

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

19



ACTAS DO IX CONGRESSO IBÉRICO DE ARQUEOMETRIA
(LISBOA, 2011)

2012
OEIRAS

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

ACTAS DO IX CONGRESSO IBÉRICO DE ARQUEOMETRIA
(Lisboa, 2011)



Editores Científicos: M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO / INSTITUTO TECNOLÓGICO E NUCLEAR
SOCIEDAD DE ARQUEOMETRÍA APLICADA AL PATRIMONIO CULTURAL
CÂMARA MUNICIPAL DE OEIRAS

2012

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012 ISSN: 0872-6086

EDITORES CIENTÍFICOS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso
DESENHO E FOTOGRAFIA – Autores ou fontes assinaladas
CORRESPONDÊNCIA – Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras
Fábrica da Pólvora de Barcarena
Estrada das Fontainhas
2745-615 BARCARENA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos Autores.

*Aceita-se permuta
On prie l'échange
Exchange wanted
Tauschverkehr erwünscht*

ORIENTAÇÃO GRÁFICA E

REVISÃO DE PROVAS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

PAGINAÇÃO – M. Fernandes

IMPRESSÃO E ACABAMENTO – Gráficas Amares, Lda. - Amares - Tel. 253 992 735

DEPÓSITO LEGAL: 97312/96

ÍNDICE GERAL

APRESENTAÇÃO.....	9
-------------------	---

I. ANÁLISES DE MATERIAIS

ANA ABRUNHOSA & DULCINEIA B. PINTO O contributo das análises metalográficas na caracterização cultural e estilística de adornos metálicos da Idade do Ferro. O caso do Crasto de Palheiros – Murça/Norte de Portugal	13
C. E. BOTTAINI, C. GIARDINO & G. PATERNOSTER Estudo de um conjunto de machados metálicos do Norte de Portugal.....	19
JOÃO LUÍS CARDOSO, S. DOMÍNGUEZ-BELLA & J. MARTÍNEZ LÓPEZ Ocorrência de contas de fluorite no Neolítico Final e no Calcolítico da Estremadura (Portugal).....	35
JOSÉ MANUEL COMPAÑA PRIETO, LAURA LEÓN REINA, CRISTINA CAPEL FERRÓN, SUSANA ESTHER JORGE VILLAR, VICTOR HERNÁNDEZ JOLÍN & MIGUEL ÁNGEL GARCÍA ARANDA Archaeometric study of Iberian pottery from “El Castillejo” (Alameda, Malaga, Spain)	43
FABIÁN CUESTA GÓMEZ, ÓSCAR GARCÍA VUELTA, MARC GENER, IGNACIO MONTERO RUÍZ, MERCEDES MURILLO-BARROSO, ALICIA PEREA & MARTINA RENZI Técnicas de dorado en Época Prerromana: nuevos casos de estudio en el interior peninsular.....	51
M. I. DIAS, M. J. TRINDADE, C. FABIÃO, A. SABROSA J. BUGALHÃO, J. RAPOSO, A. GUERRA A. L. DUARTE & M. I. PRUDÊNCIO Arqueometria e o estudo das ânforas lusitanas: o caso do Núcleo Arqueológico da Rua dos Correeiros, (Lisboa) e de centros produtores do Tejo.....	57
ELIN FIGUEIREDO, FILIPA LOPES, MARIA DE FÁTIMA ARAÚJO, RUI JORGE CORDEIRO SILVA, JOÃO CARLOS SENNA-MARTINEZ & ELSA LUÍS Os primeiros bronzes do território Português: uma primeira abordagem arqueometalúrgica a um conjunto de machados tipo Bujões / Barcelos	71
MANUEL GARCÍA-HERAS, FERNANDO AGUA, JUAN F. CONDE, URSZULA KOBYLÍŃSKA & ZBIGNIEW KOBYLÍŃSKI Early Iron Age pottery production in Western Poland. An archaeometric perspective	79
P. C. GUTIÉRREZ, A. GARCÍA, E. CATALÁN, A. PARDO, R. CASTELLO & J. BARRIO Estudio analítico de un conjunto de vidrios procedentes del yacimiento de la Villa de El Saucedo utilizando las técnicas SEM-EDX y LIBS	89

NUNO INÁCIO, FRANCISCO NOCETE, JOSÉ M. NIETO, PEDRO LÓPEZ ALDANA, ANA PAJUELO, MOISÉS R. BAYONA & DANIEL ABRIL Cerámica común y campaniforme en Valencina de la Concepción (Sevilla): Indagando su procedencia a través del análisis arqueométrico	95
NUNO INÁCIO, FRANCISCO NOCETE, JOSÉ M. NIETO, REINALDO SÁEZ, MOISÉS R. BAYONA & DANIEL ABRIL Producción y procedencia de la cerámica del poblado de Cabezo Juré (Alosno, Huelva, España): análisis arqueométrico	105
IGNACIO MONTERO RUIZ, YOUSSEF BOKBOT, MERCEDES MURILLO-BARROSO & MARC GENER MORET Metalurgia pre-islámica en Marruecos: nuevos análisis y valoración comparativa con la metalurgia de la Península Ibérica	113
SONIA MURCIA-MASCARÓS, CLODOALDO ROLDÁN, FRANCESCA MONTAGNER, IGNASI DOMENCH VIVES & LIDIA FONT Análisis de piezas de vidrio procedentes de la excavación <i>Mercado del Borne</i> de Barcelona	119
CARLOS P. ODRIOZOLA, RUI MATALOTO, JESÚS MORENO-GARCÍA, RODRIGO VILLALOBOS-GARCÍA & JOSÉ MARÍA MARTÍNEZ-BLANES Producción y circulación de rocas verdes y sus productos en el SW peninsular: el caso de Anta Grande de Zambujeiro	125
CARLOS P. ODRIOZOLA, VÍCTOR HURTADO, ELISA GUERRA DOCE, ROSARIO CRUZ-AUÑÓN & GERMÁN DELIBES DE CASTRO Los rellenos de pasta blanca en cerámicas campaniformes y su utilización en la definición de límites sociales	143
TERESA PALOMAR, MANUEL GARCÍA-HERAS & M ^a ÁNGELES VILLEGA Deterioro y alteraciones de vidrios romanos en medio marino	155
F. PEREIRA, R. J. C. SILVA, A. M. M. SOARES & M. F. ARAÚJO Estudo arqueometalúrgico de artefactos provenientes do Castro de Vila Nova de São Pedro (Azambuja, Portugal)	163
LUIS PÉREZ RAMOS & FRANCISCO L. TORRES ABRIL Geología, litología e identificación de áreas fuente y caracterización de las materias primas líticas del yacimiento del Modo 3 de la desembocadura del río Guadalmesí (Tarifa, Cádiz)	173
FRANCISCO TORRES ABRIL, LUIS PÉREZ RAMOS, VICENTE CASTAÑEDA FERNÁNDEZ, YOLANDA COSTELA MUÑOZ & VERÓNICA SÁNCHEZ LOAIZA Geología, materias primas y áreas de captación del sitio con tecnología solutrense de la Fontanilla (Conil de la Frontera, Cádiz)	179
R. TRIÃES, J. COROADO & F. ROCHA Caracterização composicional e tipológica da cerâmica industrial do território de Conimbriga	185

J. A. TUÑÓN LÓPEZ, A. SÁNCHEZ VIZCAÍNO, H. CHIAVAZZA & M. MONTEJO GÁMEZ Los colores de la cerámica Viluco y Diaguita Chilena: determinación de pigmentos utilizados en la decoración cerámica indígena del norte de Mendoza (Argentina) mediante Microespectroscopía Raman y microfluorescencia de energía dispersiva de rayos X	193
PEDRO VALÉRIO, RUI J. CORDEIRO SILVA, TERESA R. NUNES DA PONTE, MARIA DE FÁTIMA ARAÚJO & ANTÓNIO M. MONGE SOARES Estudo arqueometalúrgico das dádivas funerárias dos hipogeus do Bronze Pleno do Sudoeste da Horta do Folgão (Serpa, Portugal)	203
II. BIOMATERIAIS E ESTUDOS PALEOAMBIENTAIS	
Y. CARRIÓN MARCO, E. BADAL GARCÍA & I. FIGUEIRAL Bioindicadores leñosos para conocer los cambios climáticos y antrópicos en Portugal	211
HUGO GOMES, PEDRO P. CUNHA, PIERLUIGI ROSINA & LUIZ OOSTERBEEK Interpretation of clay mineral associations of Quaternary sediments at Alto Ribatejo (Central Portugal)	223
III. CONSERVAÇÃO	
AGNÈS LE GAC, JOSÉ CARLOS FRADE, ANA MARGARIDA CARDOSO, PAULA BARROS, ELSA MURTA & ANTÓNIO CANDEIAS Elementos para uma arqueologia de misturas de cera-resina usadas como adesivos em talha e escultura policromada	233
A. KRIZNAR, V. MUÑOZ, M. A. RESPALDIZA & M. VEGA Análisis no destructivo por XRF portátil del retablo de la Natividad del Señor del Maestro de Moguer (siglo XVI)	241
P. PAJUELO CABEZAS, M. J. NUEVO & A. MARTÍN SÁNCHEZ Caracterización de los pigmentos en la obra del pintor costumbrista español Pérez Jiménez mediante XRF	247
T. SILVA, S. CABO VERDE, G. CARDOSO, A. C. FERNANDES, M. J. TRINDADE, C. I. BURBIDGE, M. I. DIAS, M. L. BOTELHO & M. I. PRUDÊNCIO Perfis de contaminação e inativação microbiana em azulejos	253
M. A. STANOJEV PEREIRA, M. I. PRUDÊNCIO, J. G. MARQUES, M. O. FIGUEIREDO, M. I. DIAS, T. P. SILVA, L. ESTEVES, C. I. BURBIDGE, M. J. TRINDADE, R. MARQUES & M. B. ALBUQUERQUE Tomografia de neutrões aplicada a azulejos dos séculos XVI e XVII – visualização para caracterização, diagnóstico e optimização de técnicas de conservação	261
RICARDO TRIÃES, JOÃO COROADO, FERNANDO ROCHA & VIRGÍLIO HIPÓLITO CORREIA Estudo tipológico da cerâmica de construção da cidade romana de Conimbriga, Portugal – Metodologia para a conservação de estruturas arqueológicas	267

