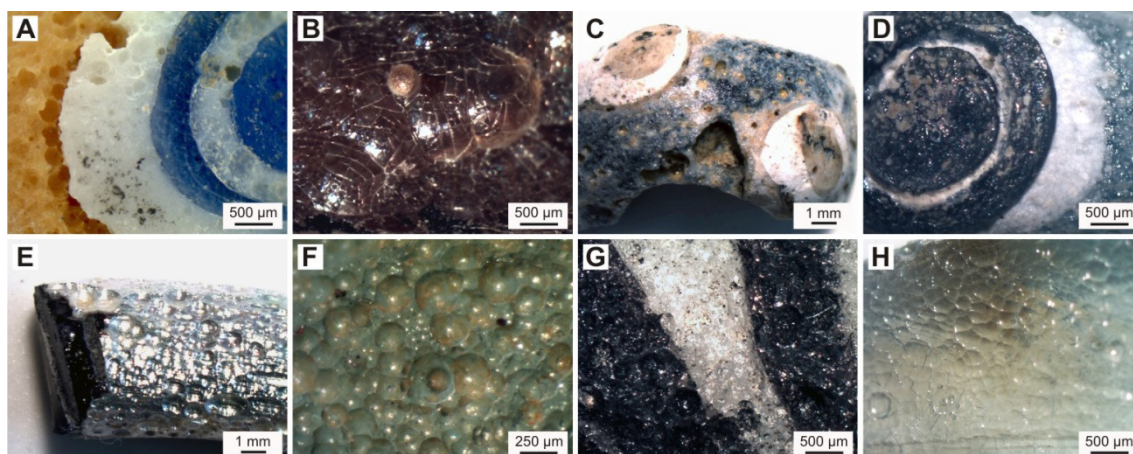


Figura 3- Imágenes de MO de los vidrios estudiados. A) Muestra PP-01. B) Muestra PP-02. C) Muestra PP-03. D) Muestra PP-05. E) Muestra PP-08. F) Muestra PP-09. G) Muestra PP-11. H) Muestra PP-14.

Los microanálisis EDS se realizaron con un sistema Oxford Inca acoplado al equipo MEBEC mencionado. Dichos microanálisis se llevaron a cabo, en general, sobre áreas de tamaño similar y, de forma puntual, sobre microcristalizaciones. Solo se analizó mediante DRX la muestra PP-12. Se llevó a cabo con un difractómetro PANalytical X'Pert MPD, con radiación $K\alpha$ del cobre (1,54056 Å) y condiciones de trabajo de 45 kV de tensión y de 40 mA de intensidad. El difractograma se registró entre $2\theta = 5-60^\circ$, paso de ángulo de $0,03^\circ$ y tiempo de paso de 2 s y se realizó sobre muestra en polvo molida con mortero de ágata. Por último, solo en la muestra PP-08 se pudo determinar su cromóforo mediante espectrofotometría UV-Vis. Para ello se preparó una lámina plano-paralela de 1 mm de espesor pulida a espejo. Se empleó un equipo Ocean Optics HR 4000 CG y el espectro de absorción se registró entre 200 y 1100 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La observación de las muestras mediante MO evidenció que la superficie de los vidrios estaba bastante degradada. En general todas las muestras, tanto las procedentes de cuentas (Fig. 3A-D) como de fragmentos de brazaletes (Fig. 3E), de ungüentarios (Fig. 3F-G), o de pendientes (Fig. 3H), mostraron un vidrio

con un grado elevado de alteración superficial, caracterizado por la presencia de abundantes cráteres y picaduras, así como superficies onduladas y microgrietas. En algunos casos, el patrón observado sugiere que las pequeñas picaduras fueron creciendo de forma progresiva hasta llegar a interconectarse entre ellas como consecuencia del ataque químico realizado por el agua en el vidrio durante el largo periodo de enterramiento.

La composición química de los vidrios se determinó mediante EDS a través de las observaciones realizadas con MEBEC. Las cuentas de vidrio PP-01, PP-02, PP-03, PP-04, PP-05 y PP-07 se realizaron con vidrios de color azul oscuro, azul turquesa, blanco, amarillo, amarillo-verdoso y pardo amarillento o melado. En todas estas muestras e independientemente de su color se determinó un vidrio de silicato sódico cálcico con elevados porcentajes relativos de Na_2O y de CaO , cuando las zonas analizadas no presentaban desalcalinización, y bajos contenidos de MgO y K_2O . En el vidrio base amarillo de la cuenta PP-01 se detectaron microcristales de unos 40 μm de tamaño compuestos mayoritariamente por PbO y Sb_2O_3 (Fig. 4A y D), lo cual indica que posiblemente se empleó antimonio de plomo ($Pb_2Sb_2O_7$) como opacificante para obtener el vidrio

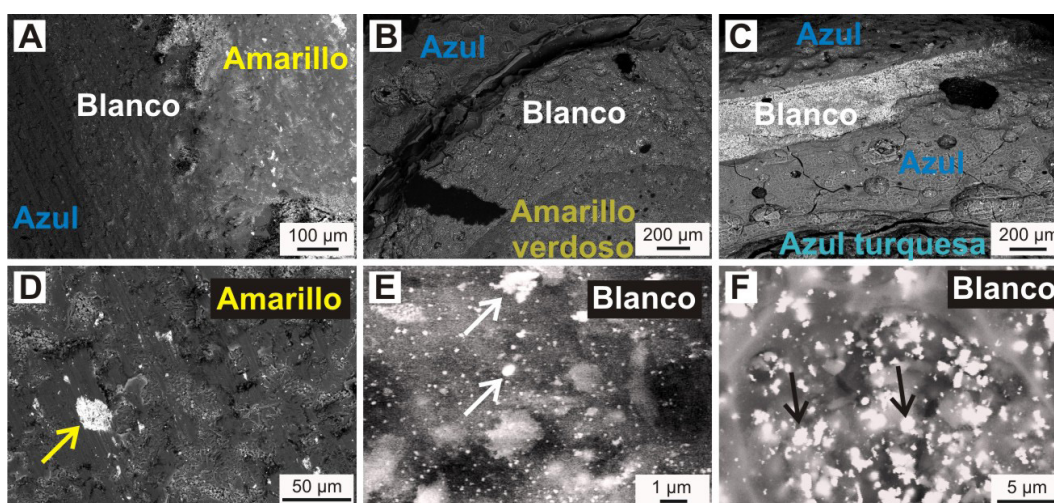


Figura 4- Micrografías de MEBEC de los vidrios estudiados. A-D) Muestra PP-01. B-E) Muestra PP-03. C-F) Muestra PP-05. Las flechas señalan microcristales de antimoniato de plomo (D) y de antimoniato de calcio (E y F).

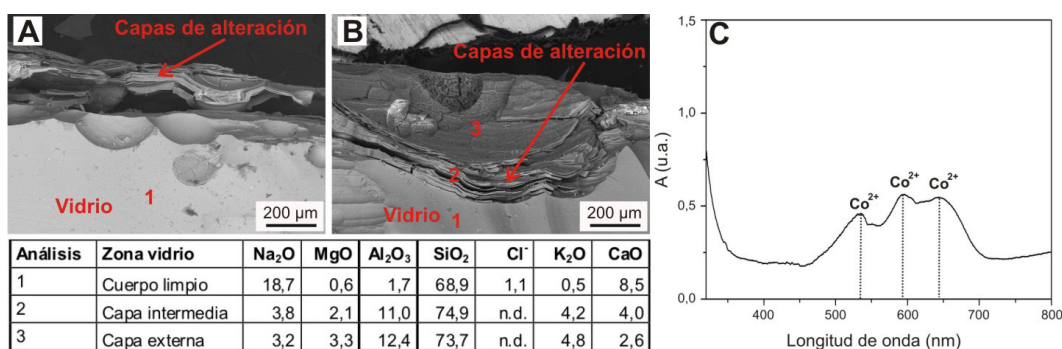


Figura 5- A-B) Micrografías de MEBEC de la muestra PP-08 y tabla con los resultados de EDS (% en peso), n.d. no detectado. C) Espectro de absorción óptica UV-Vis de esta muestra.

amarillo. En el vidrio blanco utilizado en la decoración de las cuentas PP-01, PP-03 (Fig. 4B y E) y PP-04 (Fig. 4C y F) se detectaron también microcristales, aunque de menor tamaño (~5 µm) que en el vidrio amarillo de la cuenta PP-01, compuestos por Sb₂O₃ y CaO principalmente, lo que sugiere que la opacidad del vidrio blanco se debe con toda probabilidad a microcristalizaciones de antimoniato de calcio (Ca₂Sb₂O₇) (Conde *et al.*, 2013; Shortland, 2002). El color azul oscuro se debe a la presencia de iones Co²⁺ que imparten una intensa coloración azul incluso a concentraciones muy bajas, mientras que el azul turquesa de la cuenta

PP-05 se debe muy probablemente a la presencia de iones Cu²⁺ (Fernández Navarro, 2003: 450-3). No obstante, en ninguna de las muestras se detectaron óxidos de cobalto o de cobre mediante EDS. El color pardo amarillento o melado de la muestra PP-02 y el amarillo verdoso de la PP-03 se deben a la presencia del par redox Fe²⁺/Fe³⁺ y a la adición cromática de la mayor presencia de uno (Fe²⁺ = azul) u otro ion (Fe³⁺ = amarillo). Los fragmentos de brazaletes (PP-08), ungüentarios (PP-09 y PP-11), amuleto (PP-10) y pendientes (PP-14) también se elaboraron, según los datos obtenidos, con un vidrio de silicato sódico cálcico de

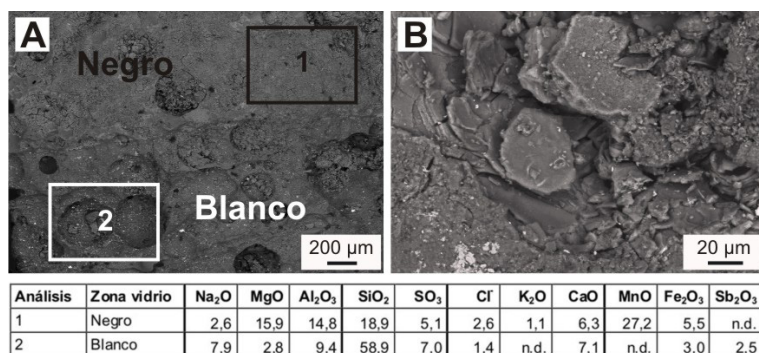


Figura 6- Micrografías de MEBEC de la muestra PP-11 y tabla con los resultados de EDS (% en peso), n.d. no detectado.

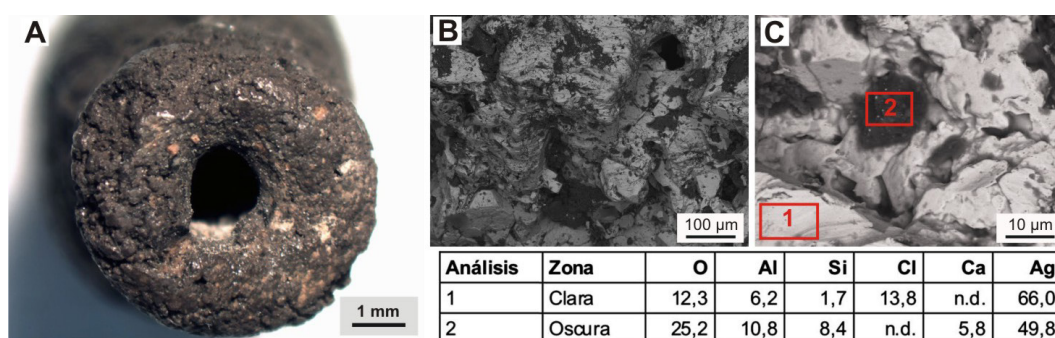


Figura 7- Muestra PP-06. A) Imagen de MO. B-C) Micrografías de MEBEC y tabla con los resultados de EDS (% en peso atómico), n.d. no detectado.

tipo LMG, de colores azul oscuro, blanco, amarillo, amarillo-verdoso, melado y negro. En la muestra PP-08 se pudo observar, en una sección fresca, la morfología multicapa de las capas de alteración, así como el color que presentaba el cuerpo del vidrio. Esta morfología de láminas paralelas se origina por los ciclos de humedad y sequedad acaecidos durante el enterramiento y da como resultado una importante desalcalinización de la superficie del vidrio como puede observarse en las micrografías (A y B) y tabla de la Fig. 5. Asimismo, en el espectro de absorción óptica se determinó que la coloración azul se debe a iones Co^{2+} , como indica la triple banda de absorción a 540, 590 y 640 nm (Fig. 5C). Por tanto, el color azul de las cuentas debe asignarse igualmente a este ion cobalto. Los colores blanco, amarillo, amarillo-verdoso y melado de los vidrios de

estas muestras presentaron las mismas características que las referidas para los de las cuentas. El amuleto PP-10 y el ungüentario PP-11 mostraron además un vidrio de color negro en su decoración. En la muestra PP-11 se determinó mediante EDS una composición química caracterizada por un elevado contenido de MnO (27,2 % en peso) y algo menor de SiO₂, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SO₃ (Fig. 6A, análisis 1). Esta composición no se corresponde con la de un vidrio (comparar con el vidrio blanco, Fig. 6A, análisis 2) debido, sobre todo, a la baja concentración de SiO₂ (18,9 % en peso) y a la elevada proporción de MnO y MgO, lo cual podría sugerir que se tratara de un esmalte rico en óxido de manganeso que, junto a la concentración de Fe₂O₃, serían los responsables de la coloración negra que presenta. La microestructura del área de vidrio negro del ungüentario PP-11

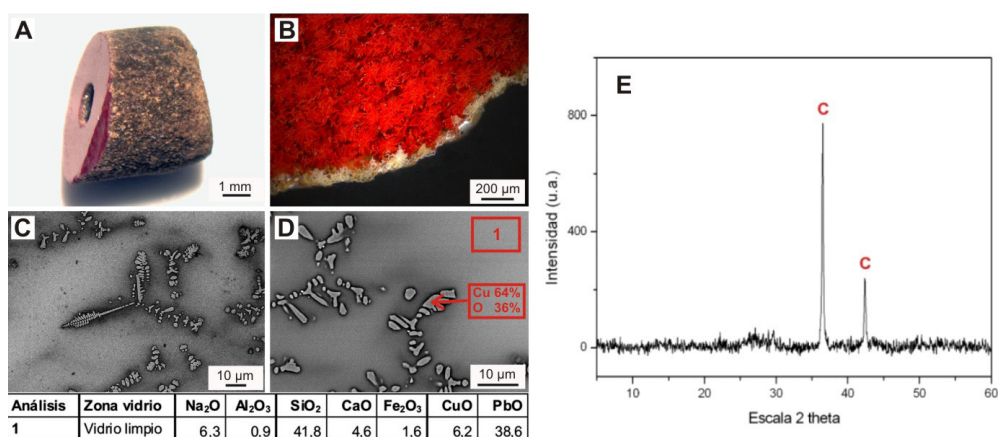


Figura 8- Muestra PP-12. A-B) Imágenes de MO. C-D) Micrografías de MEBEC y tabla con los resultados de EDS (% en peso). E) Difractograma del cuerpo del vidrio, C cuprita (Cu₂O).

(Fig. 6B), que muestra una amalgama de granos de distinto tamaño y que contrasta con los cráteres y picaduras del área de vidrio blanco (Fig. 6A), podría indicar igualmente que se trata de un esmalte. La observación microscópica de las cuentas PP-06 y PP-12 evidenció que podrían no haber sido elaboradas con vidrio. En la muestra PP-06 (Fig. 7A) se observó una superficie totalmente degradada, rugosa y heterogénea de color marrón oscuro. El examen mediante MEBEC mostró una microestructura con mucho relieve y formas redondeadas con zonas claras (más abundantes) y oscuras (Fig. 7B), lo cual sugiere que no es una microestructura propia ni de un vidrio ni de sus productos de corrosión. Aparte de oxígeno, en las zonas claras (Fig. 7B, análisis 1) se detectó plata (66,0 % en peso) y cloro (13,8 % en peso) como elementos mayoritarios, mientras que en las zonas oscuras (Fig. 7B, análisis 2) no se detectó cloro y el contenido de plata era menor (49,8 % en peso). Estos resultados indican que la cuenta no se fabricó con vidrio sino con un metal como la plata. La presencia de una elevada concentración de cloro se explica porque los cloruros son uno de los productos de degradación habituales de la plata. Se trata de sales muy estables que además son insolubles en agua, lo que hace que difícilmente sean lixiviadas.

La observación mediante MO de la cuenta PP-12 mostró una superficie rugosa, de coloración amarillenta y completamente alterada. Para poder comprobar si efectivamente se trataba de un vidrio se realizó un corte en sección (Fig. 8A), que puso de manifiesto que la cuenta se compone de un vidrio opaco de color rojo y brillo metálico, en el que se observaron abundantes cristalizaciones y una capa externa de degradación de entre 80 y 100 µm de espesor (Fig. 8B). El examen mediante MEBEC de una sección pulida permitió observar la presencia abundante y uniformemente distribuida de grupos de cristales de morfología dendrítica, ordenados en tres ejes con ángulos de 120°, en el cuerpo del vidrio (Fig. 8C). El microanálisis EDS de una zona de vidrio limpio sin cristalizaciones determinó un vidrio de silicato sódico cálcico con un alto contenido de PbO (38,6 % en peso), así como una elevada concentración de CuO (6,2 % en peso) (Fig. 8D, análisis 1), mientras que el microanálisis sobre una de las cristalizaciones dio como resultado 64 % molar de cobre y 36 % molar de oxígeno (Fig. 8D), que se corresponde de un modo bastante aproximado con la estequiometría del óxido cuproso u óxido de cobre (II) (Cu₂O). La presencia de cuprita como única fase cristalina presente en el vidrio se confirmó posteriormente mediante DRX (Fig. 8E).

Tabla 1- Resultados de los análisis mediante EDS (% en peso) realizados, en general, sobre áreas de tamaño similar y, de forma puntual, sobre microcristalizaciones.

Muestra	Color vidrio	Zona	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	Sb ₂ O ₃
PP-01	Azul	Pulida	14,2	0,5	2,5	72,7	---	0,9	1,1	7,2	---	0,9	---	---	---
	Blanco	Pulida	14,5	0,9	2,2	72,6	---	1,2	1,0	7,6	---	---	---	---	---
	Amarillo	Pulida	13,7	---	2,7	67,7	---	1,1	---	5,5	---	---	---	9,3	---
PP-02	Melado	Sin pulir	5,1	3,3	11,4	74,1	1,1	1,1	2,8	---	---	1,1	---	---	---
	Azul	Pulida	17,1	1,2	2,5	70,2	---	1,0	1,3	6,7	---	---	---	---	---
PP-03	Blanco	Sin pulir	2,9	2,7	9,1	70,3	---	---	2,0	3,2	---	3,2	---	---	6,6
	Amarillo-verdoso	Sin pulir	2,2	3,2	6,6	53,7	---	---	3,2	7,2	---	17,2	---	6,7	---
PP-04	Azul	Fractura	21,1	0,5	2,3	69,0	---	1,1	0,3	4,7	---	1,0	---	---	---
PP-05	Azul turquesa	Sin pulir	2,8	3,2	13,6	75,3	---	0,5	2,8	1,8	---	---	---	---	---
	Blanco	Sin pulir	1,8	1,6	9,1	48,6	---	---	2,2	9,4	---	---	---	---	27,3
	Azul	Sin pulir	2,0	4,3	8,9	59,9	---	---	3,2	6,8	---	8,6	---	6,3	---
PP-07	Azul	Pulida	15,5	0,4	2,5	73,0	0,7	1,4	---	6,5	---	---	---	---	---
PP-08	Azul	Sección	18,7	0,6	1,7	68,9	---	1,1	0,5	8,5	---	---	---	---	---
PP-09	Verdoso	Sin pulir	4,3	---	4,4	67,0	---	---	3,1	12,1	---	9,1	---	---	---
	Amarillo	Sin pulir	8,6	2,0	4,7	71,2	---	1,5	2,0	5,8	---	4,2	---	---	---
PP-10	Negro	Sin pulir	1,8	17,0	13,8	19,4	3,7	2,9	1,1	2,8	32,5	5,0	---	---	---
	Amarillo	Sin pulir	2,0	9,2	7,6	65,5	---	0,9	2,0	0,5	---	3,7	---	7,0	1,6
	Blanco	Sin pulir	---	14,3	13,9	24,6	5,1	2,2	---	6,4	21,6	---	---	---	11,9
PP-11	Negro	Sin pulir	2,6	15,9	14,8	18,9	5,1	2,6	1,1	6,3	27,2	5,5	---	---	---
	Blanco	Sin pulir	7,9	2,8	9,4	58,9	7,0	1,4	---	7,1	---	3,0	---	---	2,5
PP-12	Rojo	Pulida	6,3	---	0,9	41,8	---	---	---	4,6	---	1,6	6,2	38,6	---
PP-13	Melado	Sección	18,9	0,7	2,1	70,4	---	0,9	0,4	6,6	---	---	---	---	---
PP-14	Incoloro-azulado	Sin pulir	12,8	---	4,0	75,6	---	0,9	0,9	5,8	---	---	---	---	---

--- No detectado.