IV. DATAÇÃO

J. SANJURJO-SÁNCHEZ, J. R. VIDAL ROMANÍ, M. VAQUEIRO & A. GRANDAL D'ANGLADE Datación por termoluminiscencia de cerámicas de cuevas y cavidades graníticas en el NW de la Península Ibérica	275
--	-----

V. PATRIMÓNIO CONSTRUÍDO

C. ALVES O presente como chave do passado no estudo das alterações dos materiais do património cultural	283
--	-----

M. A. ROGERIO-CANDELERA, A. Z. MILLER, A. DIONÍSIO, M. F. MACEDO & C. SAIZ-JIMÉNEZ Técnicas no destructivas para la monitorización cuantitativa y cualitativa de procesos de biodeterioro en materiales pétreos	287
---	-----

J. SANJURJO-SÁNCHEZ & C. A. S. ALVES Isótopos estables en materiales de construcción pétreos como trazadores de los efectos de la polución	295
---	-----

J. SANJURJO-SÁNCHEZ & M. GÓMEZ-HERAS Establecimiento de las temperaturas máximas alcanzadas en el incendio de edificios históricos por termoluminiscencia	299
---	-----

VI. TÉCNICAS ANALÍTICAS E METODOLÓGICAS

GUILHERME CARDOSO, LUIZ OOSTERBEEK & M. ISABEL DIAS Construção de uma base de dados de datações de sítios arqueológicos da Península Ibérica: contribuição para o estudo de sequências cronológicas	305
---	-----

APRESENTAÇÃO

A Nona Edição do Congresso Ibérico de Arqueometria (CIA IX) decorreu em Lisboa de 26 a 28 de Outubro de 2011 nas instalações da Fundação Calouste Gulbenkian. A proposta e compromisso da organização deste evento foi feita pelo Grupo de Geoquímica Aplicada & Luminescência no Património Cultural (GeoLuC) (IST/ITN), dois anos antes na Assembleia Geral da Sociedad de Arqueometría Aplicada al Patrimonio Cultural (SAPaC), e foi aceite por unanimidade.

Com esta decisão, a SAPaC consolida uma linha de actuação, cujo objectivo é difundir e fomentar a colaboração entre os grupos de investigação arqueométrica que trabalham na Península Ibérica. Este objectivo viu-se reforçado e reflectido na composição dos novos órgãos sociais dirigentes da SAPaC, eleita durante a celebração do IX Congresso em Lisboa, que incorpora deste então investigadores portugueses e espanhóis, sendo presidida pela Doutora M. Isabel Dias (IST/ITN, Portugal).

As Actas que aqui se apresentam são uma prova tangível da via integradora desta IX edição do Congresso, verificando-se existir equilíbrio numérico entre os trabalhos apresentados por grupos de investigação portugueses e espanhóis, evidenciando-se mesmo um incremento de projectos em que participam conjuntamente investigadores dos dois países, mostrando o grande interesse que desperta a Arqueometria, em si mesma de natureza interdisciplinar, e os objectivos comuns partilhados pela comunidade científica ibérica.

Definitivamente, este Congresso constituiu um ponto de encontro dos investigadores da disciplina, tendo contribuído para a troca de experiências e o aprofundar de conhecimentos nas diversas metodologias e técnicas aplicadas à caracterização do nosso património histórico e cultural.

A publicação dos trabalhos do CIA IX nos *Estudos Arqueológicos de Oeiras* (EAO), órgão científico do Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, constituiu uma oportunidade única e vantajosa para ambas as partes, já que esta inédita parceria entre uma entidade vocacionada para a investigação e uma Câmara Municipal permitiu uma sinergia de interesses quanto aos custos da publicação deste número e a sua adequada distribuição nacional e internacional. A escolha de uma revista periódica constituiu sem dúvida, a melhor opção, para a garantia de uma divulgação adequada. E a revista sobre a qual recaiu a escolha, prontamente homologada pelo Senhor Presidente da Câmara Municipal de Oeiras, Dr. Isaltino Morais, responde sem dúvida àquele requisito: além de constituir uma referência no panorama editorial nacional em matéria de publicações arqueológicas, com 18 números publicados desde 1991, mantém permuta com cerca de 200 revistas periódicas especializadas, todas de

Arqueologia e Património Arqueológico, especialmente de Espanha, França, Itália, Alemanha, Polónia, Reino Unido, Mónaco e Marrocos, para além de Portugal, incluindo as publicações mais importantes produzidas naqueles países.

Esperamos, deste modo, com a publicação deste volume, ir ao encontro dos interesses de todos os participantes do CIA IX, de todos os que contribuíram com os seus trabalhos para a excelente qualidade deste volume, dos interesses dos associados da SAPaC, dos munícipes de Oeiras, e da comunidade científica nacional e internacional no domínio da arqueometria e da arqueologia.

Pela Comissão organizadora do CIA IX, Presidência da SAPaC
e comissão editorial deste volume dos Estudos Arqueológicos de Oeiras,

M. ISABEL DIAS

(Instituto Superior Técnico/Instituto Tecnológico e Nuclear, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal)

CLODOALDO ROLDÁN

(Instituto de Ciencia de Materiales, Universidade de Valência, Espanha)

JOÃO LUÍS CARDOSO

(Universidade Aberta e Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, Portugal)

Oeiras, 31 de Outubro de 2012

I
ANÁLISES DE MATERIAIS

O CONTRIBUTO DAS ANÁLISES METALOGRÁFICAS NA CARACTERIZAÇÃO CULTURAL E ESTILÍSTICA DE ADORNOS METÁLICOS DA IDADE DO FERRO. O CASO DO CRASTO DE PALHEIROS – MURÇA/NORTE DE PORTUGAL

Ana Abrunhosa¹ & Dulcineia B. Pinto²

Resumo

O estudo apresentado reflecte os resultados obtidos num projecto de investigação – financiado pelo programa IJUP'10/Santander – que integra a análise metalográfica de vários artefactos metálicos em liga de cobre encontrados na estação arqueológica Crasto de Palheiros – Murça (Vila Real).

As várias análises foram realizadas no CEMUP (Centro de Estudo de Materiais da Universidade do Porto), pela técnica SEM-LVMSEM e tiveram como objecto de estudo vários artefactos de metal datados da Idade do Ferro.

O principal objectivo prende-se com uma caracterização fina dos adornos metálicos deste povoado de modo a permitir, num momento posterior, uma caracterização das condições de produção e modos de fabrico em articulação com os gostos estéticos e estilísticos das comunidades desta região de Trás-os-Montes durante este período cronológico-cultural.

Palavras-chave: Idade do Ferro, Análises metalográficas, modos/técnicas de fabrico

Abstract

A research project funded by the program IJUP'10/Santander performed metallographic analysis of a selection of Iron Age copper alloy adornment artefacts from the archaeological site of Crasto de Palheiros - Murça (Vila Real).

Three items were analysed by SEM-LVMSEM at CEMUP (Center for the Study of Materials, Oporto University).

The main objective was the determination of small scale morphological features and composition of the metallic alloys that will allow the study in a following project of the conditions of production and modes of manufacture combined with the stylistic and aesthetic tastes of the communities in this region of Trás-os-Montes during this chronological-cultural period.

Keywords: Iron Age, metallographic analysis, manufacturing techniques, Crasto de Palheiros

1 – INTRODUÇÃO

O Crasto de Palheiros situa-se no Nordeste de Portugal, na Freguesia de Murça, Concelho de Vila Real. Foi ocupado continuamente durante dois largos períodos cronológicos: durante o III e inícios do II milénio a.C., *i.e.* no Calcolítico regional; e do I milénio a.C. até ao século II d.C., coincidindo com ocupações da Idade do Bronze Final e Idade do Ferro. É o único povoado da Idade do Ferro estudado de modo siste-

¹Faculdade de Letras, Universidade do Porto, Investigadora do CEAUCP. ana.abrunhosa@gmail.com

²Faculdade de Letras, Universidade de Coimbra, Investigadora do CEAUP. dulcypinto@sapo.pt

mático em Trás-os-Montes e um dos mais extensamente escavados e estudados do Norte de Portugal². O *terminus* ocupacional coincide com a presença romana efectiva na região (séculos I/II d.C.) no entanto, à excepção de alguns artefactos metálicos, o sítio não revela sinais de uma ocupação claramente romana ou indígena/romana (SANCHES, 2008).

2 – O PROJECTO

2.1 – *Objectivos*

A investigação encontra-se a ser desenvolvida no âmbito dos Projectos Pluridisciplinares 2010 do programa IJUP³ – Investigação Jovem na Universidade do Porto, financiado pelo Banco Santander Totta.

Os objectivos principais orientadores do projecto são: (i) dar continuidade ao estudo dos artefactos metálicos do Crasto de Palheiros; (ii) definir diferenças tecnológicas através da determinação da composição metalográfica e química dos metais e (iii) procurar identificar marcas e métodos de fabrico, privilegiando as análises não destrutivas.

A maioria dos artefactos metálicos corresponde a níveis das ocupações das Idades do Bronze e do Ferro. O conjunto destes artefactos é notável devido a diversos aspectos: (1) grande quantidade (72 artefactos, 21 fragmentos de escória, 2 cadinhos e 4 conjuntos de pingos de fundição); (2) grande diversidade (sendo que 53% são adornos ou partes de adornos, 20% são objectos utilitários como pregos, vasos em cerâmica com aplicações metálicas, caldeiros, agulhas, pinças, anzóis, rebites, punções, etc., 15% são armas ou instrumentos de trabalho, 10% são objectos não identificados e 1% são objectos de cariz “ritual” – pé de uma estátua); (3) bom estado de conservação de vários exemplares, sua presença em todas as áreas do povoado e percorrendo toda a cronologia da ocupação do mesmo e, por último, (4) revelam técnicas, morfologias e um sentido estético que permite realizar uma primeira caracterização regional dos adornos pessoais (PINTO, 2008).