Con sombreado los vidrios que no presentaron desalcalinización.

Con todos estos datos se puede afirmar, por tanto, que la cuenta PP-12 se elaboró con un vidrio de los llamados aventurina de cobre, que son vidrios opacos de color rojo que se produce por la reflexión de la luz en una dispersión más o menos uniforme de cristales de cobre en el cuerpo del vidrio. Para ello se requiere una concentración superior a 5 % en peso de óxido de cobre en la composición química del vidrio (Fernández Navarro, 2003: 475). En vidrios de silicato alcalino ricos en PbO y con bajo contenido en Fe₂O₃, como el determinado en la muestra PP-12, se forman cristales de morfología dendrítica de Cu₂O de color rojo, cuando estos se funden en condiciones reductoras y se dejan enfriar lentamente. El Cu₂O precipita entre 550 y 750 °C de temperatura. Cuanto más cerca de 550 °C el color resultante en el vidrio es un naranja amarillento, mientras que cuanto más se aproxima a 750 °C el color es un rojo más intenso y las cristalizaciones de cuprita son de mayor tamaño (Ahmed y Ashour, 1981). En la tabla 1 se ofrecen, a modo de resumen, la composición química determinada en cada una de las

muestras de vidrio estudiadas. Excepto las muestras PP-06 y PP-12, elaboradas con metal y con vidrio de aventurina de cobre respectivamente como ya se ha mencionado, todas las muestras analizadas se realizaron con un vidrio de silicato sódico cálcico del sistema Na₂O-CaO-SiO₂. Cuando el vidrio no presenta una desalcalinización destacable (aquellas muestras señaladas con sombreado en la Tab. 1), las concentraciones de SiO₂ se sitúan entre 67,7 y 75,6 % en peso, las de Na₂O entre ~12,8 y 21,1 % en peso y las de CaO entre 4,7 y 8,5 % en peso. Los bajos contenidos de MgO, que se sitúan en general por debajo de ~1,0 % en peso, y los de K₂O, que son inferiores a 1,3 % en peso, permiten asignar los vidrios a los llamados *low magnesium soda lime glass* (LMG) (Sayre y Smith, 1961; Henderson, 2002). En estos vidrios se aporta el componente alcalino a partir de natrón, que es un mineral rico en carbonato sódico y que, por tanto, provee al vidrio de óxido de sodio. Junto a estos datos, el empleo de natrón también se puede atribuir por la presencia de un porcentaje en torno a 1,0 % en peso de Cl⁻.

En el ámbito mediterráneo, los vidrios LMG elaborados con natrón se conocen desde el siglo VIII a.C. (Sayre y Smith, 1961; Henderson, 2002) y proceden principalmente del Mediterráneo oriental, especialmente de Egipto, Mesopotamia y costa sirio-palestina (García Heras *et al.*, 2012). En el centro y sur de Europa se conocen desde la 1ª Edad del Hierro, en contextos de Hallstatt C y D (Purowski *et al.*, 2012; Conde *et al.*, 2013). En la Península Ibérica, también se han hallado vidrios LMG elaborados con natrón, como en la necrópolis de la ciudad de Numancia (García-Heras *et al.*, 2005). Sin embargo, la muestra PP-12 se realizó con un vidrio de silicato sódico cálcico con alto contenido de PbO del sistema Na₂O-CaO-PbO-SiO₂ (Tab. 1). Se trata de un vidrio aventurina de cobre, es decir, un vidrio al que se le añadió algún compuesto de cobre y que se fundió en condiciones reductoras para que se formaran cristalizaciones de Cu₂O. Dichas cristalizaciones son las responsables de que el vidrio sea opaco y tenga un color rojo intenso producido por la reflexión de la luz sobre las cristalizaciones de Cu₂O formadas en el cuerpo del vidrio. Se conocen vidrios opacos aventurina de cobre de color rojo intenso elaborados con vidrio de silicato sódico cálcico con alto contenido de PbO, desde el siglo VI a.C. (Brill y Cahill, 1988). Los vidrios más antiguos proceden de Egipto, después también se conocen en contextos helenísticos y romanos, siendo muy abundantes más tarde en las teselas de los mosaicos bizantinos (Shugar, 2000). Cronológicamente, las muestras analizadas pertenecen a las Fases II, III y V de la necrópolis, fechadas entre los siglos V al III a.C. Los vidrios LMG se conocen en el ámbito mediterráneo desde el siglo VIII a.C., lo cual está en consonancia con la cronología que presentan la mayoría de las muestras, doce en total, que se elaboraron con este tipo de vidrio. Asimismo, la muestra PP-12, fechada entre el siglo V y principios del siglo IV a.C. (Fase II), elaborada con un vidrio aventurina de cobre de silicato sódico cálcico con alto contenido de

PbO, también está en consonancia con la cronología que presentan este tipo de vidrios, conocidos desde el siglo VI a.C. y, muy probablemente, procedentes de talleres egipcios.

4. CONCLUSIONES

La caracterización y estudio arqueométrico de un conjunto de vidrios hallado en la necrópolis de la Edad del Hierro de Palomar de Pintado (Villafranca de los Caballeros, Toledo) permite concluir que la mayoría se realizaron con un vidrio de silicato sódico cálcico de base natrón. El bajo contenido de MgO (~1,0 % en peso) hace que se puedan asignar a los vidrios llamados *low magnesium glass* (LMG). Estos vidrios se conocen en el ámbito mediterráneo desde el siglo VIII a.C. y proceden principalmente del Mediterráneo Oriental. Por tanto, no son de procedencia local. Macroscópicamente, dos de las muestras parecían no haber sido elaboradas con vidrio. En los dos casos el estudio arqueométrico ha permitido alcanzar conclusiones sobre el material utilizado en su elaboración. En el primero de ellos la cuenta PP-06 resultó estar elaborada con un metal (plata) y, en el segundo, la cuenta PP-12, en la que se realizó un corte transversal para acceder a una sección de la muestra, se pudo comprobar que se elaboró con un vidrio aventurina de cobre de silicato sódico cálcico con un alto contenido de PbO. Ambas muestras presentaron un grado elevado de alteración (presencia de cloruros en la elaborada con plata y baja durabilidad química en presencia de humedad de los vidrios de silicato con alto contenido de PbO) y sin el concurso de la Arqueometría no se hubiera determinado el material con el que estaban elaboradas. Los vidrios aventurina de cobre opacos se conocen en el ámbito mediterráneo desde el siglo VI a.C. y proceden, con toda probabilidad, de talleres egipcios. Además de importada la muestra de Palomar de Pintado es, por el momento y hasta donde alcanza el conocimiento de los autores, el único ejemplo conocido de este tipo de vidrios en la Península Ibérica.

El conjunto de vidrios analizado es excepcional y de probable procedencia oriental, tanto por su composición química como por su tecnología, en la que hay que destacar el uso de opacificantes a partir de antimoniatos de plomo o calcio para obtener vidrios de color amarillo o blanco, y el control de la atmósfera del horno durante la fusión del vidrio aventurina de cobre, en el que se deben conseguir condiciones reductoras para que se produzca el crecimiento de cristales de cuprita y obtener así un vidrio opaco de color rojo. El hallazgo de este conjunto de vidrios de procedencia foránea en un contexto funerario sugiere que el vidrio era considerado un bien de prestigio para las comunidades de la Edad del Hierro de la Meseta Sur peninsular.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a los proyectos HAR2012-30769 (Ministerio de Economía y Competitividad) y S2013/MIT-2914 (comunidad de Madrid y fondos estructurales UE). Asimismo agradecen el apoyo profesional de la red TechnoHeritage de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural.

BIBLIOGRAFÍA

Ahmed, A.A. y Ashour, G.M. 1981. "Effect of heat treatment on the crystallization of cuprous oxide in glass". *Glass Technology*, 22: 24-33.

Brill, R.H. y Cahill, N.D. 1988. "A red opaque glass from Sardis and some thoughts on red opaques in general". *Journal of Glass Studies*, 30: 16-27.

Conde, J.F., Agua, F., Kobylińska, U., Kobyliński, Z., Villegas, M.A. y García-Heras, M. 2013. "Arqueometría en el estudio del vidrio antiguo. Cuentas centroeuropeas de la Edad del Hierro (siglos VI-IV a.C.)". *Acta Científica y Tecnológica*, 22: 22-26.

Fernández Navarro, J.M. 2003. *El vidrio. Constitución, fabricación, propiedades*. Madrid, CSIC, 3ª ed.

García-Heras, M., Rincón, J.Mª, Jimeno, A. y Villegas, M.A. 2005. "Pre-Roman coloured glass beads from the Iberian Peninsula: a chemico-physical characterisation study". *Journal of Archaeological Science*, 32 (5): 727-738.

García Heras, M., Fernández Navarro, J.Mª y Villegas, M.A. 2012. *Historia del vidrio. Desarrollo formal, tecnológico y científico*. CSIC-PIE 200460E594, Ed. Cyan, Madrid.

Henderson, J. 2002. "Tradition and experiment in first millennium AD glass production". *Accounts of Chemical Research*, 35 (8): 594-602.

Pereira, J., Ruiz, A. y Carrobes, J. 2003. "Aportaciones del C-14 al mundo funerario carpetano: la necrópolis de Palomar de Pintado". *Trabajos de Prehistoria*, 60 (2): 153-168.

Pereira, J. y de Torres, J. 2014. "El ascenso de los jefes: desigualdad, competición y resistencia en la necrópolis de Palomar de Pintado". *Zona Arqueológica*, 17: 335-348.

Purowski, T., Dzierzanowski, P., Bulska, E., Wagner, B. y Nowak, A. 2012. "A study of glass beads from the Hallstatt C-D from Southwestern Poland: implications for glass technology and provenance". *Archaeometry*, 54 (1): 144-166.

Sayre, E.V. y Smith, R.W. 1961. "Compositional categories of ancient glass". *Science*, 133: 1824-1826.

Shortland, A.J. 2002. "The use and origin of antimonate colorants in early Egyptian glass". *Archaeometry*, 44 (4): 517-530.

Shugar, A.N. 2000. "Byzantine opaque red glass tesserae from Beit Shean, Israel". *Archaeometry*, 42 (2): 375-384.

PROPUESTA DE ACTUACIÓN EXPERIMENTAL EN LA ZONA ARQUEOLÓGICA DE GIRIBAILE (JAÉN, ESPAÑA). LAS ÁNFORAS DEL ÁREA 11

PROPOSAL FOR EXPERIMENTAL ACTION IN THE ARCHAEOLOGICAL AREA OF GIRIBAILE (JAÉN, SPAIN). THE AMPHORES OF THE AREA 11

Alejo-Sáez, José A.*

Profesional libre.

Gutiérrez-Soler, Luis-María**

Universidad de Jaén. Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica. Edificio C-6. Paraje las lagunillas s/n. 23071 Jaén. <http://orcid.org/0000-0002-1630-0468>.

Alejo-Armijo, María***

Universidad de Jaén. Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica. <http://orcid.org/0000-0002-4286-1592>.

Ortiz-Villarejo, Antonio J.****

Universidad de Jaén. Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica. <http://orcid.org/0000-0001-9330-3040>

Corpas-Iglesias, Francisco A.*****

Universidad de Jaén. Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales. <http://orcid.org/0000-0002-7502-909X>.

RESUMEN

La campaña de excavación 2014 en Giribaile ha permitido llevar a cabo una actuación de arqueología experimental consistente en la excavación del contenido de un ánfora en laboratorio. Además, el uso de técnicas combinadas de FRX y análisis elemental sobre un fragmento cerámico ha favorecido su caracterización química. El estudio combinado de estos datos permite avanzar en el conocimiento del contexto de uso y en el proceso de destrucción de una zona de almacén a finales del siglo III a.C.

Palabras clave: Edad del Hierro II, valle del Guadalquivir, arqueología experimental, FRX, conservación preventiva y restauración.

ABSTRACT

We present the preliminary results of the laboratory experimental excavation inside an amphora come from the 2014 Giribaile campaign. On the other hand we have developed FRX and elemental analysis and we have got interesting data about the chemical characterization of this amphora. Both data can help us to improve our interpretation about the functionality and the destruction process of this warehouse at the end of the III century B.C.

Key words: Middle Iron Age, Guadalquivir valley, experimental archaeology, FRX, preservation and restoration.

* alejo-saez@hotmail.com

** lsoler@ujaen.es

*** malejo@ujaen.es

**** ajvillar@ujaen.es

***** facorpas@ujaen.es

INTRODUCCIÓN

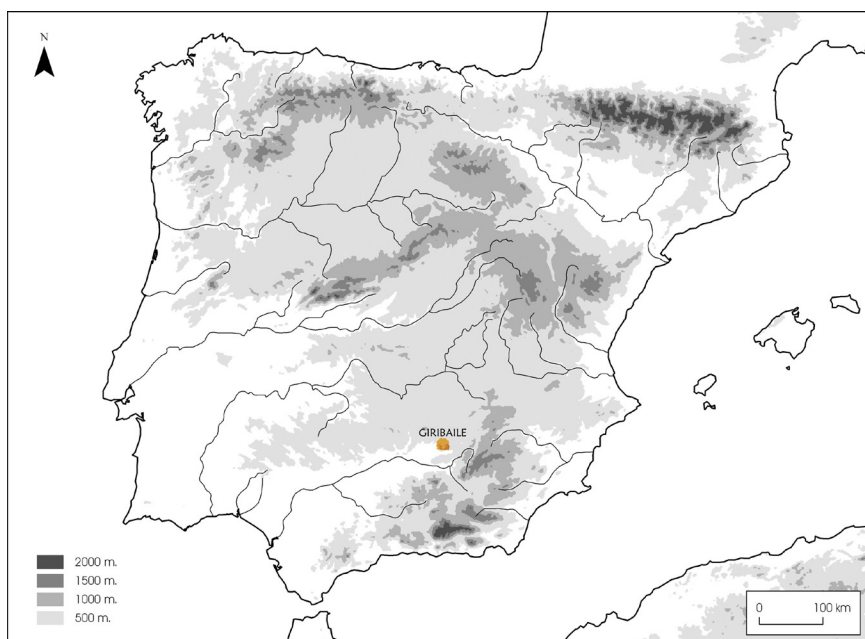


Figura 1- Localización de Giribaile.

Giribaile se localiza al sur de España, en el curso alto del valle del río Guadalquivir, en las proximidades de Sierra Morena (Figura 1). La zona arqueológica ocupa una meseta destacada que facilita la defensa y le permite el control de importantes recursos. Las condiciones naturales del lugar han propiciado un asentamiento largo, pero discontinuo, especialmente intenso en aquellos momentos marcados por el conflicto político y la definición de territorios de frontera. Un castillo islámico, un hábitat troglodítico, una ciudad fortificada del Hierro II y un poblado de cabañas de la Prehistoria Reciente son algunos de los vestigios más destacados que conviven e interactúan en un mismo espacio físico (Gutiérrez, L.M., 2011).

Desde el año 2013 se viene desarrollando un proyecto general de investigación centrado en el estudio de la ciudad de los siglos IV y III a.C. Su objetivo es abordar campañas de excavación y prospección con la intención de mejorar

el conocimiento de la zona arqueológica (Gutiérrez, L.M, Ortiz, A.J., Alejo, M., Gallego, E. y Alejo, J.A., 2015), incluyendo todo tipo de análisis de laboratorio y actuaciones y medidas destinadas a la protección, conservación preventiva y restauración tanto de bienes muebles (Alejo, J.A. Alejo, M., Gutiérrez, L.M. y Ortiz, A.J., 2015) como inmuebles (Alejo, M., Alejo, J.A., Gutiérrez, L.M. y Ortiz A.J., 2015). Actualmente, el proyecto acaba de concluir la campaña de tratamiento de los materiales arqueológicos documentados en la excavación finalizada en octubre de 2014 y se ha actuado sobre las áreas de excavación abiertas. Investigación, protección, conservación preventiva, restauración y difusión son, todas ellas, acciones combinadas que forman un proyecto común, global, que aún carece de un plan director y que deberá solucionar importantes trabas legales relacionadas con la titularidad de la propiedad y la búsqueda de una financiación regular y estable.

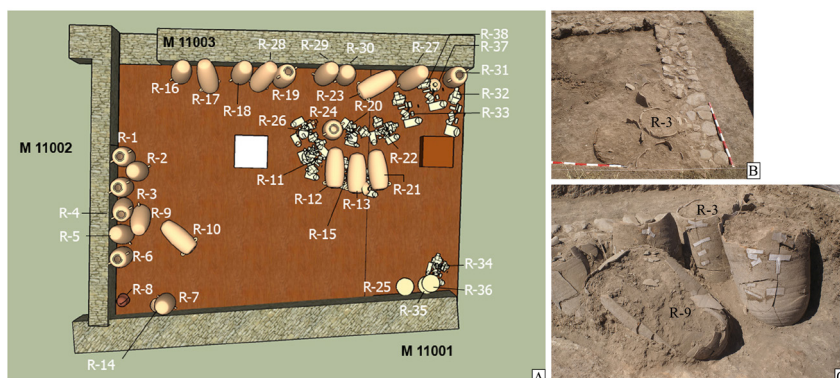


Figura 2. Área 11. Restitución virtual de la posición de los recipientes documentados y fotografías de las ánforas R-3 y R-9 en dos momentos del proceso de excavación y extracción.

ARQUEOMETRÍA Y ARQUEOLOGIA EXPERIMENTAL APLICADA A LA INVESTIGACIÓN DE GIRIBAILE

El proyecto de investigación arqueológica en Giribaile tiene como objetivo la interpretación de este enclave arqueológico dando una especial relevancia a la aproximación metodológica vinculada a la esfera del análisis específico.

La naturaleza del registro y las características de la ocupación protohistórica en Giribaile propician el uso de un buen número de estudios probatorios entre los cuales ya se cuenta con resultados carpológicos, antracológicos, faunísticos, a los que se suman los de fitolitos y micromorfología de suelos, en curso. Además, se ha desarrollado una campaña de prospección geofísica (Martínez, J.A. *et al.*, 2015) y estudios de caracterización química sobre un conjunto de cerámicas mediante un método combinado de fluorescencia y difracción de rayos X,

componentes elementales y definición de microestructuras de materiales (SEM). Las cerámicas analizadas proceden todas ellas del Área 11, un sector afectado por una fase de excavación a finales de los años 1960 y por una expoliación reciente. A pesar de las complejas circunstancias del hallazgo se ha documentado parte de una habitación, interpretada como un almacén en el que han podido recuperarse 37 recipientes de gran tamaño. La mayor parte de ellos corresponden a ánforas que contenían en su interior productos sólidos y líquidos diversos, como demuestran los restos de almendros (*Prunus dulcis*), cebada (*Hordeum vulgare*) y uva (*Vitis vinifera*) que contenían los recipientes denominados R-25, R-23 y R-31, respectivamente. Además se ha documentado la presencia de restos de otros cereales como el trigo (*Triticum aestivum/durum*), algunas leguminosas, aceituna (*Olea europea*) y malas hierbas, en general, sin poder asociar a un recipiente concreto, además de vegetación

natural como la jara pringosa (*Cistus ladanifer*) y el sauco (*Sambucus nigra*). Las condiciones de conservación del registro responden a un contexto primario afectado por un incendio severo que permite ubicar, *in situ*, la posición original de cada uno de los recipientes dentro del almacén (Figura 2A).