2.2 – *Metodologia*

No Centro de Estudo de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) – foram realizados análises por microscopia electrónica de varrimento em baixo vácuo com capacidade analítica que permitiu obter dados quanto à composição química de pequenas áreas de vários artefactos⁴. A escolha dos pontos críticos a analisar posteriormente foi realizada aquando da observação macroscópica.

A análise tem em conta áreas de reduzidas dimensões nos diversos artefactos o que inviabiliza a compreensão total do artefacto na sua heterogeneidade. Ou seja, os resultados isolados não são representativos de materiais heterogéneos e que apresentem perturbações composicionais à superfície – como corrosão, alterações, precipitações e adesões – sendo esta situação comum a todos os materiais arqueológicos. No entanto, as análises realizadas possibilitam a colocação de algumas hipóteses interpretativas de cariz social e cultural.

²A investigação científica deste sítio encontra-se sob a direcção da Prof.^a Doutora Maria de Jesus Sanches (Faculdade de Letras da Universidade do Porto).

³O programa IJUP apoia projectos desenvolvidos entre as unidades orgânicas da Universidade do Porto pelo período de um ano.

⁴Amostras 1, 2 e 3.

2.3 – Amostra

Foram seleccionados 5 artefactos para a análise. Procurou-se seguir os mesmos critérios de selecção para os cinco de forma a comparar resultados. Deste modo, escolheram-se apenas objectos pertencentes ao grupo dos adornos pessoais, que *cremos representativos das escolhas estéticas e técnicas das comunidades da Idade do Ferro da região, num período compreendido entre o século V/IV a.AC. à viragem da Era e realizados preferencialmente em cobre.*

Os adornos seleccionados para estudo foram: (1) pulseira decorada (amostra 1 – Fig. 1) que se encontrava na camada de incêndio da Unidade Habitacional 2 – U. Hab. 2; (2) pulseira decorada (amostra 2 – Fig. 2) encontrada na camada de incêndio da U. Hab. 6; (3) pendente (amostra 3 – Fig. 3) encontrado na zona de ocupação mais antiga correspondente à U. Hab. 5 e 6; (4) alfinete de cabelo (amostra 4) na U. Hab. 9 também em camada de incêndio; por último, (5) pendente de forma semelhante a uma arrecada (amostra 5) que se encontrava na Estrutura de Deposição Funerária, na Plataforma Inferior Leste⁵.

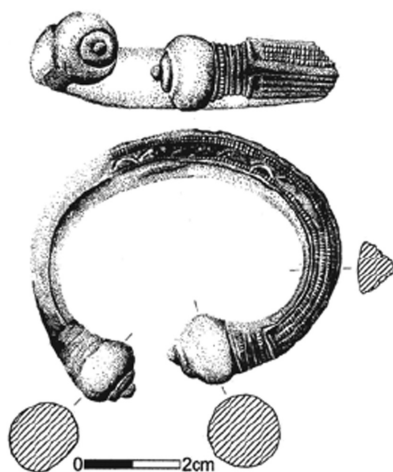


Fig. 1 – Pulseira decorada
(UET. 97-2 – MT) – amostra 1
(PINTO, 2010).

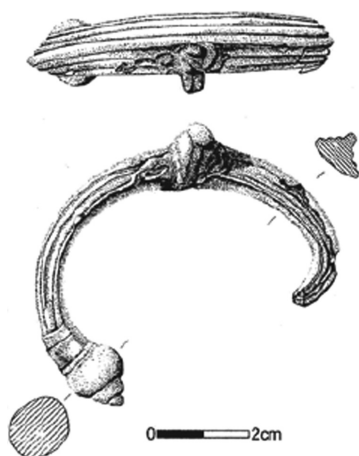


Fig. 2 – Pulseira decorada
(UET. 99-24 – MT) – amostra 2
(PINTO, 2010).

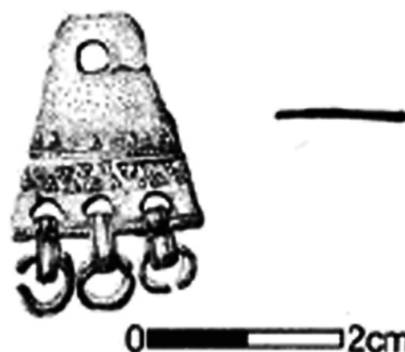


Fig. 3 – Pendente
(UET. 98-14-MT) – amostra 3
(PINTO, 2010).

A camada de incêndio das U. Habs. 2, 6 e 9 onde se encontraram as pulseiras e o alfinete de cabelo (amostras 1, 2 e 4) foi datada de *c.* de 80 d.C., por diversas datas de ¹⁴C (SANCHES & PINTO, 2008). Deste modo, estes adornos pessoais encontravam-se em uso no I século d.C. mas cremos serem o somatório de toda uma estética que pode ser reportada, pelo menos, ao século II/I a.C. Os pendentes (amostras 3 e 5), integram-se num período cronológico balizado do século IV ao III a.C. (PINTO, 2008) mas que cremos poder reportar a sua estética, pelo menos, ao século V a.C.

As peças metálicas apresentam características que cremos regionais da “ourivesaria” transmontana das quais destacamos a imitação de motivos e formas presentes noutras regiões nomeadamente da Meseta Espanhola (PINTO, 2010).

⁵ Para mais informações sobre estes artefactos ler o artigo de uma das autoras de 2010 (PINTO, 2010).

3 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As análises realizadas permitiram um novo olhar sobre os adornos metálicos do Crasto de Palheiros.

As análises efectuadas à pulseira (amostra 1 – Fig. 4) demonstram a presença forte de oxigénio, carbono e cobre. Paralelamente encontram-se elementos vestigiais como chumbo, estanho e titânio com valores constantes em todos os pontos analisados.

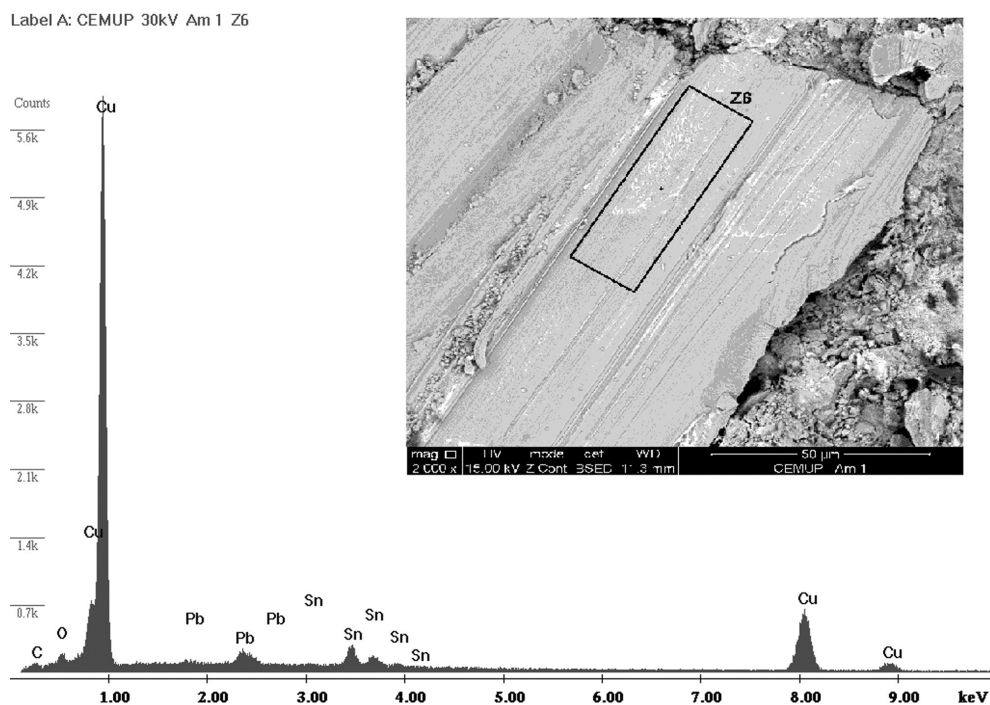


Fig. 4 – Gráfico de espectrometria por SEM e imagem EDS da amostra 1 (pulseira decorada), Z6.

A presença de oxigénio, carbono e titânio certamente será justificada quer pela oxidação do metal (oxigénio e carbono) quer por contaminações recentes devido ao manuseamento do objecto durante e após a sua detecção em ambiente de escavação (titânio). A presença de cobre, estanho e chumbo relacionam-se com a liga metálica, sendo que o chumbo deve ter sido adicionado intencionalmente à liga de cobre de forma a tornar esta mais maleável. A maleabilidade da liga metálica era aqui um factor importante na manufactura do adorno pois este é extensamente decorado. Cremos que este adorno foi realizado através do método de cera perdida, sendo que uma liga com uma componente de chumbo elevada potenciava o sucesso da operação técnica. Há assim uma optimização dos recursos tecnológicos.

São visíveis macroscopicamente, no centro do arco da pulseira, vestígios de uma coloração dourada, diferente da restante. Colocou-se a possibilidade de esta pulseira ter possuído a aplicação de folha de ouro que lhe conferiria uma coloração e brilho distintos, normalmente utilizado na coloração de artefactos. É possível que a mimetização de motivos de outras regiões se estendesse à coloração dos artefactos. A concentração de análises nesta área não detectou qualquer vestígio de ouro e conduziu à conclusão de que a coloração da pulseira resulta de processos de corrosão. A transformação do cobre em óxidos como a cuprite reduz em termos percentuais os valores do cobre enquanto os valores de outros materiais como o estanho sobem e alteram a coloração original do objecto.