La destrucción de la ciudad era ya bien conocida a través de la lectura de los antiguos informes de excavación y la reciente campaña ha confirmado el carácter generalizado de este episodio violento, aunque añadiendo matices de un gran interés. Así, el conjunto de armas documentado en la excavación del Área 3, próxima a la entrada principal de la ciudad, da muestra de un enfrentamiento directo, mientras que el incendio del Área 11 se interpreta más como resultado de una acción de castigo al paso del ejército que, presumiblemente, se dirigía hacia la acrópolis para conseguir la rendición del palacio. Las limitaciones de presupuesto de la campaña de excavación 2014 no permitieron el traslado en bloque de las ánforas, excepto en el caso del recipiente R-3 (Figura 2B y 2C). El objetivo de la excavación en el laboratorio fue mejorar el conocimiento sobre el contenido de una de estas ánforas y de las circunstancias del proceso de destrucción del almacén. Por otra parte, se presenta el proceso de desalación específica del ánfora R-9 (Figura 2C), con el objetivo de determinar un protocolo de trabajo. La elección del ánfora R-9 viene dada porque conservaba un perfil completo y ofrecía buenas posibilidades de restitución volumétrica.

DESALACIÓN DEL ÁNFORA R-9

Presenta una altura en torno a 90 cm, diámetro máximo de 40 cm y un peso total de 12,8 kg, que representa aproximadamente un 75% del recipiente completo. Se encontraba fragmentado de antiguo y en su posición original. Desde el comienzo de la exhumación se consolidó mediante un grapado de gasa con resina acrílica Paraloid® al 25% en

xileno. Una vez embolsado y trasladado al laboratorio se procedió a su limpieza, neutralización y posterior desalación, como en el caso de los demás materiales recuperados en este área y que aún están en proceso de restauración. Las sales son una de las principales causas de deterioro irreversible en materiales porosos. Se han desarrollado toda una serie de técnicas para intentar evitar o minimizar su daño. En nuestro caso, las sales insolubles precipitadas producían una ocultación casi completa de la superficie de la cerámica, un problema habitual que en muchas ocasiones cubre la decoración. Este tipo de sales se han tratado con diferentes técnicas; tratamientos mecánicos con bisturí y micro torno o tratamientos químicos donde se han hecho ensayos con disoluciones de ácidos en baja concentración (ácido fluorhídrico, ácido oxálico o ácido nítrico) y papetas con sal bisódica EDTA. Las sales solubles causantes de eflorescencias salinas y, a su vez, de tensiones y alteraciones en la estructura físico-química del material, se han reducido a niveles seguros mediante continuas inmersiones en baños de agua destilada. Este tratamiento se caracteriza por la difusión de los iones de sales disueltos de las zonas con mayor concentración (poros del objeto) a la de menor concentración (la solución acuosa). Los baños se han realizado con una temperatura estable, en torno a 23°C, en estado estático y con una cantidad de solución fija, en el caso del R-9 en torno a 15 l. El tiempo que duró el proceso de desalación fue de dos meses, en los cuales los cambios de agua destilada fueron diarios con un cepillado suave de los fragmentos, sobre todo en las líneas de fractura donde el poro de la cerámica es de mayor tamaño y permite un mejor traspaso de sales. También se procedió a la limpieza completa del contenedor en cada cambio para no alterar las mediciones siguientes y, en todos los casos, los contenedores estaban cerrados para evitar intrusiones de otras partículas durante la desalación.

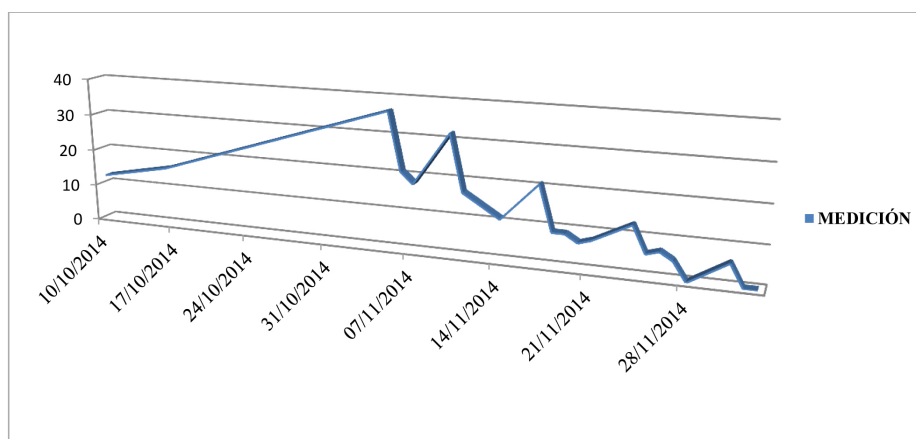


Figura 3- Área 11. Proceso de desalación del ánfora R-9.

En la gráfica (Figura 3) se observa una subida y un descenso progresivo de la cantidad de sales, produciéndose un pico de conductividad, correspondiente a los fines de semana, ya que en este caso los baños se cambiaban cada dos días. La conductividad del agua ha sido medida con un conductímetro (marca Hanna Waterproof) y se expresa en micro siemens (μS); con esta medición no podemos saber la cantidad exacta, ni el tipo de sales ya que lo que medimos es la conductividad que aportan esas sales al agua destilada con conductividad $0 \mu\text{S}$. Una vez desalados los fragmentos, se procedió a su reconstrucción formal donde pudimos estudiar el porcentaje de material que corresponde a las lagunas, en torno a un 25%. Debido a su localización, dificulta la reconstrucción sin antes proceder a la reintegración de dichas lagunas, ya que no aportan resistencia mecánica.

MICRO EXCAVACIÓN DEL ÁNFORA R-3

Este recipiente se corresponde con un ánfora de morfología similar a la R-9, seccionada intencionalmente por debajo de las asas, de la que sólo se conserva una parte del cuerpo y la base, unos 70 cm. Presenta un diámetro máximo de 45 cm. Debido a su excepcional estado de conservación, ya que contenía

todo el sedimento en su interior y que los fragmentos estaban situados en su posición original, se optó por extraerlo en bloque, con la intención de trasladarlo al laboratorio de restauración donde continuar el proceso de trabajo con un estudio minucioso de micro excavación. Éste se llevó a cabo durante los meses de marzo y abril de 2015 en el Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica de la Universidad de Jaén, que actuó como depósito temporal, y ha contado con la participación de un grupo numeroso de estudiantes de los grados de Arqueología, Historia del Arte y Geografía e Historia de la Universidad de Jaén, bajo la fórmula de una campaña de prácticas. Para la extracción en bloque se optó por un material rígido y ligero, yeso trabado con fibra de cáñamo. Una vez excavada la unidad donde se localiza el recipiente se pre-consolidó con grapas de venda impregnadas en resina acrílica (Paraloid® al 25% en xileno). Después se procedió al enyesado, protegiendo la superficie cerámica con *film* transparente, se esperó a que fraguara y se volcó en una caja de plástico resistente, quedando su posición original invertida (la base queda en la parte superior).



Figura 4- Micro excavación en laboratorio del ánfora R-3.

La metodología de trabajo (Figura 4) se asemeja a la utilizada en campo, pero en este caso se optó por excavar con unidades estratigráficas artificiales, ya que era difícil localizar unidades naturales en una superficie tan reducida. Las herramientas para excavar eran prioritariamente de madera, para no dañar la superficie cerámica, y el material resultante fue depositado en bolsas de polietileno perforadas y marcadas con el tipo de material que contenían y el número de alzada. Con el sedimento de cada alzada o unidad estratigráfica, que en este caso coincidirían, se realizó un cribado

con una malla de 5 mm y una posterior flotación que aportó una interesante información antracológica y carpológica. La excavación se dividió en un total de 8 alzadas, todas de 10 cm menos las 4ª y 5ª, de sólo 5 cm, ya que aquí se documentó una mancha de ceniza. El volumen total de sedimento extraído es de 92,95 kg y en él se recuperaron diferentes tipos de materiales: cerámica (fragmentos de 1 a 5 cm), malacofauna, trozos de adobe, carbón (recogido durante el proceso de micro excavación y durante la flotación), material óseo, escorias, y material pétreo (lascas de pizarra de 3 a 5 cm).

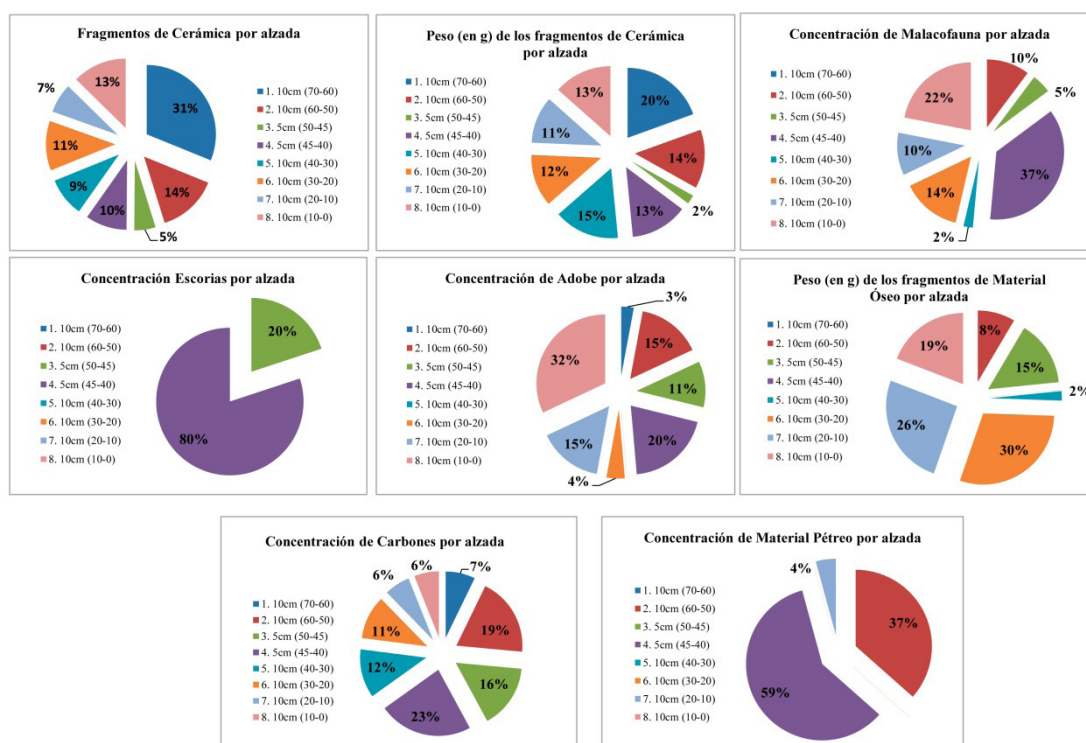


Figura 5- Diagramas de sectores de los materiales documentados en el interior del ánfora R-3

ALZADAS		PROFUNDIDAD (cm)	CERÁMICA		MALACOFAUNA (g)	ADOBE		CARBÓN (g)	M. ÓSEO		M. PÉTREO		ESCORIA (g)	OBSERVACIONES
Nº	Cm		Nº	Peso (g)		Nº	Peso (g)		Nº	Peso (g)	Nº	Peso (g)		
1ª	10	70-60	113	103,08	-	2	2,37	8,58	-	-	-	-	-	-
2ª	10	60-50	51	72	0,102	-	12,20	22,854	4	4	3	3,7	-	-
3ª	5	50-45	18	11,08	0,046	9	8,7	18,564	4	7	-	-	3,2	-
4ª	5	45-40	36	70	0,365	2	15,96	27,37	-	-	2	6	12,84	Fragmento de tapadera
5ª	10	40-30	33	80	0,022	-	-	14,13	1	1	-	-	-	-
6ª	10	30-20	42	63,9	0,142	6	3,46	12,67	7	14	-	-	-	-
7ª	10	20-10	25	57,5	0,101	-	12,20	7,42	8	12	1	0,43	-	Fragmento de ática
8ª	10	10-0	46	71,18	0,219	-	25,81	7,2	4	9	-	-	-	-

Figura 6- Inventario de materiales contenidos en el ánfora R-3.

La lectura de la estadística por categorías de materiales asociadas a alzadas concretas (Figura 5) y de la tabla de datos (Figura 6) permite un análisis pormenorizado del contenido de los recipientes y de los procesos post-deposicionales asociados a la destrucción del almacén. De entrada, resulta interesante observar cómo la mayor

concentración de ceniza se documenta en la parte central del recipiente conservado, hecho que demuestra la entidad del proceso de destrucción. La presencia constante de carbones en la mayor parte de las alzadas, especialmente las que corresponden a la mitad inferior, la evidencia de que el mayor número de cerámicas se documenta en el fondo

del recipiente y que los fragmentos de adobe se concentren, especialmente, en el tercio inferior son también aspectos relevantes que muestran la importancia del proceso intencional de destrucción de unos recipientes reutilizados que como en el caso del ánfora cortada R-3 en ese momento pudo estar vacía, ya que el estudio carpológico no muestra resto alguno. De otra parte, la documentación de pequeños fragmentos de hueso, entre los que se han identificado dos tarsos de ovicápridos y un metápodo de cerdo, y dos escorias metálicas, guardan relación con las actividades de uso de este espacio. Las escorias citadas se asocian a un taller metalúrgico documentado en la habitación contigua al Área 11, que fue excavada por G. Servajean a finales de la década de los años 1960 bajo la denominación de Corte K-10 del sector II-4 (Gutiérrez, L.M., 2002, pp. 33-36). Finalmente, el caso de los caracoles

(malacofauna) resulta más comprometido ya que éstos pueden corresponder a una actividad biológica posterior. El proceso de micro excavación permite reflexionar sobre la importancia de la obtención de micro datos que habitualmente pasan desapercibidos en la interpretación, pero que pueden aportar una información relevante para el análisis contextual del espacio excavado o de los ambientes próximos que aquí han dejado su huella; en esta línea se debería proporcionar una explicación a los pequeños fragmentos de pizarra (material pétreo) y de cerámica ática documentados en el interior del ánfora R-3. Una vez extraído el sedimento, con un peso total de 16,46 kg, y concluido el proceso de micro excavación se realizó una limpieza química de los fragmentos, su neutralización y desalación. Actualmente, se está llevando a cabo su reconstrucción formal.

Muestra	Nitrógeno %	Carbón %	Hidrógeno %	Azufre %
11202 R-3	0,00585	0,4451	0,2799	0,0000

Id.	Na2O	MgO	AL2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	V2O5	Cr2O3	MnO	Fe2O3
11202 R-3	0,447	4,07	20,05	52,52	0,173	4,82	4,88	0,735	0,0249	0,0367	0,0517	7,19

Figura 7- Ánfora R-3. Resultados de los análisis de fluorescencia de rayos X y del análisis elemental.

ANÁLISIS DE COMPONENTES QUÍMICOS

El análisis de un fragmento del fondo interno del recipiente R-3 ha permitido la caracterización de su composición química (Figura 7). Resulta especialmente interesante observar la presencia de valores significativos en compuestos de hierro expresado en forma de Fe₂O₃ lo que proporciona un color rojo ladrillo a la cerámica y de óxidos de calcio y magnesio debido a la utilización de arcillas dolomíticas como materia prima. También aparecen óxidos de titanio, cromo, vanadio y manganeso, que son compuestos químicos presentes en la zona y contenidos elevados de óxidos alcalinos como el potasio, procedente de los silicatos alcalinos típicos de la zona

del Giribaile. Mención aparte merece la presencia de dióxido de titanio, bajo la forma de anatasa, que se considera un marcador local bien documentado en los lodos residuales de los diques de estériles recientemente estudiados (Martínez, E., 2015). Todos estos indicadores presentes en el análisis de la fluorescencia de rayos X permiten concluir que se trata de una producción cerámica local, mientras que el análisis elemental indica que a las cerámicas, en su proceso de fabricación, no se le añadieron compuestos de carbono (materia orgánica), pues la relación C/N es baja. Este tipo de actuación evitaría la aparición de una elevada porosidad y, por lo tanto, evitar la exudación de los líquidos.

CONCLUSIONES

La metodología de trabajo combinado en el campo de la arqueología experimental y en el ámbito de la restauración, conjuntamente con los resultados de los análisis específicos como los que aquí se han presentado relativos a la carpología y el estudio de la composición química de las cerámicas, permite una caracterización científica de los contextos de excavación que faciliten la correcta interpretación funcional de los registros documentados en Giribaile. La arqueometría colabora, de este modo, en la definición de un protocolo de actuación válido para abordar el conocimiento del proceso histórico de esta comunidad establecida en el pago de Cástulo en los momentos finales del Hierro II hasta su final trágico relacionado con los acontecimientos bélicos de la segunda guerra romano-cartaginesa.

BIBLIOGRAFIA

- Alejo, M., Alejo, J.A., Gutiérrez, L.M. y Ortiz A.J. 2015. "Nuevos modelos de gestión del Patrimonio". En M. Moreno, M.A. Rogerio, J.T. López y V. Hernández (Eds.), *Estudio y conservación del patrimonio cultural*, TechnoHeritage (pp. 35-38). Málaga, España: Universidad de Málaga.
- Alejo, J.A., Alejo, M., Gutiérrez, L.M. y Ortiz, A.J. 2015. "Estudio del material arqueológico recuperado tras el proceso de excavación en el oppidum de Giribaile". En M. Moreno, M.A. Rogerio, J.T. López y V. Hernández (Eds.), *Estudio y conservación del patrimonio cultural*, TechnoHeritage (pp. 58-61). Málaga, España: Universidad de Málaga.
- Gutiérrez, L.M. 2002. *El oppidum de Giribaile*. Jaén: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Jaén.
- Gutiérrez, L.M. 2011. *Guía arqueológica de Giribaile*. Jaén: Asodeco.
- Gutiérrez, L.M., Ortiz, A.J., Alejo, M., Gallego, E. y Alejo, J.A. 2015. "La ciudad fortificada de Giribaile. Vilches". En A. Ruiz y M. Molinos (Eds.), *Jaén, tierra ibera: 40 años de investigación y transferencia* (pp. 189-202). Jaén, España: Universidad de Jaén.
- Martínez, E. 2015. *Estudio de los diques de estériles de la zona minera de Linares para su posible valorización*. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Jaén, Jaén. Disponible en: <http://tauja.ujaen.es/handle/10953.1/182>
- Martínez, J.A., Rey, J., Gutiérrez, L.M., Novo, A., Ortiz, A.J., Alejo, M. y Galdón, J.M. 2015. "Electrical Resistivity Imaging (ERI) and Ground-Penetrating Radar (GPR) survey at the Giribaile site (upper Guadalquivir valley; southern Spain)". [Electronic version]. *Journal of Applied Geophysics*, 123, 218-226. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2015.10.013.

ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS DE RESTOS ARQUEOLÓGICOS PROVENIENTES DE YACIMIENTOS ROMANOS DE MEDELLÍN (BADAJOZ) Y SU ENTORNO.

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF ARCHAEOLOGICAL REMAINS FROM ROMAN SITES OF MEDELLÍN (BADAJOZ) AND ITS ENVIRONMENT

M. J. Nuevo*

Departamento de Física, Universidad de Extremadura,
06006 Badajoz, España

A. Martín Sánchez**

Centro de Conservación y Restauración de Bienes
Culturales, Dirección General de Patrimonio Cultural,
Consejería de Educación y Cultura, Gobierno de
Extremadura, 06800 Mérida, España

M. A. Ojeda***

Sección de Arqueología, Dirección General de
Patrimonio Cultural, Consejería de Educación y Cultura,
Gobierno de Extremadura, 06800 Mérida, España

S. Guerra Millán***

Sección de Arqueología, Dirección General de
Patrimonio Cultural, Consejería de Educación y Cultura,
Gobierno de Extremadura, 06800 Mérida, España

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos utilizando diversas técnicas espectrométricas que han permitido la caracterización de vestigios romanos, islámicos y modernos encontrados en el área de la *Colonia Metellinensis*, localizada en el actual Medellín (Badajoz, España). Además, se han analizado algunos restos pictóricos encontrados en la villa romana de La Majona, situada en el entorno, a unos pocos kilómetros de la Colonia, y que constituye uno de los yacimientos romanos más importantes de esa zona. Las técnicas utilizadas han sido fluorescencia de rayos X (EDXRF), realizada *in situ*, además de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica (SEM-EDX), siendo estas últimas técnicas facilitadas por los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura.