A análise da pulseira (amostra 2 – Fig. 5) permitiu observar, macroscopicamente, no centro do arco da pulseira, vestígios de uma coloração diferente da restante superfície e as análises revelaram importantes valores de estanho. As análises pontuais não demonstraram totalmente a evidência de uma composição que se distinga dos resultados obtidos noutros pontos analisados. Morfologicamente (na estética decorativa), este adorno mimetiza adornos em prata da Meseta espanhola o que justificaria a intenção de mudar a cor à pulseira através do uso de um metal não nobre – ouro ou prata, adicionando estanho. Numa análise mais cuidada, o valor do estanho pode ser elevado devido à perda do cobre causada por oxidação e transformação deste noutros elementos.

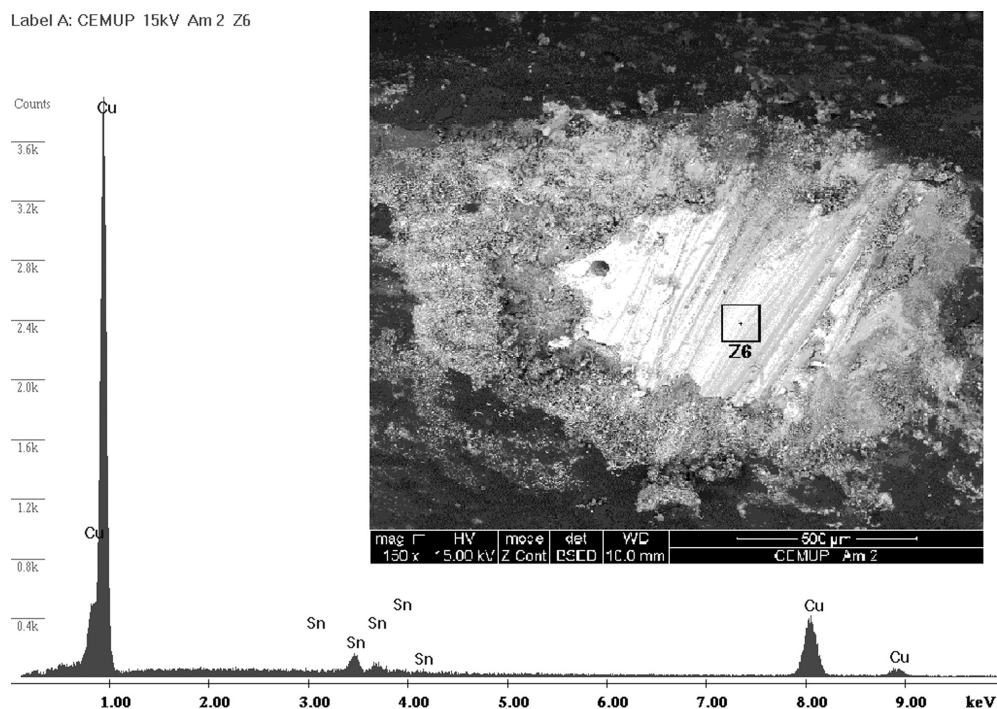


Fig. 5 – Gráfico de espectrometria por SEM e imagem EDS da amostra 2 (pulseira decorada), Z6.

O pendente (amostra 3 – Fig. 6) revela uma percentagem clássica quanto aos valores de estanho e cobre. As ligas, tanto deste como da pulseira (amostra 2), são de cerca 10% estanho e 90% cobre. A presença de fósforo nestes artefactos (pulseira e pendente – amostras 2 e 3) pode apontar para uma manipulação bastante cuidada das ligas onde o objectivo era uma maior maleabilidade. A ausência de chumbo nas ligas podia ser “ultrapassada” com a “adição” de fósforo que iria cumprir os mesmos objectivos técnicos. No entanto, a presença do fósforo e carbono pode também estar directamente ligada ao nível de incêndio referido anteriormente.

4 – CONCLUSÃO

Concluimos que os artesãos da Idade do Ferro no Crasto de Palheiros conheciam de um modo prático as características dos diversos metais e aplicavam esse conhecimento de forma a potenciar os resultados. É também evidente a utilização da tecnologia de forma a responder a necessidades estéticas.

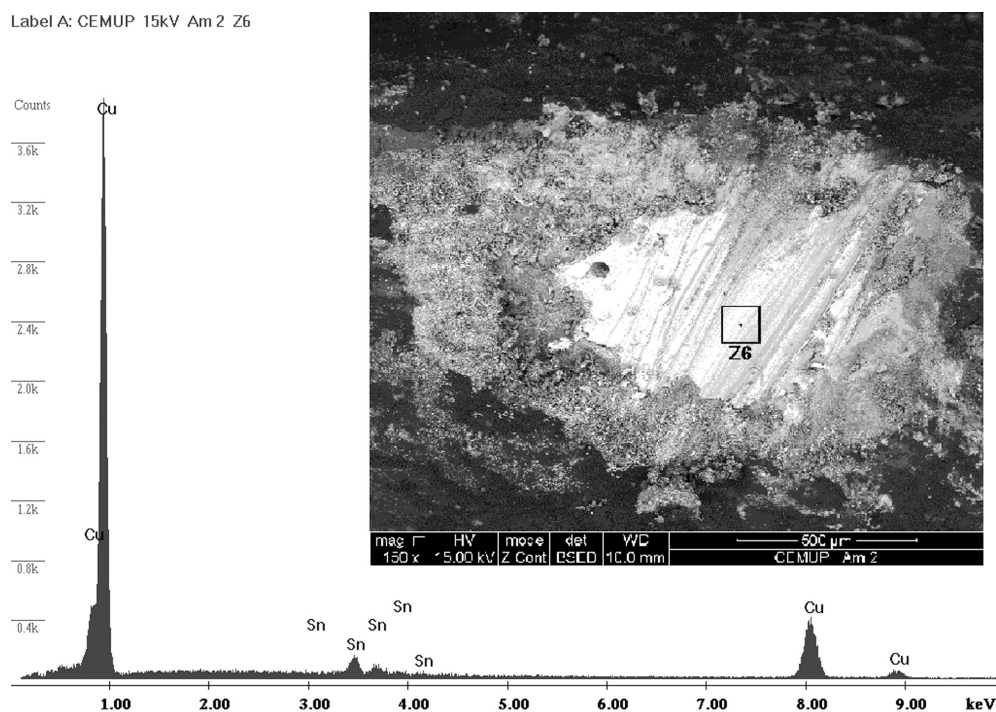


Fig. 6 – Gráfico de espectrometria por SEM e imagem EDS da amostra 3 (pendente) Z1.

A realização deste estudo revelou-se da maior importância e contribuiu fortemente para a revisão de interpretações de cariz cultural. Aspectos físicos dos materiais podem ter, e no caso concreto da amostra 1 têm, origem no comportamento físico e químico natural dos elementos que os compõem.

Esperamos no futuro realizar um conjunto mais alargado de análises que permita um melhor entendimento dos artefactos metálicos do Crasto de Palheiros.

REFERÊNCIAS

- PINTO, D. B. (2008) – Artefactos metálicos do Crasto de Palheiros, Cap. 3.3. (Parte II) de *O Crasto de Palheiros (Fragada do Crasto), Murça-Portugal*. In SANCHES, M. J. – Coord. científica e editorial. Murça: Município de Murça, p. 142-150.
- PINTO, D. B. (2010) – Os artefactos metálicos da Idade do Ferro do Crasto de Palheiros – Murça, Norte de Portugal: Breve introdução à gramática decorativa dos adornos metálicos do Nordeste de Portugal. *Revista Douro* 1 – Vinho, História e Património, p. 289-332.
- SANCHES, M. J. (Org.). (2008) – *O Crasto de Palheiros (Fragada do Crasto), Murça-Portugal*. Murça: Município de Murça.
- SANCHES, M. J. & PINTO, D. B. (2008) – Cronologia e faseamento do Crasto de Palheiros em I, II e III. Cap. A.4. (Parte I) de *O Crasto de Palheiros (Fragada do Crasto), Murça-Portugal*. In SANCHES, M. J. – Coord. científica e editorial. Murça: Município de Murça, p. 43-53.

ESTUDO DE UM CONJUNTO DE MACHADOS METÁLICOS DO NORTE DE PORTUGAL

C. E. Bottaini¹, C. Giardino² & G. Paternoster³

Resumo

No presente estudo expõem-se os resultados das análises químicas e metalográficas realizadas em dez machados metálicos procedentes de diversos sítios da Idade do Bronze do norte de Portugal: trata-se de um grupo de artefactos bastante heterogéneo, constituído por machados planos de gume alargado, machados de talão e machados de alvado.

Estes metais têm origens distintas, procedendo de achados antigos e fortuitos, o que limita o enquadramento arqueológico das peças: porém, com base em considerações de natureza tipológica, os dez machados poderão abranger um arco temporal bastante amplo, situado entre o Bronze Médio e o Bronze Final ou até aos inícios da Idade do Ferro (séculos XVII/VIII a.C.).

O presente texto, ao valorizar as informações de natureza arqueológica disponíveis em relação a este material, tem como objectivo apresentar e discutir os resultados das análises químicas realizadas por fluorescência de raios X e das observações metalográficas efectuadas com microscópio óptico.

Palavras-chave: Idade do Bronze, Portugal setentrional, machados metálicos, XRF, metalografia

Abstract

In this paper, the results of chemical analysis and metallographic examination carried out on ten metallic axes from different Bronze Age sites of Northern Portugal are presented: this heterogeneous group of artifacts consists of flat axes, palstaves and socketed axes.

These metals are from different sites and results of ancient and incidental findings: this fact limits knowledge about the archaeological contexts of the artefacts. However, from a chronological point of view and based on typological considerations, the production of these axes encompasses a long period between the Middle Bronze Age and the beginning of the Iron Age (XVII/VIII cent. BC).

By highlighting available archaeological information, this study aims to present and discuss the results of chemical analyses by X-ray Fluorescence and metallographic observations made with optical microprobe.

Keywords: Bronze Age, Northern Portugal, metallic axes, XRF, metallography

1 - INTRODUÇÃO

Dentro do repertório formal das produções metálicas da Idade do Bronze do norte de Portugal, os machados são os objectos quantitativamente mais recorrentes no registo arqueológico: diversos autores chamaram a atenção sobre o carácter polivalente deste tipo de objectos, capazes de criarem *systematic linkages between different spheres of human activity* (TILLEY, 1996, p. 115), isto é, entre a esfera doméstica e a simbólica (cf. KRISTIANSEN, 1984, p. 79). De facto, esta multiplicidade de funções reflecte-se, de algum modo, ao

¹Doutorando em Arqueologia; CEAUCP/CAM. keret18@yahoo.it

²Università del Salento; CEAUCP/CAM. claudiogiardino@hotmail.it

³Dipartimento di Fisica, Università di Napoli "Federico II". giovanni.paternoster@poste.it

nível da deposição, ao traduzir-se na omnipresença e ubiquidade deposicional dos machados, associados a uma grande diversidade de situações (cf. VILAÇA, 2006, p. 11).

Quanto aos dez machados que analisamos, infelizmente, a ausência de dados sobre os respectivos contextos de procedência limita o seu estudo a considerações de carácter tipológico e arqueometalúrgico: nenhum destes elementos metálicos, procedentes de vários sítios do Norte de Portugal (Fig. 1), está associado a um contexto estratigráfico conhecido, procedendo de descobertas acidentais ou de recolhas de superfície. Actualmente, os machados em estudo encontram-se conservados no Museu D. Diogo de Sousa, em Braga; pelo que tivemos oportunidade de apurar, a estes materiais não estão associadas fichas de inventário, o que limitou ulteriormente qualquer tentativa de contextualização arqueológica. Porém, a presença de etiquetas, manuscritas e coladas directamente sobre as peças, indica-nos a passagem destas peças por diversos museus (Quadro 1).

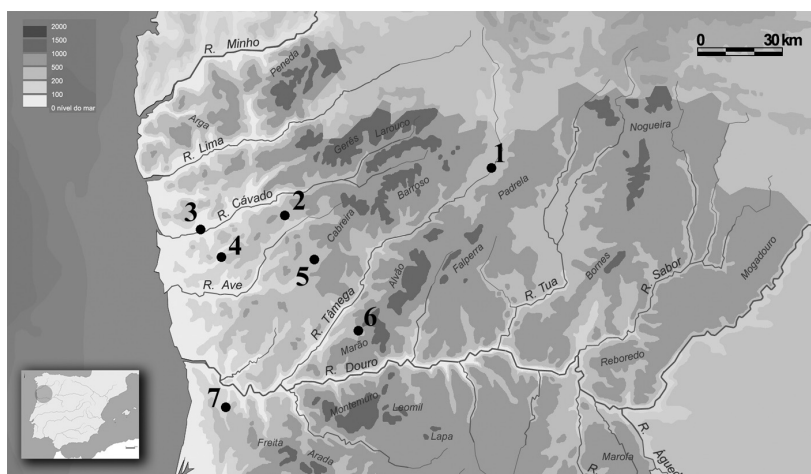


Fig. 1 – Localização dos sítios de procedência dos machados apresentados: 1. Chaves; 2. São João de Rei; 3. Barcelos; 4. Lugar da Bouça; 5. Castro de S. Ovídio; 6. Candemil; 7. Castro de Fiães. Os restantes machados apresentados no texto têm proveniência desconhecida, estando referenciados como sendo da região do Minho e do Noroeste de Portugal.

Quadro 1 – Indicação dos diversos números de inventários atribuídos aos machados apresentados; esse número não consta de fichas de inventário, mas das etiquetas coladas e das escritas com tinta branca realizadas directamente na peça.

Sítio	MMP	CMP	MNSR	MEHD	IPM	MDDS
Castro de Santo Ovídio	124	34-124	102	7118	249	2010.0060
S. João de Rei	125	35-125	101	7119	252	2010.0062
Chaves	–	–	–	7010	257	2010.0063
Minho	142	47-142	228	7136	262	2010.0067
Minho	141	47-141	–	7135	263	2010.0068
Barcelos	143	42-143	200	7137	275	2010.0078
Noroeste de Portugal	–	–	224	7133	283	2010.0083
Candemil	128	38-128	300	7122	284	2010.0084
Lugar da Bouça	–	40-130	224	7124	285	2010.0085
Castro de Fiães	–	39-129	301	7123	287	2010.0086

Legenda: MMP: Museu Municipal do Porto; CMP: Câmara Municipal do Porto; MNSR: Museu Nacional de Soares dos Reis, Porto; MEHD: Museu de Etnografia e História do Douro Litoral, Porto; IPM: Instituto Português de Museus; MDDS: Museu D. Diogo de Sousa, Braga.

Assim, por exemplo, fica-se a saber que seis dos machados terão integrado o espólio do antigo Museu Municipal do Porto, ainda que, no catálogo daquela instituição, publicado em 1902 por A. R. Peixoto, apenas seja possível identificar o exemplar de alvado de Candemil, sem qualquer tipo de informação acerca das condições do achado (PEIXOTO, 1902, p. XV). Oito constam no catálogo que, em 1946, R. Cortez deu às estampas sobre os objectos de bronze conservados, à época, no Museu Nacional de Soares dos Reis do Porto: as informações referidas naquele catálogo são as mais completas e, em certos casos, as únicas disponíveis sobre a maioria dos machados que apresentamos (CORTEZ, 1946). Finalmente, e com base nas etiquetas de inventário, é possível perceber que, ao longo da segunda década do século XIX, todos os machados estiveram incluídos nas colecções do extinto Museu de Etnografia e História do Douro Litoral do Porto, encerrado ao público há cerca de vinte anos. Desde então, o material terá ficado inacessível ao público. Em 2010, no âmbito do projecto de doutoramento de um dos autores (C.B.), o material foi recuperado e foi incorporado nas colecções do Museu D. Diogo de Sousa, em Braga.

2 – MÉTODOS DE ANÁLISE E EQUIPAMENTO

Os dez machados apresentados foram estudados por fluorescência de raios X e observados por microscópio óptico: para o efeito, procedeu-se à extração, na zona do gume, de uma amostra com dimensões médias de, aproximadamente, 3 mm².

As análises químicas foram realizadas com um equipamento XRF, dotado de gerador de raios X com ânodo de Pd. Em frente do detector foi colocado um fluxo de gás He (aproximadamente 0,2-0,3 l/min), com o objectivo de aumentar a sensibilidade em relação aos elementos ligeiros e detectar as linhas L e M de Sn, Sb e Pb. Os espectros foram analisados pelo software WinAxil; para a quantificação dos elementos foram utilizados cinco parâmetros BCR para bronze (Fig. 2).

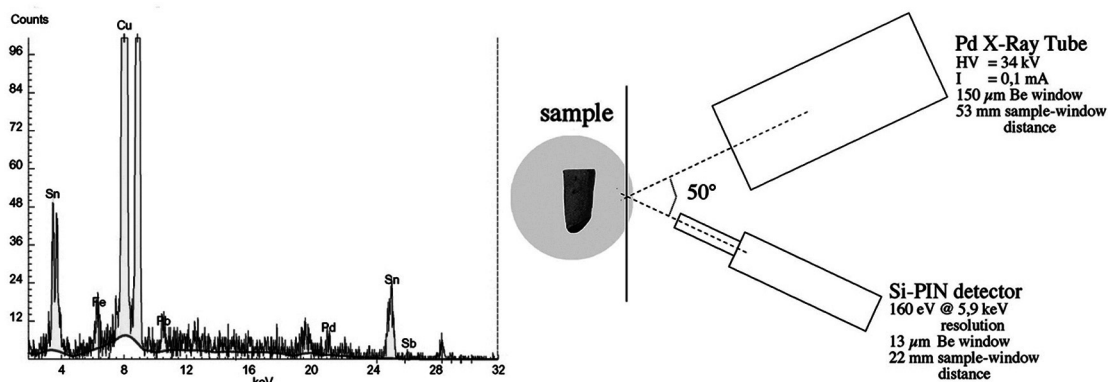


Fig. 2 – Características do equipamento para XRF.

As amostras foram seguidamente montadas em resina epoxídica e preparadas para a observação metalográfica procedendo-se ao desbaste com lixas de SiC com granulometria entre 180 e 1200μ e, na fase sucessiva, ao polimento com panos lubrificadas com pasta de diamante de 6, 3 e 1μ. O ataque químico foi realizado com uma solução de cloreto férrico e ácido clorídrico em solução aquosa. O microscópio óptico utilizado foi um Leica, modelo DMLM, com câmara digital DFC480.

As análises metalográficas permitiram observar a estrutura microcristalina dos metais, cujo estudo reconstruiu os diversos tipos de manufactura a que os artefactos foram sujeitos: na descrição da cadeia operatória utilizámos as siglas V (vazamento), MF (martelagem a frio), R (recozimento) (cf. ROVIRA LLORENS, 2004, p. 21). Por cada machado apresenta-se uma imagem antes e uma após o ataque químico.

Após a remoção de amostras procedeu-se ao restauro dos machados, com o objectivo de os deixar devidamente protegidos e a zona intervencionada disfarçada. Para o efeito, utilizou-se o seguinte protocolo: estabilização química com Benzotriazol a 3% (solvente álcool etílico); consolidação com Paraloid B72 (solvente acetona); limpeza a bisturi e escova de fibra de vidro à lupa binocular; reintegração volumétrica com resina epóxida Rezo Surf 816 com cargas (apenas para os objetos de que foi retirada a amostra); protecção com verniz Inctalac com Gazil 23D.

3 – CATÁLOGO DOS MACHADOS ANALISADOS

3.1 – *Machados planos*

Os machados do Castro de Santo Ovídio (Ponte de Lima) e de São João de Rei (Póvoa de Lanhoso) integram-se no âmbito dos modelos planos, com flancos arqueados e gume alargado, conhecidos, ao nível da bibliografia, como tipo Bujões/Barcelos. As características morfológicas que definem este tipo de machados são bastante genéricas, o que limita qualquer tipo de consideração cronológica: quanto ao norte de Portugal, admite-se a sua atribuição ao Bronze Médio (c. 1600-1200 a.C.) (cf. COMENDADOR REY, 1999, p. 5).