Palabras Clave: *In situ* EDXRF, XRD, SEM-EDX

ABSTRACT

In this work, the results obtained using several spectrometric techniques allowing the characterization of Roman, Islamic and modern vestiges found in the area of the *Colonia Metellinensis*, in the modern village of Medellín (Badajoz, Spain), are presented. Moreover, several pictorial rests found in La Majona Roman villa, situated in the surroundings, some kilometers from the Colonia, and what constitutes one of the archeological roman sites most important in the area, were also analyzed. The used techniques were X-ray fluorescence (EDXRF), carried out *in situ*, X-ray diffraction (XRD), and Scanning electron microscopy (SEM-EDX), being the third ones carried out at the facilities of the support research of University of Extremadura.

Key words: *In situ* EDXRF, XRD, SEM-EDX

*maria@unex.es, ams@unex.es

**miguelzarallo@gmail.com

*** santiago.guerra@gobex.es

INTRODUCCIÓN

La villa de Medellín (Badajoz) y su entorno constituyen un emplazamiento arqueológico de primera magnitud, donde cada día se descubren valiosos vestigios pertenecientes a todas las épocas. Es uno de los enclaves arqueológicos más antiguos de Extremadura, aunque fue en la etapa romana cuando este lugar desarrolló un notable urbanismo (Guerra Millán et al 2004), alcanzando la categoría de Colonia (*Colonia Metellinensis*).



Figura 1- Vista aérea del yacimiento de Medellín, con el teatro romano en el centro

El Teatro Romano de Medellín se localiza en la ladera sur del denominado "Cerro del Castillo". Fue construido en el cambio de Era (Mateos et al 2011) siguiendo esquemas vitruvianos y conservando la tipología constructiva de los teatros griegos, erigidos sobre laderas de colinas. Gracias a la excavación arqueológica reanudada en 2007, ciertas partes de este teatro (*Proedria*, *Orchestra*, *Frons Pulpiti*, *Scaenae Frons*, entre otras), han emergido en un estado notable de conservación. En particular, varios fragmentos decorados del frente escénico (*Scaenae Frons*) se han recuperado en excelentes condiciones. Además, de los innumerables restos romanos pertenecientes al teatro (columnas, esculturas, etc.), en este enclave arqueológico (Figura 1), en cuya cima se levanta un castillo medieval, se han descubierto vestigios pertenecientes

a otras épocas y culturas, tales como la islámica, cristiana y moderna, considerados también en este trabajo. Por otro lado y simultáneamente a los trabajos arqueológicos mencionados, se ha intervenido en otros yacimientos del entorno, como es el caso de la Villa Romana de La Majona. Ésta se sitúa a pocos kilómetros del yacimiento del Cerro del Castillo pero ya en el término municipal de Don Benito. Allí se han descubierto restos de pinturas policromas en sus muros, además de magníficos mosaicos, lo que la convierte en uno de los yacimientos romanos más importantes de la Comarca Vegas Altas del Guadiana. Son numerosos los restos romanos tanto públicos como privados (teatros, anfiteatros, circos, villas, etc.) que se han localizado a lo largo de la geografía mundial (Baraldi et al 2006 e Westlake et al 2012) y en la Península Ibérica en particular (Villar et al 2005), aunque en este último caso, las pinturas que han sobrevivido hasta nuestra época son de restringida calidad pictórica (Durán Benito et al 2008), lo que ha limitado el análisis científico de las mismas. Aun así, destacan en ese sentido algunos estudios realizados sobre yacimientos de entornos cercanos a los considerados en este trabajo, por ejemplo, los restos analizados por Edreira et al. (2001 e 2003) de los muros romanos de la Cripta del Museo y de la Alcazaba en la ciudad de Mérida, situada a 40 km al oeste de Medellín. Por otro lado, Hunt Ortiz et al. (2008) caracterizaron los vestigios hallados en dos yacimientos de la ciudad de Sevilla, situada a unos 200 km al sur de la localidad de Medellín. En este trabajo se han realizado análisis *in situ* de restos de pigmentos encontrados en muros, columnas y otros elementos ornamentales, mediante un equipo portátil de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF). Además, con objeto de completar la información obtenida mediante esta técnica elemental, parte de estas muestras junto con otras adicionales pertenecientes a estos yacimientos y depositadas actualmente en el Museo Arqueológico de Badajoz, se han analizado mediante difracción de rayos X

(XRD) y microscopía electrónica (SEM), en los servicios de apoyo a la investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEX). Previamente a estos análisis, se realizaron cortes estratigráficos que fueron embutidos en resina y examinados al microscopio óptico en el Centro de Conservación y Restauración de la Junta de Extremadura.

MATERIALES Y MÉTODOS

a) Enclaves arqueológicos y muestras analizadas

Tres son los enclaves arqueológicos considerados en este trabajo: El Teatro Romano (TRM), La Iglesia de Santa María del Castillo, que en la sigla del material recuperado en su excavación se denominó como Iglesia del castillo (ICM) y La Villa Romana La Majona (VRLM) (Figura 2). Los dos primeros están situados en el denominado "Cerro del Castillo", al lado de la villa actual de Medellín, encontrándose el tercero a unos 10 km al noreste de los anteriores. La caracterización de los vestigios pertenecientes a estos enclaves se ha

realizado mediante dos tipos de estudio. Una primera etapa consistió en un análisis *in situ* de los pigmentos pertenecientes a elementos decorativos, tanto del Teatro (frente escénico, columnas, etc.), como de los muros de la Villa Romana (Figura 3). Estos análisis se realizaron con un equipo portátil de fluorescencia de Rayos X, del Departamento de Física de la Universidad de Extremadura. Una segunda fase de este estudio ha consistido en la caracterización de alguna de las muestras consideradas en la etapa anterior junto con otras adicionales pertenecientes a estos yacimientos pero contextualizadas en épocas diferentes, con objeto conocer la variación, tanto en los pigmentos y materiales utilizados, como en las técnicas pictóricas aplicadas. En la Figura 4 se presentan algunas de las muestras analizadas y detalladas en la Tabla 1. A este grupo de muestras, además de la fluorescencia se le aplicó la microscopía electrónica y la difracción de rayos X con el objeto de conocer la estructura y la composición tanto de la capa pictórica como del substrato.



Figura 2- Los tres enclaves arqueológicos considerado en este trabajo: (a) Teatro Romano de Medellín (TRM), (b) Iglesia de Santa María del Castillo (ICM) y (c) Villa Romana La Majona (VRLM).



Figura 3- Elementos decorativos del TRM (a-c) y VRLM (d) analizados mediante fluorescencia de rayos X: (a) Frente escénico, (b) columna, (c) esfinge y (d) muros.

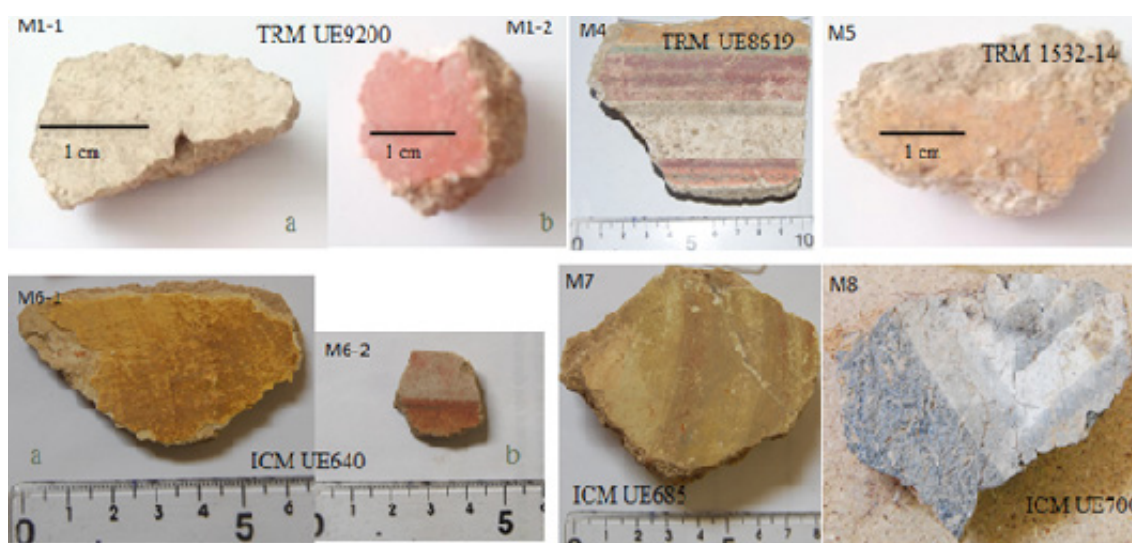


Figura 4- Muestras consideradas en la segunda etapa de este trabajo y descritas en la Tabla 1.

b) *Técnicas de análisis*

El equipo de fluorescencia está compuesto por un tubo de rayos X (con ánodo de Ag, 30kV, 100 μ A), un detector con resolución en energía de 220eV (FWHM @5.9keV), los dos de Amptek (Amptek, Inc., Bedford, MA) y un sistema de láseres cruzados para enfocar con precisión el punto de la muestra considerado (Nuevo et al 2011). Los ensayos ex situ, se llevaron a cabo en el SIAUEX. Los análisis de microscopía

electrónica se realizaron en un Quanta 3D FEI (FEI Company II) de barrido en modo de bajo vacío, con dos tipos de detectores, de electrones secundarios y retrodispersados. Para este propósito se utilizaron cortes estratigráficos de las muestras embutidas en resina, observadas y fotografiadas previamente en un microscopio óptico (x40). Por último, los análisis de difracción se realizaron en un D8 ADVANCE de Bruker en dos modos

Tabla 1: Relación de muestras utilizadas en este trabajo referenciadas a la excavación en cada caso. Las muestras M1 a M5 corresponden a muestras romanas pertenecientes al Teatro Romano de Medellín (TRM) mientras que la M6 (moderna), M7 (cristiana) y M8 (islámica) provienen de la Iglesia del Castillo de Medellín (ICM).

TRM	ref. excavación	color	ICM	ref. excavación	color
M1-1	UE9200	Blanco	M6-1	UE640 (moderna s. XVI-XVIII)	Amarillo
M1-2	"	Rojo	M6-2	"	Rojo Blanco
M2	UE9070	Rojo	M7	UE685 (cristiana s. XIII?)	Gris verdoso
M3	UE9089	Blanco	M8	UE700 (islámica s. XII-XIII?)	Blanco Negro
M4	UE8619	Naranja Verde Blanco Rojo			
M5	1532-14	Ocre			

diferentes: incidencia rasante (con ángulo de incidencia fijo entre uno y dos grados) e incidencia acoplada (con variación del ángulo de incidencia entre 10 y 80°), con el objeto de separar la composición de la capa pictórica respecto a la del sustrato, sin tratamiento alguno de las muestras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3 se presentan los elementos decorativos (frente escénico, columnas, muros, etc.) analizados *in situ* en la primera etapa de este trabajo. Los colores presentes en estos ornamentos son blanco, rojo y ocre. Los elementos identificados en todos los casos fueron calcio (Ca), hierro (Fe) y potasio (K), con trazas de silicio (Si), titanio (Ti) y manganeso (Mn). Estos resultados sugieren la utilización de calcita en los estucos y óxidos de hierro en los pigmentos, tanto en los ocreos como en los rojos. La ausencia de mercurio (Hg) nos indica que, a pesar de la cercanía de las minas de Almadén (Ciudad Real), el cinabrio no fue aplicado en ningún caso. De las muestras referenciadas en la Tabla 1 y mostradas en la Figura 4, la M4, M6-1, M6-2, M7 y M8 fueron analizadas *in situ* por EDXRF en el Museo Arqueológico Provincial de Badajoz que es dónde están actualmente depositados dichos materiales. De algunas de ellas se tomaron pequeñas lascas transversales para, una vez embutidas en resina, poder estudiar su estratigrafía. Los análisis de fluorescencia realizados sobre las capas pictóricas, identificaron al Ca y al Fe como elementos destacados, con trazas de Mn y Ti en las todas las muestras y en todos los colores, excepto en el color negro de la M8 (islámica), donde el Ca no está presente. Un resultado análogo se obtiene al analizar los morteros, donde de nuevo Ca y Fe son los elementos predominantes en todas las muestras excepto en la M8 (Figura 5). Este resultado corroboraría la inspección visual de que se tratase de un mortero de adobe. Lo más destacable en estos análisis fue la identificación de plomo (Pb), en la franja naranja de la muestra M4 (romana), que sugiere la presencia de minio (Pb₃O₄) como causante de esa tonalidad.

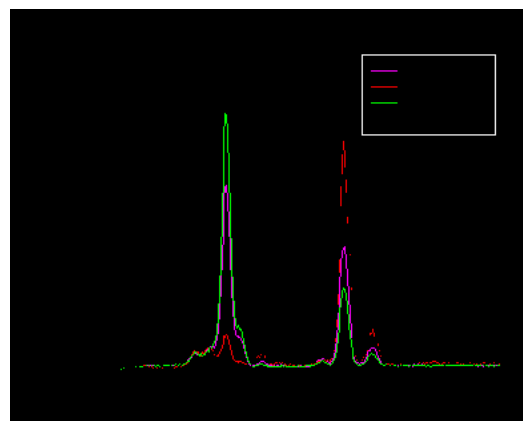


Figura 5- Comparación de los espectros de fluorescencia correspondientes a los morteros de las muestras M6 (moderna), M7 (cristiana) y M8 (islámica), pertenecientes a la iglesia del castillo (ICM).

Los análisis de difracción aplicados a las muestras M1-1, M1-2, M2, M3 y M5, confirman la presencia de calcita para los blancos y goethita, magnetita y hematitas en los rojos y ocreos (Figura 6). La existencia en todas las muestras analizadas de cuarzo y calcita indica que pertenecen al sustrato, aunque este último componente sea también el responsable del color blanco.

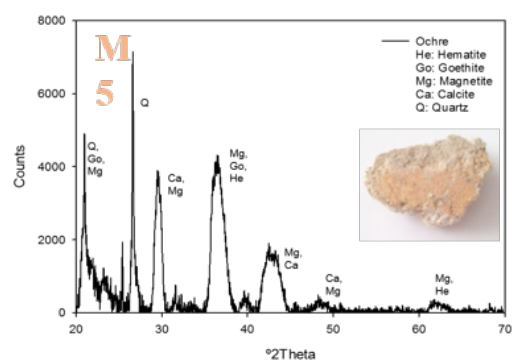


Figura 6- Difractograma de la muestra M5, perteneciente a una columna del Teatro Romano de Medellín y conservada en el centro de interpretación.

Con objeto de conocer la estructura de capas y del sustrato, los cortes

estratigráficos fueron analizados mediante microscopía electrónica (SEM), previamente observados al microscopio óptico (Figura 7). En cuanto a las muestras romanas se refiere (M1-1, M1-2, M4, M5), se observa una gran similitud en los morteros, presentando forma y granulometría equivalente. Estos morteros están cubiertos, excepto en la muestra M1-2, por una fina capa de extraordinaria lisura (observada incluso a ojo desnudo), indicando un pulimiento de la misma. Esta fina capa que en la muestra M5 (Figura

8) tiene un espesor medio de μm , está tan pulida que evita la impregnación de pintura en el sustrato. Esto sugiere que la técnica de aplicación de la pintura no pudo ser al fresco, y señala el uso de alguna sustancia impermeabilizante entre el mortero y la capa pictórica. De no ser así, aun cuando la técnica no hubiera sido al fresco, la pintura habría penetrado algo en el mortero (la pintura, sea de la naturaleza que sea, siempre se aplica líquida, y por lo tanto mancha la capa subyacente si ésta es porosa).

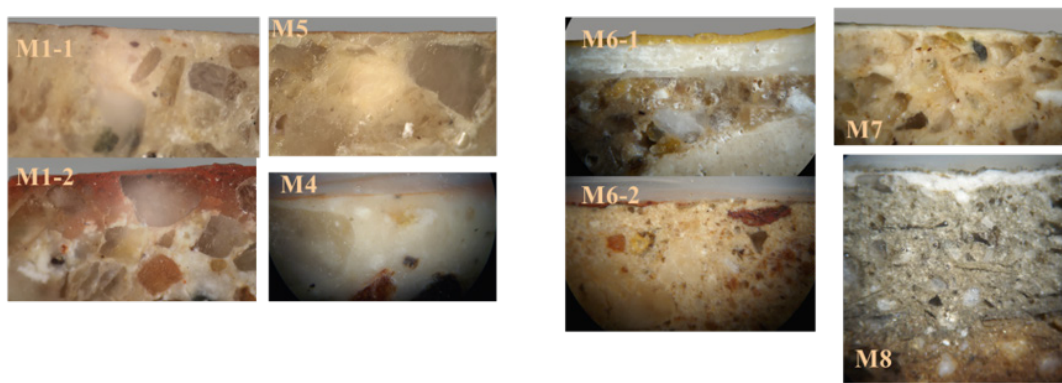


Figura 7- Cortes estratigráficos observados al microscopio óptico (x40).

El registro elemental sobre esta zona señalada en la Figura 8 presenta otros elementos tales como aluminio (Al), oxígeno (O), y fósforo (P), no identificados en los análisis de fluorescencia. La aparente discrepancia es debida a la deficiente eficiencia de los equipos de fluorescencia en la zona de bajas

energías (μm). La presencia de Al y Si puede deberse a la utilización de caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), junto con hematitas. Esta hipótesis, que necesita ser corroborada con experimentos adicionales, es plausible debido a la existencia de depósitos de este compuesto en el entorno [12].

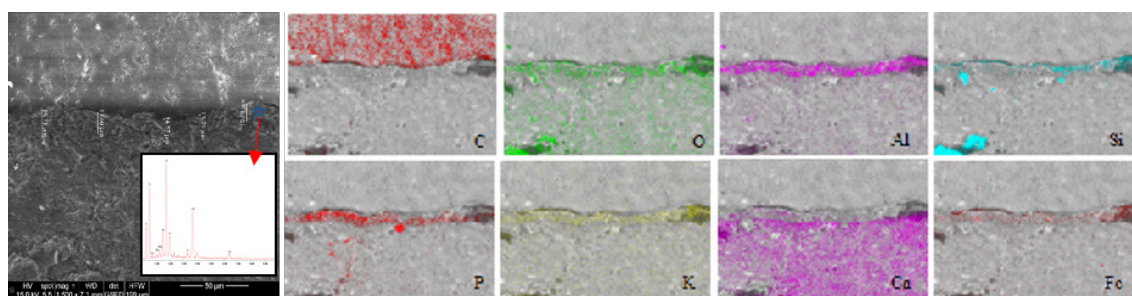


Figura 8- Imagen SEM-EDX de la muestra M5 (romana) con el mapeo elemental de la zona analizada, donde se aprecia la capa pictórica con un espesor medio de μm .

Por otro lado, la observación de la estratigrafía del resto de muestras nos indica la utilización de materiales y técnicas diferentes en cada una de ellas. Por una parte, nos encontramos con las muestras M6-1 y M6-2 que, aunque pertenecen a la misma cronología (moderna), nada tienen en común entre ellas. Mientras en la M6-1 se aprecian dos capas pictóricas gruesas bien diferenciadas, sobre un mortero de granulometría gruesa, la muestra M6-2 exhibe una granulometría fina en el mortero, culminado por una capa pictórica también fina. Las capas pictóricas de estas muestras presentan una superposición de estratos con espesores irregulares, como puede comprobarse en el análisis SEM en la Figura 9. Para su comparación, se han incluido las imágenes correspondientes a la

M6-2 y M7. Sin embargo, la diferencia más destacada tanto en la estructura como en la composición, está en la muestra de procedencia islámica (M8). Esta muestra consta de dos capas muy porosas de mortero de adobe y arena, la inferior marrón y la superior negruzca, culminadas por una fina capa de pintura blanca y negra con restos de lo que parecen ser motivos geométricos. Los análisis realizados mediante SEM-EDX en la intersección de estas dos capas, sin embargo, no muestran diferencias apreciables en la composición elemental, tratándose en ambos casos de tierras arcillosas cuya coloración está relacionada con el grado de impurezas que contiene. La tonalidad más parduzca sugiere un mayor contenido en Fe, aunque este término no se ha reflejado en los restantes análisis realizados.