Os contextos de procedência da maior parte dos machados deste tipo são problemáticos: em geral, machados do tipo Bujões/Barcelos ocorrem em povoados, como no caso que apresentamos do Castro de Santo Ovídio, como também em deposições singulares ou em depósitos múltiplos. Um machado plano com gume alargado, por exemplo, foi depositado na Mina da Folgadoura (Viana do Castelo) (MONTEAGUDO, 1977, p. 115, n. 739). Noutras situações, machados deste tipo integram depósitos múltiplos: uns, monotipológicos, como no caso de Agro Velho (Montalegre) formado por cinco exemplares (TEIXEIRA & FERNANDES, 1963, p. 169), ou de Abaças (Bujões), local onde *foram encontradas n'uma vinha sete hachas de bronze juntas na mesma valla* (BOTELHO, 1899-1903, p. 825). Outros, associados com tipos metálicos distintos, como no caso do achado do Monte do Crasto de S. Bartolomeu do Mar, em que um machado plano terá sido encontrado juntamente com uma espada argárica (BETTENCOURT, 2001, p. 16).

3.1.1 – Castro de Santo Ovídio (Ponte de Lima)

Machado plano, com flancos côncavos e gume alargado com as extremidades terminando em bico (Fig. 3 A): as circunstâncias em que o achado foi efectuado são desconhecidas (CORTEZ, 1946, p. 23). As informações disponíveis apontam para a existência de um outro machado plano procedente do mesmo sítio e actualmente com paradeiro desconhecido. L. Monteagudo admite que estes dois machados possam ter feito parte de um *depotfund* procedente do interior do castro. Ambos os artefactos foram oferecidos ao Museu Municipal do Porto: o primeiro, correspondente à peça analisada, em 1930 por parte do Dr. Manuel Monteiro; o segundo, em data incerta, pelo Dr. Cândido da Cruz. Número de inventário: MDDS 2010.0060. Dimensões: 154 × 83 × 7 mm; peso: 549 g. Referência de laboratório: BC10_60. Cadeia operatória: V + MF + R (Fig. 4A).

Cu: 88,00 ± 0,40	Sn: 11,00 ± 1,00	As: 0,37 ± 0,04	Ni: 0,31 ± 0,04
------------------	------------------	-----------------	-----------------

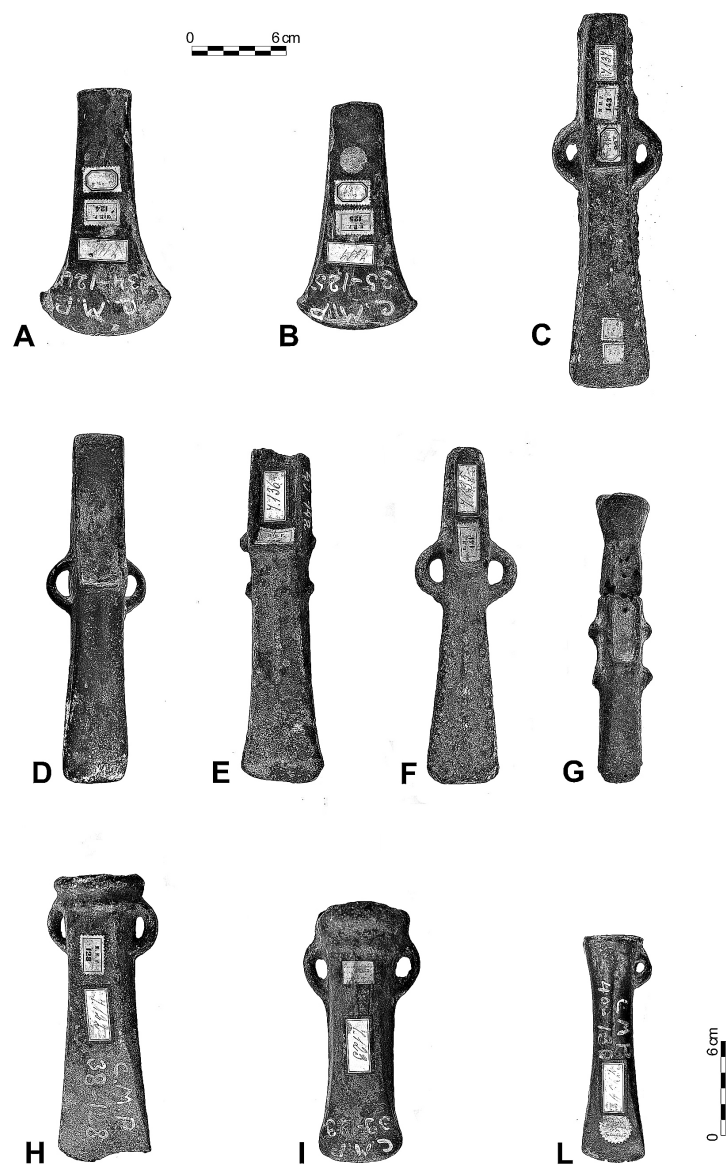


Fig. 3 – Peças analisadas. A: Castro de Santo Ovídio; B: São João de Rei; C: Barcelos; D: Chaves (?); E: Minho; F: Minho; G: Noroeste de Portugal; H: Candemil; I: Castro de Fiães; L: Lugar da Bouça.

3.1.2 – São João de Rei (Póvoa de Lanhoso)

Machado plano, com flancos côncavos e gume alargado (Fig. 3: B). O contexto arqueológico de proveniência é desconhecido: porém, de acordo com as informações disponíveis, o machado terá sido encontrado nas proximidades do Monte do Castro, num lugar onde também foram detectados vestígios de construções (CORTEZ, 1946, p. 20, n. 101). Número de inventário: MDDS 2010.0062. Dimensões: 149 × 72 × 6 mm; peso: 536 g. Referência de laboratório: BC10_62. Cadeia operatória: V + MF + R (Fig. 4: B).

Cu: 88,20 ± 0,40

Sn: 9,40 ± 0,90

Pb: 1,20 ± 0,20

As: 1,30 ± 0,10

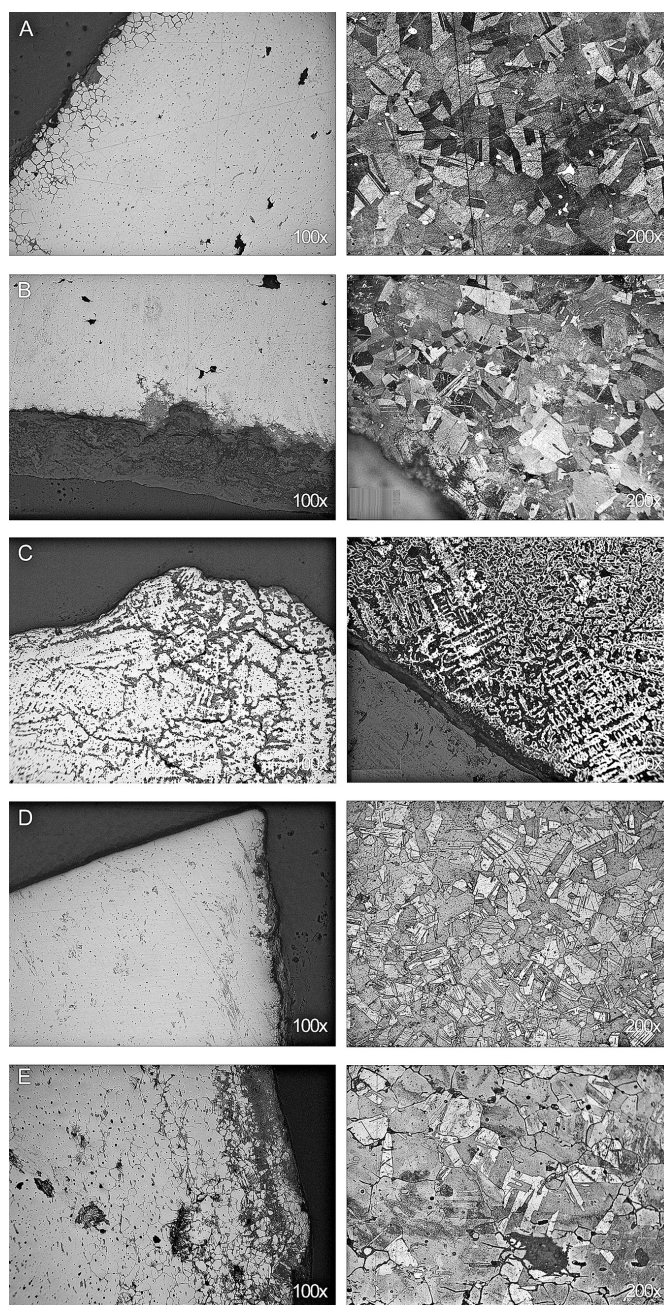


Fig. 4 – Microestruturas observadas antes (à esquerda) e após (à direita) o ataque.

3.2 – *Machados de talão*

Os machados de talão, nas suas diversas variantes morfológicas, são entre os artefactos metálicos mais recorrentes do Bronze Final do Ocidente Ibérico, particularmente nas regiões a norte do rio Tejo: porém, face à escassez generalizada de informações sobre os contextos de procedência, o enquadramento cronológico desta produção é problemático. Geralmente, com base tipológica, os machados de talão são situados entre 1000 e 700 a.C. (cf. HARRISON, CRADDOCK & HUGHES, 1981), isto é, entre o fim do Bronze Final II e o Bronze Final III (COFFYN, 1985, p. 219).

É preciso recordar que machados tipologicamente afins também ocorrem no depósito de Monte Sa Idda (Sardenha), tratando-se de importações peninsulares que terão chegado à Sardenha no âmbito dos contactos pré-coloniais entre o Ocidente Ibérico e o Mediterrâneo Central. O depósito sardo, com base em associações tipológicas, é datado do século X a.C (cf. GIARDINO, 1995, p. 215).