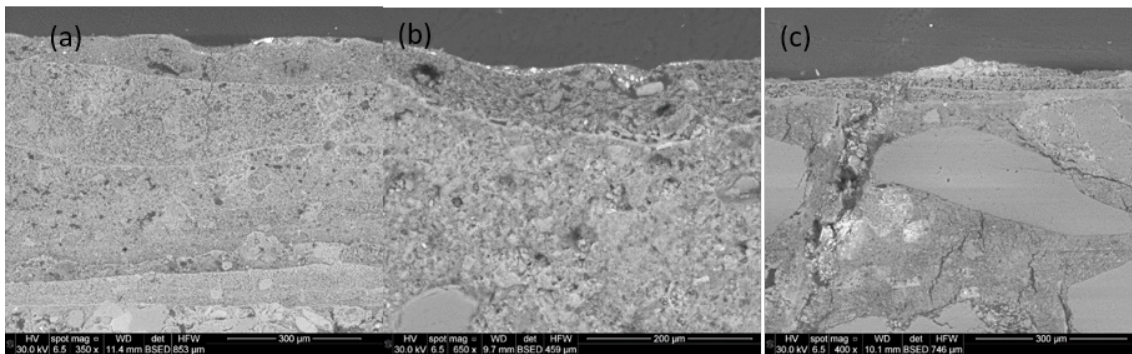


Figura 9- Imagen SEM de las muestras a) M6-1, b) M6-2 y c) M7, donde se aprecia la estructura de capas irregulares en el primer caso, frente a las otros dos.

CONCLUSIONES

En este estudio se han analizado vestigios pertenecientes a tres yacimientos arqueológicos: TRM, ICM y VRLM. La identificación mediante EDXRF de hierro y calcio como elementos mayoritarios en los pigmentos de los muros y elementos decorativos de los enclaves TRM y VRLM, sugiere la utilización de calcita y óxidos de hierro como causantes de su coloración. Además, los análisis de difracción han determinado la presencia de calcita y cuarzo en todos los casos, lo que sugiere que estos compuestos

sean los responsables de los morteros. Estos análisis han identificado hematites, goethita y magnetita en los pigmentos ocres y rojos de las muestras romanas. Por otra parte, mediante cortes estratigráficos, se han podido diferenciar los morteros y capas pictóricas de las distintas muestras. Los fragmentos pertenecientes al emplazamiento de la Iglesia de Santa María del Castillo (ICM), presentan notables diferencias respecto a los restos romanos. Algunos de los restos pictóricos recuperados en el desescombro de esta iglesia pertenecen a las pinturas

que decoraban el interior de este templo pero hay otras, realizadas sobre adobe, que se localizan bajo los suelos de dicha Iglesia qué, según los datos obtenidos en esa intervención arqueológica, parecen ser parte de un edificio musulmán anterior que posiblemente se destruyera para construir encima la Iglesia de Santa María ya citada. Así, mientras que los morteros romanos, en general, exhiben semejanza en textura, color y granulometría, con una técnica tan depurada en las superficies que las hace prácticamente impermeables, los restantes morteros no presentan apenas características en común, siendo la de cronología islámica la que exhibe una estructura y composición completamente diferentes al resto. En este caso se trata de un mortero de adobe rico en hierro, con ausencia de calcio, y con un posible uso de caolín para el color blanco.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Servicio de Análisis y Caracterización de Sólidos y Superficies de los SAIUEx (financiados por UEX, Junta de Extremadura, MICINN, FEDER y FSE) el apoyo técnico y humano, y al Gobierno de Extremadura el apoyo económico (GR10160, cofinanciado con FEDER). Además, agradecemos el apoyo prestado desde la Dirección General de Patrimonio Cultural y desde el Museo Arqueológico Provincial de Badajoz para poder llevar a cabo los análisis de los materiales que se recogen en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

Baraldi, P., Bonazzi, A., Giordani, N., Paccagnella F. & Zannini, P. 2006. "Analytical characterization of Roman plasters of the 'Domus Farini', Modena". *Archaeometry* 48. 481-499.

Durán Benito, A., Millán Sañudo, E., Jiménez de Haro, M.C., Cárceles Pascual, J.F., Erbez, A.J. & Pérez-Rodríguez, J.L. 2008. "Estudio técnico de la pintura parietal romana. Análisis de fragmentos provenientes de villa dei papiri (Herculano) y del jardín de la casa del bracciale d'oro (Pompeya)". *Actas del VII Congreso Ibérico de Arqueometría*. 680-687.

Edreira, M.C., Feliu, M.J., Fernández-Lorenzo, C. & Martín, J. 2001. "Roman wall paintings characterization from *Cripta del Museo* and

Alcazaba in Mérida (Spain): chromatic, energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopic analysis". *Anal. Chim. Acta* 434. 331-345.

Edreira, M.C., Feliu, M.J., Fernández-Lorenzo, C. & Martín, J. 2003. "Spectroscopic analysis of roman wall paintings from Casa del Mitreo in Emerita Augusta, Mérida, Spain". *Talanta* 59. 1117-1139

Fermo, P., Piazzalunga, A., De Vos, M. & Andreoli M. 2013. "A multi-analytical approach for the study of the pigments used in the wall paintings from a building complex on the Caelian Hill (Rome)". *Appl. Phys. A* 113. 1109-1119.

Galán Hurtado, E. Martín Vivaldi, J.L. 1974. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 13. 523-546.

Guerra Millán, S., Collado Giraldo, H., Pérez Romero, S. & Viola Nevado, M., 2014. "Metellinum: síntesis histórica y novedades arqueológicas de esta ciudad romana". *Studia Lusitania: Ciudades romanas en Extremadura* 8. 195.

Hunt Ortiz, M.A., Gómez Morón, A., Ontalba Salamanca, M. A., Gómez Tubío, B., Ortega Feliu, I., García Rivero, D. & Vázquez Paz, J. 2008. "Caracterización de la composición y estructura de pigmentos decorativos de épocas romana, islámica y moderna mediante técnicas arqueométricas". *Actas del VII Congreso Ibérico de Arqueometría*. 688-699.

Mateos, P. & Picado, Y. 2011. "El Teatro Romano de Metellinum", *Madridier Mitteilungen* 52. 400.

Nuevo, M. J. & Martín Sánchez A. 2011. *Appl. Rad. and Isotop.* 69, 574-79.

Villar S. E. J. & Edwards H. G. M. 2005. "An extensive colour palette in Roman villas in Burgos, Northern Spain: a Raman spectroscopic analysis". *Anal. Bioanal. Chem.* 382. 283-289.

Westlake, P., Siozos, P., Philippidis, A., Apostolaki, C., Derham, B., Terlixi, A., Perdikatsis, A., Jones, R. & D. Anglos. 2012. "Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach". *Anal. Bioanal. Chem.* 402. 1413-1432.

ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO DE DENARIOS ROMANOS DEL TESORO DE LLÍRIA (VALENCIA, ESPAÑA) MEDIANTE ESPECTROMETRÍA XRF PORTÁTIL

ARCHEOMETRIC ANALYSIS OF ROMAN DENARIOS OF THE TREASURE OF LLÍRIA (VALENCIA, SPAIN) THROUGH PORTABLE XRF SPECTROMETRY

Clodoaldo Roldán García

Instituto de Ciencia de Materiales de la Universitat de València (ICMUV).
C/ Catedrático José Beltrán, 2. 46980-Paterna (Valencia)

Pere Pau Ripollés Alegre

Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universitat de València. Avda. Blasco Ibáñez, 28. 46010-Valencia

Carmen Delegido Morant

Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universitat de València. Avda. Blasco Ibáñez, 28. 46010-Valencia

RESUMEN

El Tesoro de Lliria (Valencia, España) constituye probablemente, por el número de monedas que lo integran, el tesoro de denarios más importante de España y uno de los más importantes de Europa. En el conjunto de monedas están representadas las emisiones de diversos emperadores altoimperiales, que en su mayor porcentaje corresponden al s. II d.C. Este trabajo se centra en los denarios acuñados bajo el reinado del emperador Adriano (117-138 d.C.) y uno de sus objetivos es la caracterización elemental de la aleación en superficie y el estudio de la variación porcentual de la plata en los denarios emitidos durante ese periodo. Con este propósito, se han analizado, mediante fluorescencia de rayos-X (XRF), 50 denarios de plata seleccionados entre los emitidos durante el reinado de Adriano. Los análisis no destructivos realizados aportan información sobre las aleaciones y sugieren un enriquecimiento superficial en plata. Junto a la plata, elemento mayoritario de la aleación, se ha observado la presencia de cobre, plomo, oro y otros elementos traza. Las concentraciones de plata obtenidas varían entre el 89% y el 97% e indican una cierta uniformidad en las aleaciones, acorde con el periodo de estabilidad económica y política del reinado de Adriano.

Palabras clave: Tesoro de Lliria; denarios de plata; EDXRF.

ABSTRACT

The Treasury of Lliria (Valencia, Spain) is probably the largest treasury of denarii in Spain and one of the most important in Europe. In this set of coins are represented the emissions of various emperors, mainly from 2nd century AD. This work focuses on the denarii coined under the reign of the Emperor Hadrian (AD 117-138) and one of its objectives is the characterization of the surface alloy and the study of the percentage variation of silver in the denarii emitted during that period. For this purpose, we analyze through X-ray fluorescence (XRF) 50 silver denarii selected from those issued during the reign of Hadrian. The nondestructive analyzes carried out provided information on the alloys and suggest a superficial enrichment in silver. Along with silver, the majority of the alloy, copper, lead, gold and other trace elements have been observed. The silver concentrations obtained vary between 89% and 97% and indicate a certain uniformity in the alloys, according to the period of economic and political stability of Hadrian's reign.

Key words: Treasury of Lliria; Silver Denarii; EDXRF

* Una primera versión preliminar de este trabajo fue presentada en ASMOSIA X (Roma, 2012) (Vidal & García-Entero, 2015). Sumamos ahora los resultados de los análisis de Espectrometría de Masas de Relaciones Isotópicas (IRMS) entonces ausentes.

INTRODUCCIÓN

Los análisis físico-químicos constituyen una potente herramienta en la investigación numismática que aportan, entre otros aspectos, información precisa sobre la aleación, cronología, procedencia y autenticidad de los objetos estudiados. Por otra parte, el desarrollo de técnicas analíticas no destructivas como la fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF), implementada en equipos portátiles que permiten análisis in situ (Ferrero et al., 1999; Ferretti, 2000; Cesareo et al., 2008), han favorecido el estudio analítico rápido y preciso de grandes colecciones numismáticas con un amplio rango de concentraciones y sin necesidad de una preparación previa de las monedas (Schweizer, 1972; Gigante et al., 2005; Ponting, 2012; Gorghinian et al., 2013; Del Hoyo-Meléndez et al., 2015). No obstante, la precisión y exactitud de los análisis pueden estar influenciadas por diversos factores como la inhomogeneidad, la existencia de capas de corrosión y el enriquecimiento o empobrecimiento superficial de determinados elementos de la aleación (Klockenkamper et al., 1999; Beck et al., 2004; Kantarelou et al., 2011; Ager et al., 2013). En este trabajo, presentamos los resultados obtenidos en el análisis mediante EDXRF de 50 denarios emitidos durante el reinado de Adriano (117-138 d.C.) y que forman parte del *Tesoro de Lliria*. Los datos obtenidos constituyen una importante ayuda para responder a las cuestiones antes planteadas y a otras más específicas como la variación de la aleación de las monedas a lo largo del reinado de Adriano (Walker, 1976, 1977; Butcher y Ponting, 2011).

MATERIAL Y MÉTODOS

El *municipium* de *Edeta* (Lliria, Valencia), situado en la *Hispania Tarraconensis*, ha proporcionado importantes restos arqueológicos de época romana. Destaca especialmente el *Tesoro de Lliria*, descubierto durante una intervención arqueológica realizada en 1999. Se trata de un conjunto numismático compuesto por 5.990 monedas de plata (entre las que se contabilizan 5.983 denarios



Figura 1- Anverso y reverso algunos denarios del Tesoro de Lliria analizados mediante EDXRF (Ver Tabla 1 para identificar el año de acuñación).

oficiales, 6 piezas forradas y una dracma provincial oriental), de las cuales más del 95% son denarios del siglo II d.C. pertenecientes a la dinastía de los Antoninos (Escrivá et al., 2005; Delegido, 2011). Por su envergadura, es el tesoro de denarios más importante de la península Ibérica y probablemente uno de los más importantes de Europa (Gozalbes et al., 2003). Actualmente, el Tesoro de Lliria está depositado, y parte de él está exhibido, entre el Museo de Prehistoria de Valencia y el Museo Arqueológico de Lliria.

Los análisis EDXRF se han focalizado en 50 denarios emitidos durante el mandato de Adriano, que abarcan la totalidad de su reinado (117-138 d.C.) e incluyen piezas acuñadas tanto a nombre del emperador Adriano como de la emperatriz Sabina, Aelio César y Antonino Pio (Figura 1). La procedencia original de todos los denarios analizados corresponde a la ceca de Roma en la cual fueron acuñados. Se han elegido acuñaciones realizadas en este periodo porque, al ser considerado de estabilidad económica y política, es un periodo poco estudiado desde el punto de vista analítico de las aleaciones asociadas a las diferentes

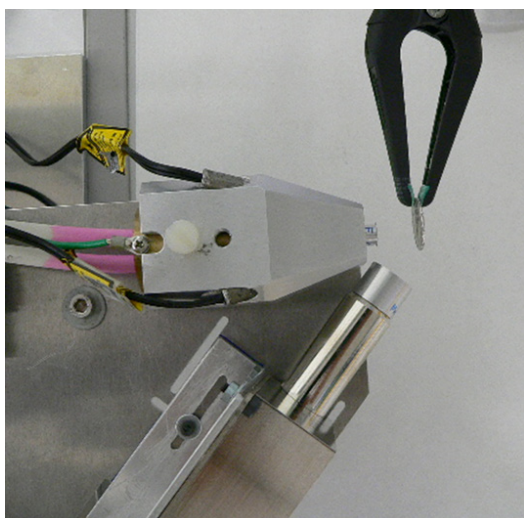


Figura 2- Detalle del espectrómetro EDXRF utilizado en los análisis.

emisiones monetarias. En la Tabla 1 se indican, la fecha de acuñación, el código de referencia y la masa de los denarios analizados, que varía entre 2.44 g y 3.63 g con un valor promedio de 3.18 ± 0.17 g.

La composición elemental superficial de todos los denarios fue determinado en modo no destructivo mediante un espectrómetro EDXRF portátil integrado por un tubo de rayos-X de baja potencia caracterizado por un ánodo de plata de transmisión que opera a 35 kV y 0.012 mA y un detector SDD (espesor: 0.5 mm; superficie: 25 mm²; ventana de Be: 0.0125 mm) con una resolución de 135 eV (FWHM @ 5.9 keV) y refrigeración termoeléctrica. El tubo y el detector tienen una configuración geométrica de 30° y están montados sobre un dispositivo mecánico con tres grados de libertad (Figura 2). El haz emergente del tubo incide perpendicularmente a la muestra, está colimado a 1 mm de diámetro y es filtrado por una lámina de aluminio de 0.2 mm de espesor. El tiempo de medida ha sido de 240 s en cada uno de los análisis realizados. La calibración del equipo se ha realizado a partir de patrones de referencia de aleaciones Ag-Cu cuyas concentraciones varían

entre 55 % y 91 % para la plata y entre 45 % y 9 % para el cobre. Los espectros EDXRF correspondientes a las monedas analizadas han sido procesados y sus aleaciones cuantificadas mediante el método de parámetros fundamentales implementado en el software WinAxil. Todos los análisis se realizaron exponiendo directamente la superficie de los denarios al haz de rayos-X sin que esta haya sido alterada, pulida o modificada.

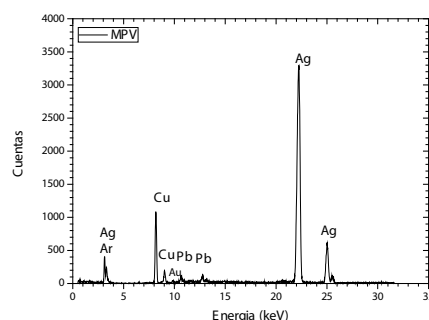


Figura 3- Espectro EDXRF de un denario tipo. El elemento Ar es consecuencia de la excitación del gas presente en el aire que hay entre muestra y detector.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros EDXRF característicos de los denarios muestran la presencia dominante de las líneas de fluorescencia de la plata y del cobre y la de elementos minoritarios/traza entre los que cabe destacar el plomo (Figura 3). El análisis de las aleaciones de los 50 denarios acuñados durante el mandato de Adriano revela una aleación de plata y cobre con porcentajes que oscilan entre el 88 y el 98% en peso de plata y entre el 2% y el 11% en peso de cobre. Adicionalmente se ha detectado la presencia de Pb como elemento minoritario y de Bi, Tl y Au como elementos traza, que en conjunto son inferiores al 1% en peso. La presencia de plomo es evidente en todas las monedas analizadas y es consistente con la hipótesis de que dicho elemento se asocia al proceso de copelación seguido para el refinado de la plata (Scott, 1991;

Ingo et al., 2004). Las concentraciones de plata, cobre y plomo obtenidas en los denarios analizados se muestran en la Tabla 1. La Figura 4 muestra la relación entre las concentraciones de Ag y Cu en los denarios analizados. La correlación negativa entre Cu y Ag es un indicio de que el cobre podría haber sido añadido intencionadamente a la plata durante el proceso de copelación (Rodrigues et al., 2011). Por el contrario, las concentraciones de Ag y Pb no están correlacionadas, lo que indica que la presencia de plomo no ha sido añadida intencionadamente (Del Hoyo-Meléndez et al., 2015).

La composición de la aleación de los denarios en el periodo estudiado (117-138 d.C.) se mantuvo sin grandes fluctuaciones tal y como puede observarse en la Figura 5 y como cabe esperar de un periodo de estabilidad económica y política. El promedio en peso de plata de la aleación es del 91.7% con una desviación estándar

del 1.5 %. Estos resultados concuerdan con los que aporta D. R. Walker tras analizar mediante XRF denarios de plata acuñados en el mismo periodo que los presentados en este trabajo (Walker, 1977). No obstante, el contenido porcentual de plata aportado en este trabajo y el aportado por Walker en los denarios acuñados durante el mandato de Adriano, es claramente superior al obtenido por K. Butcher y M. Ponting (Butcher y Ponting, 2011) al analizar, mediante ICP-AES (inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry), AAS (atomic absorption spectrometry) y SEM-EDX (scanning electron microscopy with micro-analysis), denarios romanos imperiales desde el Principado de Augusto (24 a.C.-14 d.C.) hasta el de Septimio Severo (193-211 d.C.).
Tabla 1. Relación de denarios del Tesoro de Liria analizados mediante EDXRF. La referencia se corresponde con el código de inventario del Museo de Prehistoria de Valencia.

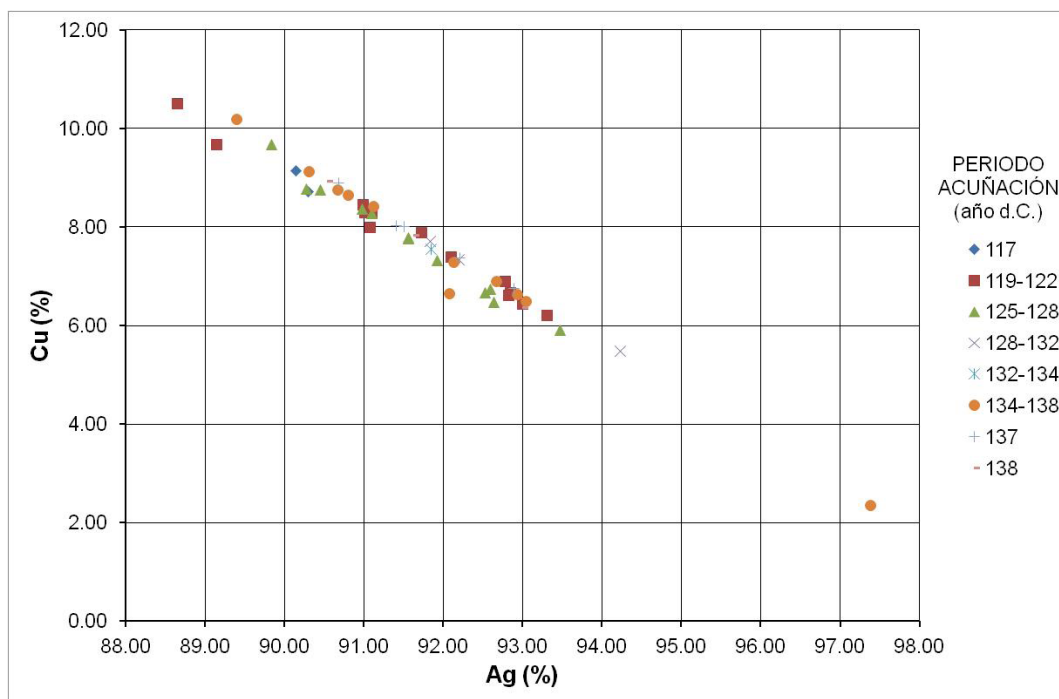


Figura 4- Correlación entre las concentraciones de cobre y plata obtenidas en los análisis EDXRF de los denarios de la Tabla 1.