Quanto aos contextos de procedência, no norte de Portugal, os machados de talão ocorrem, na maior parte dos casos, como resultado de práticas deposicionais, integrando depósitos individuais ou múltiplos. Assim, a título de exemplo, um machado de talão com duas argolas e cone de fundição surge depositado na Mina de Jales (Vila Pouca de Aguiar) (DOMERGUE, 1987, p. 535); dois exemplares inteiros e outros fragmentados integram o depósito de Vilela Seca (Chaves), estando associados a um machado de alvado com uma argola, diversos fragmentos metálicos e restos de carvão (VILLAS-BÔAS, 1948, lám. 2); ou, finalmente, o exemplar do depósito de Solveira (Montalegre), que foi encontrado em associação tipológica com duas pontas de lança e um garfo (COSTA 1963; BOTTAINI *et al.*, no prelo).

Mas, dentro dos padrões deposicionais respeitantes aos machados de talão, os depósitos do Noroeste Ibérico, concentrados principalmente na região da foz do rio Minho, também devem ser realçados: trata-se de conjuntos bastante monótonos do ponto de vista tipológico, compostos essencialmente por machados de talão com e sem cone de fundição e caracterizados por morfologias bastante estandardizadas. Em território português recordem-se os casos de Veatodos (Barcelos) (FORTES, 1905-1908a; BOTTAINI, 2012), Carpinteira (Viana do Castelo) (FORTES, 1905-1908b), Moreira (Viana do Castelo) (CORTEZ, 1951) ou Ganfei (Valença) (FORTES, 1905-1908c)².

3.2.1 – Barcelos

Este machado de talão, com duas argolas e fisicamente íntegro, apresenta evidentes rebarbas de fundição (Fig. 3: C). O contexto de procedência é desconhecido, tal como as circunstâncias do achado: foi oferecido ao Museu Municipal do Porto por A. da Costa Ferraz, em data incerta (CORTEZ, 1946, p. 33, n. 200; lám. 8). L. Monteagudo integra este machado no tipo “Senra A” (38A), atribuindo-lhe uma cronologia que, com base na tipologia, o reporta ao ano 760 a.C. (MONTEAGUDO, 1965, p. 34, p. 72). Número de inventário: MDDS 2010.0078. Dimensões: 235 × 67 × 32 mm; peso 1182 g. Referência de laboratório: BC10_78. Cadeia operatória: V (Fig. 4C).

Cu: 85,10 ± 0,40	Sn: 11,00 ± 1,00	Pb: 4,30 ± 0,50
------------------	------------------	-----------------

3.2.2 – Chaves (?)

As circunstâncias em que este machado de talão com duas argolas (Fig. 3D) foi encontrado, tal como o respectivo contexto de deposição, são dados incertos: esta peça não consta no catálogo sobre objectos em bronze conservados, em meados dos anos 40 do século passado, no Museu Nacional de Soares dos Reis (cf. CORTEZ 1946). Apenas há referência a este artefacto no trabalho de L. Monteagudo que o integra dentro do “tipo Fundão” (35B) (MONTEAGUDO, 1977, p. 209, n. 1331), atribuindo-lhe uma cronologia de 800 a.C. (MONTEAGUDO, 1965, p. 33, n. 66). Número de inventário: MDDS 2010.0063. Dimensões: 232 × 64 × 40 mm; peso: 1086 g. Referência de laboratório: BC10_63. Cadeia operatória: V + MF + R + MF (Fig. 4: D).

Cu: 88,80 ± 0,40	Sn: 11,00 ± 1,00	Pb: 0,50 ± 0,10
------------------	------------------	-----------------

²Uma parte dos machados que compõem os depósitos de Veatodos, Carpinteira e Ganfei foi analisada e estudada no âmbito da tese de doutoramento de Carlo Bottaini, intitulada *Depósitos metálicos no Bronze Final (sécs. XIII-VII a.C.) do centro e norte de Portugal. Aspectos sociais e arqueometalúrgicos*, a realizar na Universidade de Coimbra no âmbito do CEAUCP-FCT.

3.2.3 – Minho

Machado de talão com duas argolas e cone de fundição; encontra-se fracturado ao nível do talão, apresentando-se sem as duas argolas laterais (Fig. 3E). Desconhecem-se o contexto de procedência e as circunstâncias em que este machado foi encontrado (CORTEZ, 1946, p. 81; lám. 9, n. 228). Do ponto de vista tipológico é integrado no tipo “Minho A” (29A) de L. Monteagudo (1977, p. 228, n. 1460). Número de inventário: MDDS 2010.0067. Dimensões: 198 × 47 × 35 mm; peso 1050 g. Referência de laboratório: BC10_67. Cadeia operatória: V + MF + R (Fig. 4E).

Cu: 86,00 ± 0,40	Sn: 12,00 ± 1,00	Pb: 1,90 ± 0,20
------------------	------------------	-----------------

3.2.4 – Minho

O contexto de procedência e as circunstâncias em que este machado de talão com duas argolas (Fig. 3F) foi descoberto são elementos desconhecidos (CORTEZ, 1946, p. 81; lám. 9, n. 227). L. Monteagudo coloca este exemplar no “tipo Viatodos” (29H) (MONTEAGUDO, 1977, p. 181, n. 1133), atribuindo-lhe uma cronologia de 800 a.C. (MONTEAGUDO, 1965, p. 33, n. 66). Número de inventário: MDDS 2010.0068. Dimensões: 220 × 65 × 36 mm; peso: 1074 g. Referência de laboratório: BC10_68. Cadeia operatória: V + MF + R + MF (Fig. 5F).

Cu: 85,90 ± 0,40	Sn: 14,00 ± 1,00	Pb: 0,40 ± 0,10	As: < 102 ppm
------------------	------------------	-----------------	---------------

3.2.5 – Noroeste de Portugal

Este machado de talão, com duas argolas e cone de fundição, encontra-se fragmentado ao nível do gume, faltando-lhe também as duas argolas. Apresenta uma fractura na zona mediana do talão (Fig. 3G). O contexto de procedência e as circunstâncias em que este machado foi encontrado são incertos (CORTEZ, 1946, p. 81, lám. 9: 224). Do ponto de vista tipológico é integrado no tipo Minho A (29A) de L. Monteagudo (1977, p.168, n. 1008). Número de inventário: MDDS 2010.0083. Dimensões: 153 × 28 × 32 mm; peso: 746 g. Referência de laboratório: BC10_83. Cadeia operatória: V (Fig. 5: G).

Cu: 80,60 ± 0,40	Pb: 19,00 ± 2,00	Fe: 0,06 ± 0,02
------------------	------------------	-----------------

3.3 – *Machados de alvado*

De um ponto de vista geográfico, em território português, os machados de alvado distribuem-se em dois núcleos principais, correspondentes ao norte de Portugal e aos territórios mais meridionais da Galiza, por um lado, e à Estremadura portuguesa, por outro: no primeiro caso, trata-se principalmente de machados de alvado com uma argola. No centro de Portugal ocorrem modelos mais maciços, prevalentemente de duas argolas (COFFYN, 1985, p. 221).

Com base tipológica, os machados de alvado são atribuídos a uma fase situada entre os séculos IX e VIII a.C. (COFFYN, 1985, p. 219): recentemente, esta cronologia foi confirmada pela ocorrência de um exemplar com duas argolas procedente de Vila Cova-a-Coalheira (Vila Nova de Paiva), precisamente de contextos datados do século VIII a.C. (MENDES, 2009, p. 91).

Machados de alvado, de importação, são documentados no depósito de Monte Sa Idda (Sardenha): neste contexto são atestados modelos com alvado quadrangular, com uma e duas argolas, com marcado reforço na zona do encabamento, com lâmina lisa ou nervurada, tipologicamente afins aos três exemplares que aqui apre-

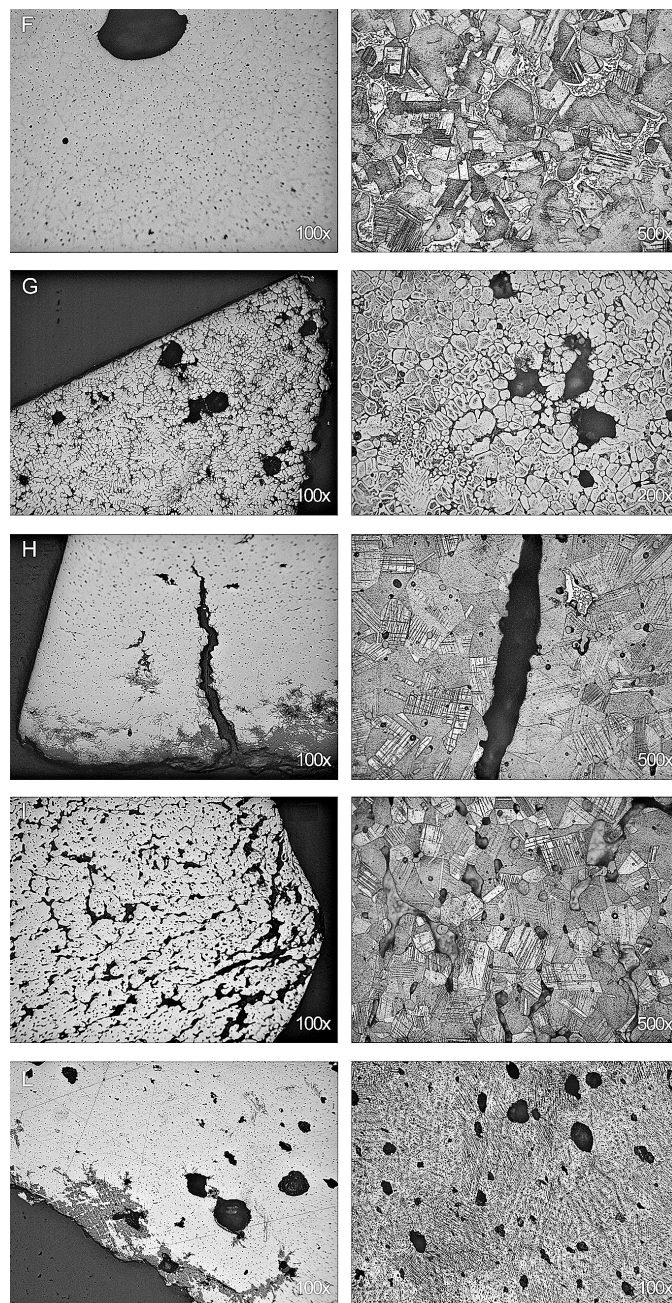


Fig. 5 – Microestruturas observadas antes (à esquerda) e após (à direita) o ataque.

sentamos. Conforme já indicámos, o depósito sardo é atribuído ao Bronze Final ou Ferro Inicial da cronologia italiana, correspondente ao século X a.C. (GIARDINO, 1995, Fig. 22, n.ºs 22, 24, 26), o que sugeriria a possibilidade deste modelo, em âmbito peninsular, ter uma cronologia mais alargada em relação ao que é normalmente aceite.