	Denario Referencia	Efigie en Anverso	Año acuñación (d.C.)	Peso (g)	Ag (%)	Cu (%)	Pb (%)
1	MPV512F	Adriano	117-117	2.98	90.30	8.73	0.75
2	MPV614F	Adriano	117-117	3.32	90.14	9.15	0.49
3	MPV510F	Adriano	119-122	3.63	91.10	8.28	0.40
4	MPV539F	Adriano	119-122	3.10	93.30	6.22	0.34
5	MPV667F	Adriano	119-122	3.07	91.72	7.89	0.25
6	MPV675F	Adriano	119-122	3.14	88.65	10.51	0.67
7	MPV698F	Adriano	119-122	3.50	91.07	8.01	0.47
8	MPV701F	Adriano	119-122	3.18	91.01	8.30	0.52
9	MPV739F	Adriano	119-122	3.16	89.14	9.67	0.81
10	MPV745F	Adriano	119-122	3.31	92.85	6.67	0.34
11	MPV758F	Adriano	119-122	3.34	90.99	8.46	0.36
12	MPV776F	Adriano	119-122	3.24	93.00	6.45	0.42
13	MPV815F	Adriano	119-122	3.12	92.78	6.90	0.13
14	MPV816F	Adriano	119-122	3.28	92.82	6.62	0.41
15	MPV697F	Adriano	119-122	3.00	92.10	7.40	0.26
16	MPV486F	Adriano	125-128	3.20	91.92	7.33	0.58
17	MPV520F	Adriano	125-128	3.17	92.52	6.67	0.67
18	MPV526F	Adriano	125-128	3.23	90.98	8.37	0.47
19	MPV533F	Adriano	125-128	3.12	90.27	8.78	0.70
20	MPV538F	Adriano	125-128	3.08	93.47	5.91	0.45
21	MPV592F	Adriano	125-128	3.11	91.55	7.79	0.45
22	MPV610F	Adriano	125-128	3.20	90.44	8.75	0.63
23	MPV659F	Adriano	125-128	3.27	89.83	9.68	0.35
24	MPV662F	Adriano	125-128	3.28	92.59	6.75	0.49
25	MPV674F	Adriano	125-128	3.23	91.56	7.77	0.49
26	MPV742F	Adriano	125-128	3.17	92.63	6.48	0.54
27	MPV746F	Adriano	125-128	3.24	91.10	8.28	0.40
28	MPV841F	Sabina	128-132	3.13	92.20	7.35	0.35
29	MPV846F	Sabina	128-132	3.10	91.83	7.72	0.32
30	MPV851F	Sabina	128-132	3.07	94.23	5.48	0.15
31	MPV654F	Adriano	132-134	3.30	91.85	7.55	0.48
32	MPV626F	Adriano	134-138	3.16	90.66	8.77	0.28
33	MPV721F	Adriano	134-138	3.02	92.67	6.91	0.27
34	MPV755F	Adriano	134-138	3.33	90.30	9.13	0.32
35	MPV770F	Adriano	134-138	3.01	90.80	8.65	0.36
36	MPV771F	Adriano	134-138	3.18	92.93	6.63	0.30
37	MPV827F	Sabina	134-138	3.28	93.04	6.49	0.33
38	MPV833F	Sabina	134-138	3.25	91.12	8.42	0.31
39	MPV836F	Sabina	134-138	2.44	92.07	6.66	0.91
40	MPV843F	Sabina	134-138	3.25	89.39	10.20	0.24
41	MPV848F	Sabina	134-138	3.12	92.13	7.29	0.41
42	MPV850F	Sabina	134-138	3.20	97.38	2.36	0.12
43	MPV853F	Elio	137-137	3.45	92.88	6.76	0.24
44	MPV856F	Elio	137-137	3.29	91.41	8.04	0.26
45	MPV858F	Elio	137-137	3.26	92.20	7.38	0.30
46	MPV863F	Elio	137-137	2.96	91.51	8.01	0.28
47	MPV865F	Elio	137-137	2.98	90.68	8.91	0.27
48	MPV868F	Antonino	138-138	3.26	90.54	8.93	0.31
49	MPV870F	Antonino	138-138	3.31	93.00	6.37	0.42
50	MPV872F	Antonino	138-138	3.15	91.63	7.83	0.23

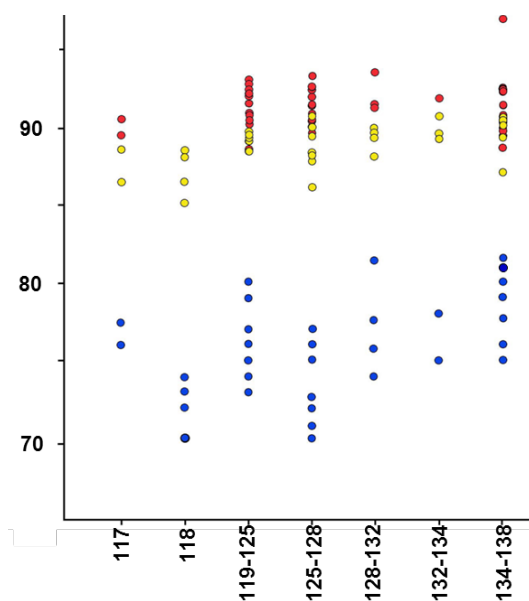


Figura 5- Comparación del contenido porcentual de plata en los denarios de Adriano analizados por distintos investigadores. Rojo: presente trabajo. Amarillo: Walker, 1977. Azul: Butcher y Ponting, 2011.

Los valores de concentración porcentual de plata aportados por Butcher y Ponting en los diferentes intervalos cronológicos, no muestran marcadas oscilaciones. Comparando sus resultados con los presentados en este trabajo se ponen de manifiesto las discrepancias en el contenido de plata, obteniendo, tal y como se ha indicado anteriormente, valores promedio inferiores a los medidos en el presente trabajo (ver Figura 4): 76.3% frente al 90.22% en el año 117 d.C.; 75.4% frente al 91.58% en el periodo 119-122 d.C.; 73.3% frente al 91.57% en los años 125-128 d.C.; 76.8% frente al 92.75% en los años 128-132 d.C.; 76.0% frente al 91.85% en el periodo 132-134 d.C.; y, finalmente, 78.9 % de plata frente a 91.90 % de plata en los años 134-138 d.C. (Butcher y Ponting, 2011).

De acuerdo con los estudios realizados hasta el momento, las devaluaciones monetarias que tuvieron lugar durante la dinastía Antonina (96-192 d.C.) siguen la siguiente pauta: Nerva (96-98 d.C.) no efectuó ninguna modificación y

continuó las emisiones monetarias de denarios con un 90 % de plata. Su sucesor, Trajano (98-117 d.C.), mantuvo el estándar de Domiciano (90 % de plata) durante los dos primeros años de reinado, pero en el año 100 d.C. lo redujo hasta el 80 % (Butcher et al., 2009). Las emisiones de Adriano presentaban contenidos porcentuales de plata que oscilaban entre el primer estándar neroniano (80 %) y valores inferiores, por encima del 70 %, con reducciones e incrementos porcentuales de plata que, durante su mandato, se mantuvieron entre estos márgenes (Butcher y Ponting, 2011). Las discrepancias entre las concentraciones porcentuales de plata aportadas en este trabajo, los análisis de D. R. Walker (Walker, 1977) y los análisis de K. Butcher y M. Ponting (Butcher y Ponting, 2011), radican en el tipo de análisis efectuado. Mientras que el presente trabajo y el análisis de Walker está basado en un análisis no destructivo mediante XRF que queda circunscrito a capas superficiales de los denarios, el análisis de Butcher y Ponting es un análisis agresivo que aporta información de la aleación más allá de la superficie del denario, alcanzando el núcleo o parte central de la moneda. Por tanto, los resultados de los análisis no destructivos mediante XRF serían compatibles con un enriquecimiento superficial de plata, mientras que los análisis de Butcher y Ponting mediante ICP y AAS aportan información de la aleación en el núcleo del denario que no está afectada por un supuesto (intencionado o no) enriquecimiento superficial. Este hecho se pone de manifiesto en el análisis realizado sobre un denario de plata emitido durante el mandato de Adriano y adquirido en un comercio numismático. En este denario se ha practicado un corte en sección transversal y se ha analizado mediante SEM-EDX la composición porcentual de plata en el núcleo y en la superficie. Los resultados obtenidos aportan una concentración de plata del 71.10% en el núcleo del denario que se incrementa hasta un 90.50 % en capas superficiales.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se concluye que los análisis no destructivos mediante EDXRF en los 50 denarios pertenecientes al Tesoro de Llíria emitidos por la ceca de Roma durante el mandato de Adriano, aportan información de la aleación en capas superficiales con porcentajes de plata elevados en relación con los datos aportados por otros autores mediante técnicas destructivas. Apuntamos la posibilidad de que estas discrepancias estén asociadas a un probable enriquecimiento superficial de plata que por diversos métodos provocarían un gradiente de concentración de plata inferior en el núcleo de la moneda y que se incrementa en las capas superficiales. Por tanto, y dado que el material numismático arqueológico con aleación plata-cobre, presenta a menudo enriquecimientos superficiales de plata (intencionados o no), las técnicas analíticas no destructivas como la XRF, cuyo poder de penetración no excede de unas pocas decenas de micras, solo aportan datos referentes a la aleación en capas superficiales. En estos casos, y siempre que los responsables de la conservación de las piezas lo autoricen, sería necesario combinar diferentes técnicas analíticas (XRF, particle induced X ray emission-PIXE, Rutherford backscattering spectrometry-RBS, gamma ray transmission-GRT, activación neutrónica-NAA, ...) para obtener información de la composición global de la aleación con que fueron manufacturadas las monedas. En lo que respecta al periodo de emisión de los denarios analizados, no se han observado devaluaciones en la ley de la aleación en superficie, manteniéndose, sin variaciones significativas, en un valor promedio de $91.7 \pm 1.5\%$ en peso, lo que es compatible con el periodo de estabilidad política y económica del mandato de Adriano.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Museo de Prehistoria de Valencia las facilidades prestadas para realizar los análisis EDXRF de los denarios del Tesoro de Llíria

BIBLIOGRAFIA

- Ager, F. J., Moreno-Suárez, A. I., Scrivano, S., Ortega-Feliu, I., Gómez-Tubío, B. & Respaldiza, M. A. 2013. "Silver surface enrichment in ancient coins studied by micro-PIXE", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 306, 241–244.
- Beck, L., Bossonnet, S., Réveillon, S., Eliot, D. & Pilon, F., 2004. "Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 226, 153–162.
- Butcher, K., Ponting, M. & Muona, J. 2009. "The denarii of Otho: a stylistical and compositional study", *Rivista Italiana di Numismatica* 110: 297-316.
- Butcher, K. & Ponting, M. 2011. "The Denarius in the First Century", en Holmes, I. (ed). *Proceedings of the XIV International Numismatic Congress, Glasgow 2009*.
- Cesareo, R., Ridolfi, E.; Marabelli, M., Castellano, A., Buccolieri, G., Donativi, M., Gigante, G., Brunetti, A. & Rosales, M. 2008. "Portable systems for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of works of art", en Ph. J. Potts y M. West (eds.), *Portable X-ray fluorescence spectrometry. Capabilities for in situ analysis*. RSC Publishing, Cambridge.
- Del Hoyo-Meléndez, M., Swit, P., Matosz M., Wozniak, M., Klisinska-Kopacz, A. & Bratasz, L. 2015. "Micro-XRF analysis of silver coins from medieval Poland". *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 349, 6–16.
- Delegido, C. 2011. "El Tesoro de Llíria". XIV Congreso Nacional de Numismática, Nules-Valencia, 25-27 de octubre de 2010.
- Escrivá, V., Gozalbes, M. & Vidal, X. 2005. "Llíria III. Un gran tesoro de comienzos del siglo III", en A. Ribera; y P.P. Ripollès (eds.), *Tesoros Monetarios de Valencia y su entorno*. Ayuntamiento de Valencia, Valencia.
- Ferrero, J.L., Roldán C., Navarro E., Ardid M., Marzal M., Almirante J., Ineba P., Vergara J. & Mata C. 1999. "Applications of the X-ray fluorescence analysis to the cultural patrimony of the Comunidad Valenciana (Spain): painting, metal and paper", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 240, nº 2: 523-528.
- Ferretti, M. 2000. "X-ray fluorescence applications for the study and conservation of cultural heritage", en: D. A. Creagh y D. C. Bradley (eds.), *Radiation in art and archaeometry*. Elsevier, Amsterdam.
- Gigante, G., Ridolfi, S., Ricciardi, P. & Colapietro, M. 2005 Quantitative analysis of ancient metal artefacts by means of portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers: a critical review, in: R. Van Grieken, K. Janssens (eds.), *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-destructive Testing and Micro-analysis*, Balkema Publishers, London.
- Gorghinian, A., Esposito, A., Ferretti, M. & Catalli, F. 2013. "XRF analysis of Roman Imperial coins".

- Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 309, 268–271.
- Gozalbes, M., Ripollés, P.P., Escrivà, V. & Vidal, X. 2003. "El tesoro de denarios imperiales de Lliria III (Valencia)". Actas del XIII Congreso Internacional de Numismática. Madrid, 15-19 septiembre, 2003. Ministerio de Cultura. Madrid
- Ingo, G. M., Angelini, E., de Caro, T. & Bultrini, G. 2004. "Combined use of surface and micro-analytical techniques for the study of ancient coins". *Appl. Phys. A* 79 (2), 171–176.
- Kantarelou, V., Ager, F. J., Eugenidou, D., Chaves, F., Andreou, A., Kontou, E., Katsikosta, N., Respaldiza, M. A., Serafin, P., Sokaras, D., Zarkadas, C., Polikreti, K. & Karydas, A. 2011 "X-ray fluorescence analytical criteria to assess the fineness of ancient silver coins: application on Ptolemaic coinage", *Spectrochim. Acta B* 66, 681–690.
- Klockenkamper, R., Bubert, H. & Hasler, K. 1999. "Detection of near-surface silver enrichment on roman imperial silver coins by X-ray spectral analysis". *Archaeometry* 41, 2, 311–320.
- Ponting, M. 2012. "The Substance of Coinage: the role of scientific analysis in Ancient Numismatics", en W. Metcalf (ed.), *The Oxford Handbook of Greek and Roman Coinage*, Oxford University Press, Oxford.
- Rodrigues, M., Cappa, F., Schreiner, M., Ferloni, P., Radtke, M., Reinholz, U., Woyteke, B. & Alramef, M. 2011. Further metallurgical analyses on silver coins of Trajan (AD 98–117), *J. Anal. At. Spectrom.* 26, 984–991.
- Schweizer, F. 1972. "Analysis of ancient coins using a point source linear X-ray spectrometer: a critical review", in: E.T. Hall, D.M. Metcalf (eds.), *Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage*, Royal Numismatics Society, No. 8, 1972.
- Scott, D. A. 1991. *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Walker, D.R. 1976. *The Metrology of the Roman Silver Coinage, part I: from Augustus to Domitian*, Oxford, BAR International Series.
- Walker, D.R. 1977. *The Metrology of the Roman Silver Coinage, part II: from Nerva to Commodus*, Oxford, BAR International Series.

LA UTILIZACIÓN DEL MÁRMOL DE ESTREMOZ EN LA ESCULTURA HISPÁNICA DE LA ANTIGÜEDAD TARDÍA: LOS SARCÓFAGOS*

USE OF ESTREMOZ MARBLE SCULPTURE IN HISPANIC LATE ANTIQUITY: THE SARCOPHAGI

Sergio Vidal Álvarez

Museo Arqueológico Nacional, Madrid

Virginia García-Entero

Departamento de Prehistoria y Arqueología, UNED, Madrid

Anna Gutiérrez García-Moreno

IRAMAT-CRP2A, CNRS-Univ. Bordeaux Montaigne

RESUMEN:

Presentamos los resultados de los análisis llevados a cabo sobre algunas piezas de primer orden como el sarcófago de los Apóstoles de Pueblanueva (Toledo), la cubierta de sarcófago de Jonás de Carranque (Toledo), la cubierta de sarcófago de *Ithacius* de la Catedral de Oviedo y los relieves del Palacio de Revillagigedo de Gijón. Los análisis llevados a cabo (petrografía (microscopía óptica de luz transmitida -MO-), catodoluminiscencia -CL- y Espectrometría de Masas de Relaciones Isotópicas -IRMS-), demuestran que fueron elaboradas en mármol de Estremoz.

Palabras clave: Arqueometría, Sarcófagos Tardoantiguos, Hispania

ABSTRACT:

This paper presents the results of the petrographic and cathodoluminescence analyses carried out in the ICAC (Tarragona) on different Spanish examples: the Apostles sarcophagus of Pueblanueva and the Jonah sarcophagus from Carranque (province of Toledo), the Ithacius sarcophagus at the Oviedo Cathedral and the Gijón reliefs from the Revillagigedo Palace. The analyses carried out (petrography (optical transmitted light microscopy -OM-), cathodoluminescence -CL- and Mass Spectrometry Isotopic Relations -IRMS-), demonstrate that they were made in Estremoz marble.

Key words: Archaeometry, Late Antique Sarcophagi, Hispania

* Una primera versión preliminar de este trabajo fue presentada en ASMOSIA X (Roma, 2012) (Vidal & García-Entero, 2015). Sumamos ahora los resultados de los análisis de Espectrometría de Masas de Relaciones Isotópicas (IRMS) entonces ausentes.

1. ANTECEDENTES

Los estudios dedicados a la escultura hispánica de la Antigüedad Tardía cuentan con una larga y prolífica tradición historiográfica, principalmente basada en aspectos iconográficos, estilísticos y formales. No obstante, la investigación detallada sobre los materiales lapídeos empleados en su elaboración ha sido más escasa¹. Una de las primeras iniciativas en este sentido –focalizada exclusivamente en piezas importadas a Hispania desde los talleres romanos–, fue llevada a cabo en 1970 por M. Sotomayor. Las muestras de mármol entonces tomadas a diversos sarcófagos fueron enviadas a Roma, al *Comitato per lo Studio del Marmo e della Pietra nell'Antichità*, donde el prof. Ward-Perkins realizó análisis macroscópicos, llevando a cabo una primera aproximación sobre los tipos de mármol de dichas piezas: Luni-Carrara, Afrodísias y Saint-Béat². Hemos de esperar a los años 90 del siglo pasado para contar con análisis petrográficos de carácter verdaderamente científico. Por su carácter precoz y la importancia de resultados obtenidos, destacan los análisis publicados en 1990 por I. Rodà sobre un grupo de sarcófagos cristianos de la “Necrópolis del Francolí” de *Tarraco*, proporcionando la evidencia de que este grupo de piezas fue realizado en *Kadel*

1 Sotomayor, 1973, recopilando los principales estudios anteriores sobre la materia. En su trabajo, M. Sotomayor remarca la importancia de los análisis de los mármoles para el estudio de los sarcófagos romano-cristianos, pero también la dificultad de realizar dicho esfuerzo, en aquel momento, para la totalidad de los casos (Sotomayor, 1973: 13-19; *Id.*, 1975: 230-231).

2 Sotomayor, 1973: 13-19; *Id.*, 1975: 230-231. El mármol de Luni-Carrara fue propuesto para las piezas catalogadas como Córdoba 2.1, Córdoba 3.2, Córdoba 3.3, Cádiz y Barcelona 3.2; mármol de Afrodísias para Badalona, Toledo 3.1 y Barcelona 3.3; mármol de Saint-Béat para Los Palacios y Barcelona 3. M. Sotomayor argumenta la dificultad de aceptar los resultados de algunos análisis, llevados a cabo exclusivamente mediante métodos macroscópicos, especialmente en los casos de mármol de Saint-Béat. Podemos aplicar esta misma conclusión a los análisis publicados algunos años más tarde por E. Conde Gueri (1997: 644) sobre un fragmento de sarcófago hallado en La Almagra (Murcia). En este caso los análisis sugirieron el uso de mármol hispánico de Macael (Almería), sin embargo las características técnicas y escultóricas de las piezas apuntan claramente hacia un origen romano de la pieza, siendo su mármol probablemente Proconesio.

–una caliza del Golfo de Cartago– y no en la piedra “de Santa Tecla” de *Tarraco*, como se había supuesto previamente³. En la misma década fue también publicado otro importante estudio sobre tres sarcófagos cristianos de la provincia de Zaragoza, concluyendo que el material empleado no se trataba de alabastro local, como se había afirmado⁴, sino de mármoles de origen no peninsular: Proconesio, Paros y Luni-Carrara⁵. Ello permitió confirmar la manufactura romana de las tres piezas, tal y como diversos estudiosos habían defendido⁶. Algunos años más tarde, I. Rodà publica otro estudio sobre los materiales de los sarcófagos cristianos de *Barcino*, en el que demuestra el origen proconesio del mármol del sarcófago hallado en la “Fonda del sable” (Barcelona), en lugar del origen en Saint-Béat propuesto algunas décadas antes mediante análisis macroscópico⁷. Para concluir este breve y no exhaustivo recorrido, debemos mencionar los análisis llevados a cabo sobre algunos sarcófagos tardoantiguos de *Hispania* hallados en recientes campañas de excavación. Este es el caso, entre otros, de algunos de los fragmentos de

3 Rodà, 1990 y 1998: 158-161. Los resultados arrojaron luz sobre la estrecha relación existente entre el grupo de piezas de *Tarraco* y algunos sarcófagos hallados en Túnez realizadas por los talleres de Cartago (Christern-Briesenick, 2003: 288-293, n. 627-631, 633-636, 640-641, con bibliografía). Nuevos fragmentos de sarcófago de este mismo grupo, obradas igualmente en *Kadel*, han sido hallados más recientemente en el conjunto de las Iglesias de Sant Pere en *Egara* (actual Terrassa, Barcelona) (Clavería, Moro & Rodà, 2008: 138-140). Para los sarcófagos romanos de *Tarraco* realizados en las calizas locales de Santa Tecla y Llisós, ver Clavería, 1996; para la explotación y uso en época romana de las calizas de Santa Tecla ver Álvarez *et alii*, 2009.

4 Uranga, 1927; Schlunk, 1947: 316; Bovini, 1954: 56, 229, 233.

5 Mármol proconesio para el sarcófago de la *Receptio Animae*, Paros para el de “Santa Engracia” o sarcófago de la trilogía petrina, y Luni-Carrara para la pieza de Castiliscar. Lapuente *et alii*, 1994; Mostalac, 1994: 30-31, 54-55, 70.

6 Sotomayor, 1975: 159-169, 181-187, 189-195.

7 Tras la inicial observación macroscópica de la muestra de este sarcófago, el Prof. Ward-Perkins propuso que era mármol de Saint-Béat. Los resultados de los análisis petrográficos (microscopía de luz transmitida) llevados a cabo en el LEMLA por I. Rodà (2002: 185-186) confirmaron, tal y como previamente había sugerido Sotomayor por métodos iconográficos y estilísticos (Sotomayor, 1973: 51-53; *Id.*, 1975: 79-82), la manufactura romana de la pieza, en lugar de un pretendido origen sud-gálico.

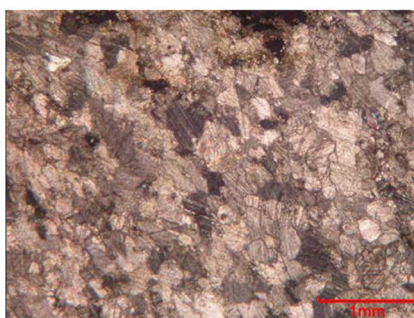
FIGURA 1



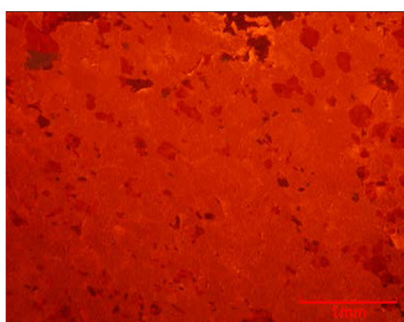
A



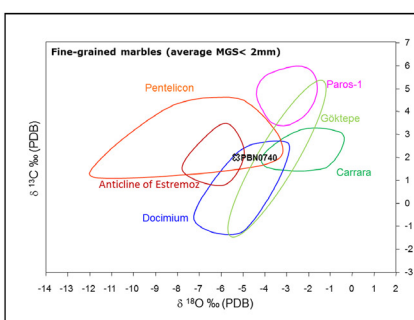
B



C



D



E

Figura 1- A: Sarcófago de Pueblanueva. B: Muestra. C: Lámina delgada. D: Catodoluminiscencia. E: Valores isotópicos de los principales mármoles blancos de grano fino (media MGS <2mm) (según Gorgoni *et alii*, 2002, Lapuente *et alii*, 2000, Attanasio *et alii*, 2015) con indicación de la localización de la muestra.

sarcófago hallados en Carranque (Toledo), cuyos análisis petrográficos señalan el uso de mármoles de Paros, Proconesio y Estremoz, permitiendo concluir la existencia en el mismo enclave de sarcófagos tardoantiguos tanto importados (de Roma) como obrados por talleres hispanos⁸.

8 Vidal, 2005: 247-273 nota 20; Fernández Ochoa *et alii*, 2011; García Entero & Vidal, 2012. Sobre los análisis, Álvarez, A., Gutiérrez, A., & Pitarch, A. (2006), *Informe del análisis de microscopía de polarización de 5 muestras procedentes del yacimiento arqueológico de Carranque (Toledo)*, ICAC, Tarragona (muestras CRQ-313 to CRQ-316); Rodà, I., Álvarez, A. & Domènech, A. (2010), *Informe del análisis de un conjunto de muestras de marmora procedentes de Carranque (Toledo)*, ICAC, Tarragona (muestras CRQ-632 a CRQ-638).

2. NUEVOS ANÁLISIS DE LA ESCULTURA HISPÁNICA TARDOANTIGUA

2. 1- Sarcófago de los apóstoles, Pueblanueva (Toledo)

Descubierto *in situ* hacia 1871 en la cripta de un mausoleo tardorromano, en 1881 el sarcófago fue adquirido por el Gobierno Español y enviado al Museo Arqueológico Nacional, donde se conserva en la actualidad. Datado entre finales del siglo IV e inicios del V d.C., se trata de una caja de sarcófago de mármol, decorada con una escena de *Traditio Legis* mostrando a Cristo en una *cathedra* flanqueado por los doce apóstoles de pie, conservándose

algunas de sus inscripciones identificativas⁹. Por primera vez, en mayo de 2011 se permitió la toma de muestras del sarcófago con el fin de ser analizadas. Hasta dicho momento, por vía de análisis macroscópicos, se había sugerido que el mármol empleado procedía de las canteras de Estremoz (Portugal), debido a su textura, grano medio, y su coloración blanca-rosácea¹⁰. Presentamos ahora los resultados de los análisis llevados a cabo: petrografía (microscopía óptica de luz transmitida -MO-), catodoluminiscencia -CL- y Espectrometría de Masas de Relaciones Isotópicas -IRMS-¹¹.

Caracterización arqueométrica: Los primeros análisis realizados en junio de 2012 en el Institut Català d'Arqueologia Clàssica (en adelante ICAC) consistieron en análisis petrográficos (microscopía óptica de luz polarizada) y catodoluminiscencia¹². La muestra de mármol analizada es de color blanco, buena cristalización y cierta translucidez. Presenta grano medio/fino, con un máximo grosor del grano de 1,8 mm., siendo 0,6 mm. la medida media más común de los cristales. Éstos presentan cierta orientación (especialmente los más grandes) con pequeños cristales redondos de cuarzo entre los contactos, y pequeños cristales subidiomorfos de mica blanca y dolomita. La luminiscencia es homogénea, de intensidad media/alta. Posteriormente, en julio de 2015, se realizaron los análisis de espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS) de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$)¹³.

9 Schlunk, 1966; Vidal, 2005:52-58, B8, con la bibliografía anterior; *Id.*, 2008: 273-278.

10 Schlunk, 1966, 223-224; Vidal, 2005: 52-58, B8; *Id.*, 2008: 275 y nota 67.

11 El resumen de los resultados de los análisis del sarcófago de Pueblanueva ha sido también incluido en una publicación sobre el sarcófago y otros fragmentos de la misma procedencia, que verá próximamente la luz, Vidal, 2016 (e.p.)

12 Rodà *et alii* (2012), *Análisis de una muestra de mármol del sarcófago de las Vegas de Pueblanueva (Toledo)*, ICAC, Tarragona (muestra PBN-740).

13 Álvarez, A., De Mesa, A. & Royo, H. (2015), *Informe de los análisis de isótopos estables de un conjunto de sarcófagos de Hispania*, ICAC, Tarragona (muestra PBN-

El mármol presenta un valor isotópico positivo de 2,02‰ en $\delta^{13}\text{C}$ y un valor negativo de -5,36‰ en $\delta^{18}\text{O}$, valores a priori compatibles con las señales isotópicas del mármol de las canteras de Estremoz (Portugal), Pentélico (Grecia) y Docimio (Afyon, Turquía). A pesar de este hecho, sus características petrográficas y su luminiscencia coinciden únicamente con las propias del mármol de Estremoz. Por todo ello, podemos concluir que las características petrográficas concuerdan con las de los mármoles del anticlinal de Estremoz, pudiendo descartar su origen en otras canteras del mismo afloramiento marmóreo como las de Almadén de la Plata¹⁴.

2.2- Cubierta de sarcófago con escenas de Jonás, Carranque (Toledo) (fig. 2):

El yacimiento romano-medieval de Carranque (Toledo) se ubica en el *territorium* de la ciudad de *Toletum*. Las campañas de excavación realizadas en las últimas décadas han proporcionado diversos fragmentos de sarcófagos pertenecientes tanto a piezas importadas de talleres romanos como obradas por talleres hispanos. El llamado "taller local", hispánico, produjo algunas de las piezas más destacadas como la presente cubierta de sarcófago decorada con escenas del ciclo de Jonás. Hallada en 2009, en la actualidad expuesta en el Museo de los Concilios y de la cultura Visigoda de Toledo, la pieza se fecha en las últimas décadas del siglo IV d.C.¹⁵.

Caracterización arqueométrica: Los primeros análisis realizados en octubre de 2009 en el ICAC consistieron en análisis petrográficos (microscopía de luz polarizada) y catodoluminiscencia¹⁶.

0740); estos análisis se realizaron en Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria del CNR (Roma).

14 En este caso, queremos agradecer los valiosos comentarios al respecto de P. Lapuente.

15 Fernández Ochoa *et alii*, 2011.

16 Rodà, I., Álvarez, A. & Domènech, A. (2009), *Informe de una muestra de mármol procedente de un sarcófago de Carranque (Toledo)*, ICAC, Tarragona (muestra CRQ-596).

FIGURA 2

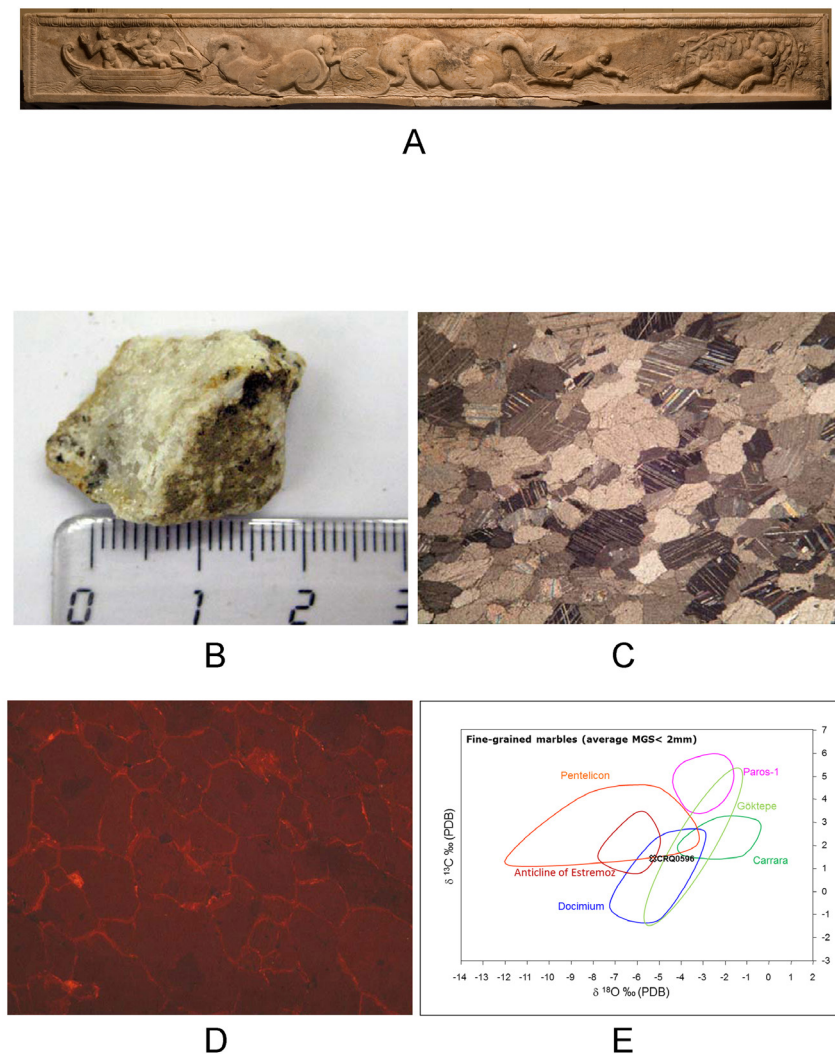


Figura 2- A: Cubierta de Sarcófago de Carranque (Toledo). B: Muestra. C: Lámina delgada. D: catodoluminiscencia. E: valores isotópicos de los principales mármoles blancos de grano fino (media MGS <2mm) (según Gorgoni *et alii*, 2002, Lapuente *et alii*, 2000, Attanasio *et alii*, 2015) con indicación de la localización de la muestra.

La muestra de mármol analizada corresponde a un mármol blanco de grano grueso, compuesto por agregados de calcita monofásicos. Los cristales de calcita se presentan con bordes lineales o redondeados, ocasionalmente suturados. La textura es granoblástica, sin orientación preferente del grano, conteniendo algunos pocos cristales de mica blanca y cuarzo. La muestra presenta luminiscencia media, con sombras parciales de relictos sin luminiscencia y mayor luminiscencia en las partes recrystalizadas. Como en el caso anterior, en julio de 2015, se realizaron análisis de espectrometría de

masas de relaciones isotópicas (IRMS) de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$)¹⁷ en esta muestra. Los resultados dan un valor isotópico positivo de 1,45‰ en $\delta^{13}\text{C}$ y un valor negativo de -5,34‰ en $\delta^{18}\text{O}$, valores compatibles con las señales isotópicas de los mármoles de las canteras de Estremoz (Portugal) y Dokimeion (Afyon, Turquía). Sin embargo, al tener en cuenta sus rasgos petrográficos y catodoluminiscientes,

¹⁷ Álvarez, A., De Mesa, A. & Royo, H. (2015), *Informe de los análisis de isótopos estables de un conjunto de sarcófagos de Hispania*, ICAC, Tarragona (muestra CRQ-0596); estos análisis se realizaron en Instituto di Geologia Ambientale e Geingegneria del CNR (Roma).

esta segunda opción queda descartada y podemos concluir que el mármol es de origen hispánico, con total certeza procedente de las canteras de Estremoz.

2.3- Cubierta de sarcófago de Ithacius, Catedral de Oviedo (fig. 3):

La existencia de la cubierta de sarcófago de *Ithacius* se documenta en la Catedral de Oviedo desde el siglo XVI¹⁸. Datado en el siglo V d.C., su decoración consiste en un doble rolo de acanto en cada una de las vertientes, con el listón superior ocupado por una inscripción latina en dos líneas. En el costado derecho, aparece un crismón sobre una columna flanqueado por dos parejas de palomas a ambos lados de un *kantharus*. Es de especial importancia el hecho de que la propia inscripción se encargue de subrayar la importancia del material de la pieza, gracias a la sentencia "*praetioso marmore*"¹⁹. Si bien se ha indicado que podría tratarse de una pieza obrada en los talleres de Aquitania²⁰, entre las piezas conocidas pertenecientes a este grupo aquitano, no existe ningún paralelo estilístico ni iconográfico verdaderamente cercano a la pieza de *Ithacius*²¹. La muestra de mármol de la cubierta de sarcófago fue tomada en abril de 2012²².

Caracterización arqueométrica: Realizados en octubre de 2012 en el ICAC, consistieron en análisis petrográficos (microscopía de luz polarizada) y catodoluminiscencia²³. El mármol de esta cubierta de sarcófago

es de color blanco a blanco-rosáceo, con buena cristalización y cierta translucidez. Presenta textura isotópica granoblástica con textura isotrópica de mosaico de cristales inequigranulares y grano fino, con una dimensión máxima del grano de 1,3 mm., siendo la dimensión media de 0,9 mm. Los cristales son subidiomorfos sin deformación intracristalina, con diferente morfología de contacto, mayoritariamente redondeada y convexo-cóncava, ocasionalmente suturada. Presenta también pequeños cristales subredondeados de cuarzo y pequeños cristales de calcita alrededor suyo o mezclados. La luminiscencia es homogénea, de intensidad media. Los cristales de cuarzo no presentan luminiscencia. Los análisis de espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS) de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) se llevaron a cabo posteriormente, en julio de 2015²⁴. Presenta un valor isotópico positivo de 3,02‰ en $\delta^{13}\text{C}$ y un valor negativo de -5,25‰ en $\delta^{18}\text{O}$. En este caso, los valores coinciden con las señales isotópicas del mármol de las canteras de Estremoz (Portugal) y Pentélico (Grecia). De nuevo, la valoración conjunta de éstos valores con el resultado de los análisis petrográficos y de isótopos concluyen que las características de la muestra de mármol son iguales a las del mármol del anticlinal de Estremoz, pudiéndose incluso confirmar que procede de las canteras siutadas cerca del mismo pueblo de Estremoz.

18 Vidal, 2005: 87-92, B25, recogiendo la bibliografía precedente.

19 La inscripción dice «INCLVSIT TENERVM PRAETIOSO MARMORE CORPVS / AETERNAM IN SEDEM NOMINIS ITHACI».

20 Palol, 1967: 317-319, comparando la pieza con ejemplares de Magelon, Toulouse y Burdeos. Algunas décadas más tarde también Koch, 2000: 533.

21 Briesenick, 1962; Christern-Briesenick, 1993 y 2003, con la principal bibliografía anterior.

22 Debemos destacar la inestimable colaboración y apoyo proporcionado por el capítulo de la Catedral de Oviedo y muy especialmente Ms. Agustín Hevia, quien amablemente accedió a conceder el permiso. Deseamos igualmente agradecer la mediación realizada por A. Franco, gracias a quien pudimos ponernos en contacto con Ms. Hevia.

23 Rodà, I., Álvarez, A., Gutiérrez, A. & Royo, H. (2012),

Informe del análisis de dos muestras de mármol del sarcófago de Itacio (Oviedo), ICAC, Tarragona (muestra OVI-0812).

24 Álvarez, A., De Mesa, A. & Royo, H. (2015), *Informe de los análisis de isótopos estables de un conjunto de sarcófagos de Hispania*, ICAC, Tarragona (muestra OVI-0812); estos análisis se realizaron en Istituto di Geologia Ambientale e Geingegneria del CNR (Roma).

FIGURA 3

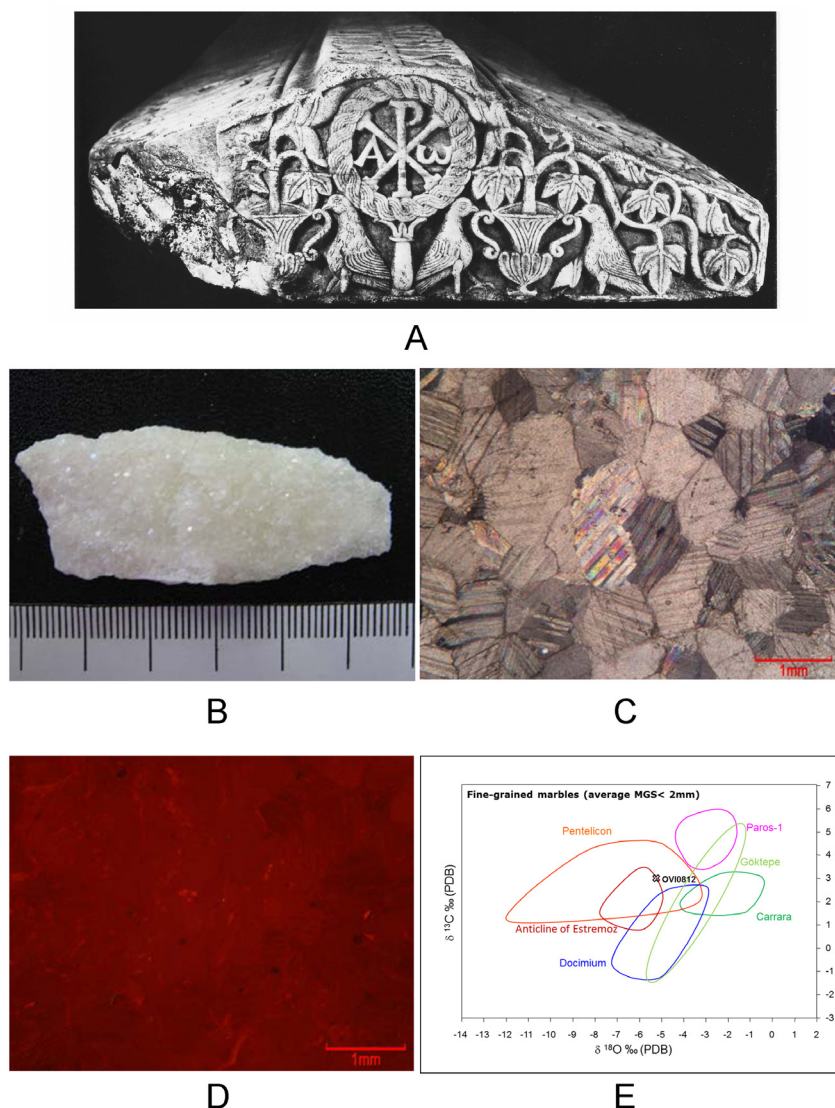


Figura 3: A: Cubierta de Sarcófago de Ithacius (Oviedo). B: Muestra. C: Lámina delgada. D: Catodoluminiscencia. E: Valores isotópicos de los principales mármoles blancos de grano fino (media MGS < 2mm) (según Gorgoni *et alii*, 2002, Lapuente *et alii*, 2000, Attanasio *et alii*, 2015) con indicación de la localización de la muestra.

2.4- Relieves del Palacio de Revillagigedo, Gijón (Asturias) (fig. 4).

A mediados de los años 80 del siglo pasado, durante las excavaciones del palacio de Revillagigedo, situado en el centro de Gijón, fueron localizados dos fragmentos de una misma placa de mármol decorada en relieve (tal vez pertenecientes a un frente de sarcófago), datadas en el siglo V d.C., en la actualidad conservadas en el Museo Arqueológico de Asturias. La estrecha relación de su decoración con la que presenta la cubierta de sarcófago de Ithacius permite considerar la posibilidad de la existencia de un taller local de escultura, activo

durante los siglos IV y V d.C.²⁵. En este caso, las muestras de mármol de los dos relieves de Gijón se tomaron en 2011.

Caracterización arqueométrica: Realizados en agosto de 2011 en el ICAC sobre dos muestras de mármol, consistieron en análisis petrográficos (microscopía de luz polarizada) y catodoluminiscencia²⁶. La primera muestra de mármol (GJN-0731) es de color blanco, con un nivel

25 Fernández Ochoa *et alii*, 1986, Vidal, 2005: 87-91, B25 y 2007: 225-230, con la bibliografía anterior.

26 Rodà, I., Álvarez, A., Gutiérrez, A. & Domènech, A. (2011), Informe del análisis de dos muestras de mármol procedentes del Palacio de Revillagigedo (Gijón), ICAC, Tarragona (muestras GJN-0731 y GJN-0732).

FIGURA 4

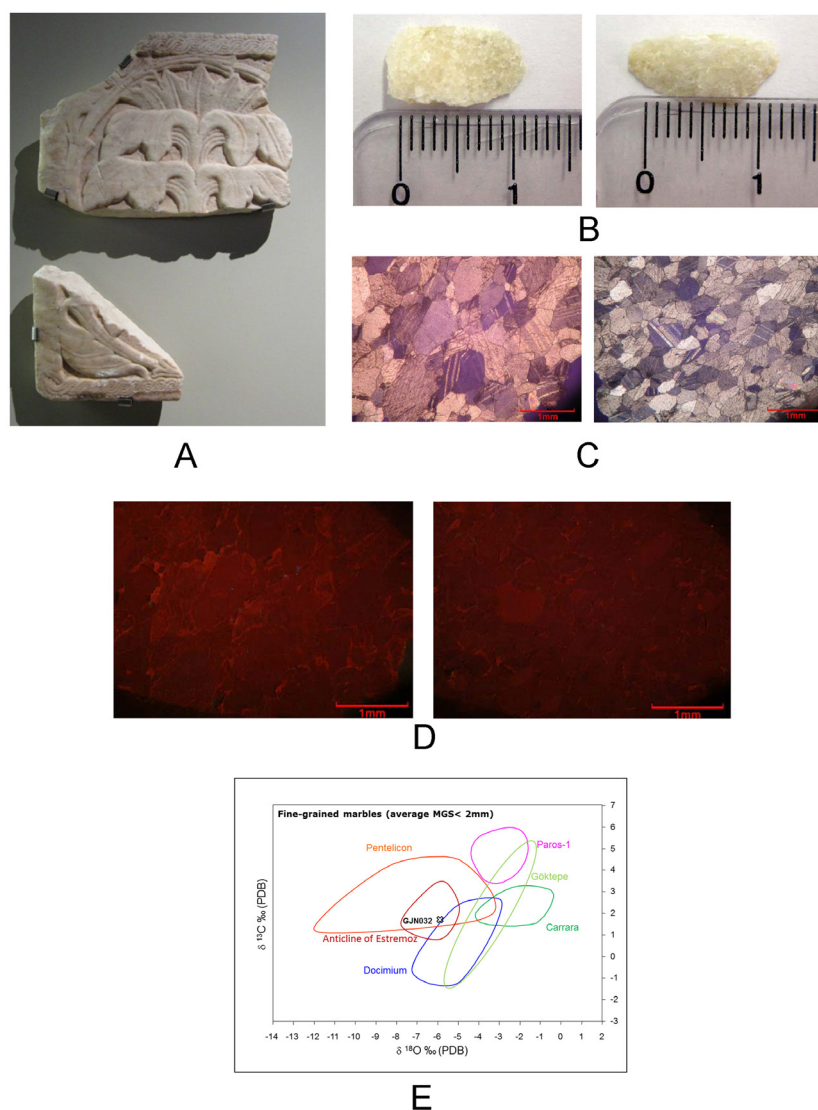


Figura 4: A: Fragmentos del Palacio de Revillagigedo (Gijón). B: Muestras (GJN-0731 izda. y GJN-0732 dcha.). C: Láminas delgadas (GJN-0731 izda. y GJN-0732 dcha.). D: Catodoluminiscencias (GJN-0731 izda. y GJN-0732 dcha.). E: Valores isotópicos de los principales mármoles blancos de grano fino (media MGS <2mm) (según Gorgoni *et alii*, 2002, Lapuente *et alii*, 2000, Attanasio *et alii*, 2015) con indicación de la localización de la muestra (GJN-0732).

de cristalización alto. Presenta un grano medio, con una dimensión del grano de 1,5 a 2 mm. Textura isotrópica poligonal granoblástica. La luminiscencia es baja. La segunda muestra de mármol (GJN-0732) es también de color blanco, con un nivel de cristalización alto. Presenta grano fino-medio, con una dimensión del grano de 1,2 mm. Textura isotrópica poligonal granoblástica. La luminiscencia es muy baja. Los análisis concluyen que la primera muestra (GJN-0731) corresponde a un mármol de origen hispánico, y que sus características son equivalentes a las de los mármoles de las canteras de Estremoz. La segunda muestra (GJN-

0732), de grano algo más fino, presenta características equivalentes a las del mármol del anticlinal de Estremoz, pero de un tipo en particular, el de Borba, que en ocasiones puede ser confundido con mármol de Luni-Carrara. En este caso concreto, el análisis de espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS) de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) –en julio de 2015– se realizó a una sola de las muestras de Gijón (GJN-0732)²⁷, puesto

27 Álvarez, A., De Mesa, A. & Royo, H. (2015), *Informe de los análisis de isótopos estables de un conjunto de sarcófagos de Hispania*, ICAC, Tarragona (muestra GJN-0732); estos análisis se realizaron en Instituto di Geologia Ambientale e Geingegneria del CNR (Roma).

que ambas corresponden a fragmentos de una misma pieza. El resultado es un valor isotópico positivo de 1,72‰ en $\delta^{13}\text{C}$ y un valor negativo de -5,89‰ en $\delta^{18}\text{O}$, valores compatibles, como en el caso anterior, con las señales isotópicas de las canteras de Estremoz y Pentélico. Siendo el mármol de la muestra GJN-0732 procedente sin duda de Estremoz (es plenamente descartable su procedencia griega), al tratarse de fragmentos de una misma pieza, podemos concluir que ambas muestras pertenecen a la misma cantera, que podemos situar en el Anticlinal de Estremoz.

3. CONCLUSIONES:

Como hemos observado, los ejemplos analizados demuestran el uso común del mármol de Estremoz en la escultura hispánica de finales del siglo IV y del siglo V d.C. A partir de la información disponible, el uso del mármol de Estremoz por los talleres locales de escultura de la época señalada, nos proporciona un importante vínculo entre las actividades y uso de dicho mármol propias del periodo romano altoimperial²⁸, con las que han podido ser constatadas varios siglos más tarde, en época visigoda, a lo largo de los siglos VI y VII, principalmente centradas en las diversas tipologías de escultura litúrgica desarrolladas por los talleres de *Emerita*²⁹. Posteriores análisis nos ayudarán a completar el tan parcial panorama que poseemos aún en la actualidad, permitiéndonos alcanzar conclusiones más sólidas sobre el uso de los mármoles de Estremoz por los talleres escultóricos de la *Hispania* tardoantigua, así como el porcentaje real del uso de este *praetiosus marmor*, comparado con el uso de otros mármoles, tanto hispánicos como importados.

28 Lapuente, 1995; Lapuente & Turi, 1995; Lapuente, Lazzarini, Turi & Nogales, 1999; Lapuente, Turi & Blanc, 2000; Lapuente & Blanc, 2002; Nogales, Gonçalves & Lapuente, 2009; Mañas & Fusco, 2009; Mañas, 2012.

29 Cruz Villalón, 1982 y 1985. Los resultados de los análisis de los mármoles publicados por Cruz Villalón en 1982 demostraron el uso del mármol de Estremoz en la escultura emeritense de los VI y VII.

BIBLIOGRAFÍA:

- Álvarez A., García-Entero, V., Gutiérrez García-M., A & Rodà, I. 2009. *El marmor de Tarraco. Explotació, utilització i comercialització de la pedra de Santa Tecla en època romana*. Tarragona.
- Bovini, G. 1954. *I Sarcofagi paleocristiani della Spagna*. Roma.
- Briesenick, B. 1962. "Typologie und Chronologie der Südwest-gallischen Sarkophage", *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz*. 9, 76-182.
- Christern-Briesenick B. 1993. "Der Bestand an sudwestgallischen Sarkophage seit 1962". *Antiquité Tardive*. I, 49-66.
- Christern-Briesenick B. 2003. *Frankreich, Algerien und Tunesien. Repertorium der christlich-antiken Sarkophage*. III. Mainz am Rhein.
- Claveria, M. 1996. "Nuevos datos en torno a la producción de sarcófagos en Tarragona". *Actas II Reunión sobre escultura romana en Hispania*. Tarragona, 193-210.
- Claveria M. 2001. *Los sarcófagos romanos de Cataluña. Corpus Signorum Imperii Romani - España*. Murcia.
- Claveria M., Moro A. & Rodà I. 2008. "Sarcófagos hallados en las recientes excavaciones de Sant Pere de Terrassa (Egara, Barcelona)". En *Le due patrie acquisite. Studi di archeologia dedicati a Walter Trillmich*. Roma, 129-147.
- Conde Guerri E. 1997. "Fragmento del sarcófago paleocristiano, con iconografía petrina, encontrado en La Almagra". *Antigüedad y Cristianismo*. XIV, 643-657.
- Cruz Villalón M. 1982. "Los materiales de la escultura visigoda de Mérida". *Norba*. III, 7-11.
- Cruz Villalón M. 1985. *Mérida visigoda. La escultura arquitectónica y litúrgica*. Badajoz.
- Fernández Ochoa C., Encinas Martínez M. & García Carrillo A. 1986. "Excavaciones en el palacio de Revillagigedo (Gijón)". *Excavaciones arqueológicas en Asturias 1983-86*, 173-179.
- Fernández Ochoa C., Bendala M., García-Entero V. & Vidal S. 2011. "Cubierta de sarcófago con el ciclo de Jonás hallada en Carranque (Toledo)". *Archivo Español de Arqueología*. 84, 231-242.
- García-Entero V. & Vidal S. 2012. "El uso del marmor en el yacimiento de Carranque (Toledo)". En V. García-Entero (ed.), *El marmor en Hispania. Explotación, uso y difusión en época romana*. Madrid, 133-152.
- Gorgoni C., Lazzarini L., Pallante P. & Turi B. 2002. "An updated and detailed mineropetrographic and C-O stable isotopic reference database for the main Mediterranean marbles used in Antiquity". En J.J. Herrmann Jr., N. Herz & R. Newman (eds.), *Interdisciplinary Studies on Ancient Stone*. London, 115-131.
- Koch, G. 2000. *Frühchristliche Sarkophage*. München.
- Lapuente, P. 1995. "Mineralogical, petrographical

- and geochemical characterization of White marbles from Hispania". *ASMOSIA* 3, 151-160.
- Lapuente, P. 1999. "Problemas petrográficos en la identificación de mármoles clásicos. Diferenciación de Carrara y Borba". *Caesaraugusta*. 73, 279-288.
- Lapuente P. & Blanc Ph. 2002. "Marbles from Hispania: scientific approach based on Cathodoluminescence". En J. J. Herrmann, N. Herz & R. Newman (eds.), *Interdisciplinary studies on ancient stones*. London, 143-151.
- Lapuente, P., Turi, B., Lazzarini, L. & Mostalac, A. 1996. "Provenance determination of marbles of three Paleochristian Sarcophagi from Aragon (Spain)". En G. Summers (ed.), *29th International Symposium on Archaeometry*. Ankara, 127-132.
- Lapuente, P., Lazzarini, L., Turi, B. & Nogales T. 1999. "Provenance investigation of the white marble sculptures from Augusta Emerita, Hispania". En M. Schvoerer (ed.), *Archéomatériaux. Marbles et autres roches*. Bordeaux, 111-116.
- Lapuente, P., Nogales, T., Royo, H. & Brill, M. 2014. "White marble sculptures from the National Museum of Roman Art (Mérida, Spain): sources of local and imported marbles". *European Journal of Mineralogy*. 26 (2), 333-354.
- Lapuente, P. & Turi B. 1995. "Marbles from Portugal: Petrographic and isotopic characterization". En *Science and Technology for Cultural Heritage*. CNR 4 (II), 33-42.
- Lapuente, P., Turi, B. & Blanc, Ph. 2000. "Marbles from Roman Hispania: stable isotope and cathodoluminescence characterization". *Applied Geochemistry*. 15, 1469-1493.
- Mañas, I. 2012. "Marmora de las canteras de Estremoz, Alconera y Sintra. Su uso y difusión". En V. García-Entero (ed.), *El marmor en Hispania. Explotación, uso y difusión en época romana*. Madrid, 311-325.
- Mañas I. & Fusco A. 2009. "Canteras de Lusitania. Un análisis arqueológico". En T. Nogales, J. Beltrán (eds.), *Marmora Hispana: explotación y uso de los materiales pétreos en la Hispania Romana*. Roma, 483-522.
- McCrea J.M. 1950. "On the isotopic chemistry of carbonates and the palaeotemperature scale". *Journal Chemical Physics*. 18, 849-857.
- Mostalac, A. 1994. *Los sarcófagos romano-cristianos de la provincial de Zaragoza. Análisis iconográfico e iconológico*. Zaragoza.
- Nogales, T., Gonçalves L. J. & Lapuente P. 2009. "Materiales lapídeos, mármoles y talleres en Lusitania". En T. Nogales, J. Beltrán (eds.), *Marmora Hispana: explotación y uso de los materiales pétreos en la Hispania Romana*. Roma, 406-465.
- Palol, P. 1967. *Arqueología Cristiana de la España Romana. Siglos IV-VI*. Madrid-Valladolid.
- Rodà, I. 1990. I Sarcofagi della Bottega di Cartagine a Tarraco. *L'Africa Romana*. vol. II, 727-736.
- Rodà, I. 1998. "Sarcófagos cristianos en Tarragona". *Akten des Symposiums 125 Jahre Sarkophag-Corpus (Marburg, 1995)*. Mainz am Rhein, 150-161.
- Rodà I. 2002. "Los sarcófagos cristianos de Barcino y su material". En G. Koch (ed.), *Akten des Symposiums Frühchristliche Sarkophage*. Mainz am Rhein, 179-186.
- Schlunk, H. 1947. "El sarcófago de Castiliscar y los sarcófagos paleocristianos de la primera mitad del siglo IV". *Príncipe de Viana*. XXVI, 305-353.
- Schlunk, H. 1966. "Der Sarkophag von Puebla Nueva (Prov. Toledo)". *Madrid-Mitteilungen*. 7, 210-231.
- Sotomayor, M. 1973. *Datos históricos sobre los sarcófagos romano-cristianos de España*. Granada.
- Sotomayor, M. 1975. *Sarcófagos romano-cristianos de España. Estudio iconográfico*. Granada.
- Uranga, J. E. 1927. "Un sarcófago romano-cristiano en Castiliscar". *Boletín de la Comisión de Monumentos de Navarra*. I, 286-289.
- Vidal, S. 2005. *La Escultura figurada hispánica de la Antigüedad Tardía (siglos IV-VII)*. *Corpus Signorum Imperii Romani – España*. Murcia.
- Vidal, S. 2007. "Nuevos datos para el estudio de la producción de sarcófagos del noroeste de la Península Ibérica entre los siglos IV-VI: el sarcófago de Portosín (A Coruña) y los relieves de Gijón (Asturias)". *Symposium des Sarkophag-Corpus (Marburg 2001)*. Mainz am Rhein, 215-231.
- Vidal, S. 2008. "La escultura funeraria tardorromana de la provincia de Toledo: nuevas aportaciones para su estudio". *V Reunión de Escultura Romana en Hispania*. Murcia, 247-281.
- Vidal, S. 2016. "Análisis petrográficos del Sarcófago de Pueblanueva (Toledo) y estudio de cinco fragmentos de Pueblanueva en las colecciones del M.A.N." *Boletín del Museo Arqueológico Nacional*. 34 (en prensa).
- Vidal, S. & García-Entero V. 2015. "The use of Estremoz marble in Late Antique Sculpture of Hispania: new data from the petrographic and cathodoluminescence analyses". *ASMOSIA 10 (Roma, 2012)*. Roma, 413-420.