Tal como os outros tipos de machados, os de alvado também se associam, em termos contextuais, a uma marcada diversidade de situações. Desde logo, a sua presença é documentada em contextos habitacionais: já referimos, a este respeito, o machado procedente de escavações realizadas no povoado de Vila Cova-

-a-Coalheira (Vila Nova de Paiva) (MENDES, 2009, p. 91). Outros exemplares do mesmo tipo ocorrem em deposições singulares, como testemunham os machados encontrados no Campo da Falcoeira (Arouca) (BRANDÃO, 1962, p. 89) e na Quinta da Escota (Alenquer) (VEIGA, 1891, p. 221, “*Abrigada*”). Mas também são de mencionar outras ocorrências em que os machados de alvado integram depósitos múltiplos, geralmente pluritipológicos: é o caso Coles de Samuel (Soure) (PEREIRA, 1971), do Cabeço de Maria Candal (Ourém) (NOTÍCIAS, 1970; GUTIERREZ NEIRA *et al.*, 2011; VILAÇA *et al.*, no prelo), de Casal de Fiéis de Deus (VASCONCELOS, 1917/1919; MELO, 2000) e de Casais da Pedreira (Alenquer) (SAVORY, 1951, p. 366, 369; BOTTAINI *et al.*, 2012), na Estremadura. Nos conjuntos citados, os machados de alvado estão associados a outros tipos de instrumentos (machados de talão, escopros, foices, tenaz), armas (espadas, punhais e pontas de lança) e objectos de adorno (braceletes). Finalmente, a norte do rio Douro, um interessante conjunto múltiplo, também composto por um machado de alvado, é o de Vilela Seca (Chaves), já anteriormente citado (VILLAS-BÓAS, 1948).

3.3.1 – Candemil (Amarante)

Desconhecem-se as circunstâncias em que este machado de duas argolas (Fig. 3H) foi encontrado (CORTEZ, 1946, p. 85; lâm. III, n. 300). Esta peça já aparece citada no catálogo do Museu Municipal do Porto, publicado nos inícios do século XX, em que se dava conta apenas deste *machado larnaudiano com alvado quadrangular e duplo anel* (PEIXOTO, 1902, p. XV, n. 10). Cabe no “tipo Fiães” (41E) da tipologia de L. Monteagudo (1977, p. 247, n. 1709). Número de inventário: MDDS 2010.0084. Dimensões: 179 × 58 × 6 mm; peso: 1109 g. Referência de laboratório: BC10_84. Cadeia operatória: V + MF + R + MF (Fig. 5H).

Cu: 89,90 ± 0,40	Sn: 9,10 ± 0,90	Pb: 1,00 ± 0,10
------------------	-----------------	-----------------

3.3.2 – Castro de Fiães (Santa Maria da Feira)

Este machado de alvado com duas argolas (Fig. 3: I) foi encontrado em 1883 no Castro de Fiães, documentando, juntamente a alguns fragmentos de cerâmica, a fase inicial de ocupação do povoado (ALMEIDA & SANTOS, 1971, p. 153): todavia, o contexto arqueológico desta peça permanece desconhecido (cf. CORTEZ, 1946, p. 87, lâm. III). Insere-se no “tipo Fiães” (41E) da tipologia de L. Monteagudo (1977, p. 246, n. 1708). Número de inventário: MDDS 2010.0086. Dimensões: 150 × 67 × 60 mm; peso: 1042 g. Referência de laboratório. BC10_86. Cadeia operatória: V + MF + R + MF (Fig. 5 I).

Cu 77,40 ± 0,40	Sn: 7,80 ± 0,80	Pb: 15,00 ± 2,00	As: < 0,254 ppm
-----------------	-----------------	------------------	-----------------

3.3.3 – Lugar da Bouça (Vila Nova de Famalicão)

Trata-se de um machado de alvado com uma argola, de reduzidas dimensões (Fig. 3 L): esta peça (CORTEZ, 1946, p. 87, n. 302), tipologicamente muito interessante, terá aparecido juntamente com um machado de talão, com uma argola (CORTEZ, 1946, p. 73, n. 223), actualmente com paradeiro desconhecido. Os dois artefactos terão formado um depósito (MONTEAGUDO, 1977, p. 247, n. 1709). No entanto, desconhecemos o contexto e as circunstâncias em que o achado ocorreu. Do ponto de vista tipológico, o machado de alvado insere-se no “tipo Louro/Famalicão” (42D) da tipologia de L. Monteagudo (1977, p. 253; n. 1749). Número de inventário: MDDS 2010.0085. Dimensões: 141 × 37 × 38 mm; peso: 307 g. Referência de laboratório: BC10_85. Cadeia operatória: V (Fig. 5 L).

Cu 92,10 ± 0,40	Sn: 5,90 ± 0,60	Pb: 1,90 ± 0,20
-----------------	-----------------	-----------------

4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 – Composição química

As análises por XRF mostraram, dentro do conjunto dos dez machados, três distintos modelos composicionais: bronze (Cu + Sn), bronze chumbado (Cu + Sn + Pb) e cobre chumbado (Cu + Pb).

Discriminando os resultados de acordo com a tipologia dos machados, observa-se como os dois exemplares planos foram produzidos em ligas binárias de bronze, com teores de Sn em torno do 10%, o que confere às peças boas propriedades mecânicas. Dentro dos elementos secundários, o machado do Castro de Santo Ovídio apresenta impurezas inexpressivas de As ($0,37 \pm 0,04\%$) e de Ni ($0,31 \pm 0,04\%$), enquanto o exemplar de São Julião de Rei mostra teores mais significativos de Pb ($1,20 \pm 0,20\%$) e de As ($1,30 \pm 0,10\%$). Quanto a este último elemento químico, convém recordar que, a norte do rio Douro, a presença de As como impureza, não é algo de inédito neste tipo de machados. Entre os casos com presença superior a 1% ocorre citar dois exemplares procedentes de Barcelos (1,2% e 1% As) (BITTEL *et al.*, 1968, n.ºs 1408, 1409), um com origem incerta, talvez procedente de Pinhel (ou de Cervos?) (1,30% As) (CARDOZO, 1960, p. 185) e um do Monte de Choriz (Guimarães) (1,63% As) (CARDOZO, 1960, p. 185), entre outros.

As análises realizadas no conjunto dos cinco machados de talão permitem realçar algumas situações particularmente interessantes. É possível identificar três diferentes composições químicas. Um primeiro grupo de machados é constituído por bronzes binários: é o caso dos exemplares de Chaves e dos dois do Minho, com teores de Sn que se situam entre $11,00 \pm 1,00\%$ e $14,00 \pm 1,00\%$, com presença de elementos secundários, concretamente de Pb, que, no total, não ultrapassam os 2%.

Uma segunda situação de destaque é representada pelo machado de talão de Barcelos, que se enquadra numa metalurgia de tipo ternário (Cu, Sn e Pb), ainda que com uma presença moderada de Pb ($4,30 \pm 0,50\%$): no Noroeste Ibérico, a metalurgia ternária é geralmente vinculada ao mundo atlântico e atribuída à última fase do Bronze Final (cf. MONTERO-RUIZ *et al.*, 2003). Bronzes ternários são particularmente difusos na região, tal como documentado, apenas a título de exemplo, pelos machados do depósito de São Martinho de Bougado (Santo Tirso), com picos de Pb que, ao nível do cone de fundição, atingem valores superiores a 98% (COFFYN, 1985, p. 400); dentro do mesmo modelo composicional também se enquadram quatro machados de talão com cone de fundição originários de Vila Nova de Gaia (Porto), com teores de chumbo variáveis entre 16,40% e 28,40% (LOBATO, 1992/1993).

Finalmente, no lote de material que apresentamos merece destaque o machado de talão com cone de fundição referido como sendo originário do Norte de Portugal: ainda que a proveniência desta peça, tal como as circunstâncias em que terá aparecido e terá dado entrada no extinto Museu Municipal do Porto (cf. CORTEZ, 1946, p. 81), seja desconhecida, o machado apresenta uma composição química bastante invulgar na região entre os rios Douro e Minho. Trata-se de um cobre chumbado, isto é, de um metal composto por Cu ($80,60 \pm 0,40\%$) e Pb ($19,00 \pm 2,00\%$), não tendo sido detectado algum teor de Sn, mas apenas uma quantidade insignificante de Fe ($0,06 \pm 0,02\%$).

Dentro do mesmo padrão composicional, e limitadamente ao território actualmente português, também podemos referir um machado de talão originário do Monte de Góis (ou Goes) (Vila Nova de Cerveira): a peça, cujo contexto arqueológico é desconhecido, é formada por Cu (61,48%) e Pb (25,75%), com uma presença vestigial de Sn (0,65%) (SIRET, 1913). Mais a sul, um outro paralelo bastante interessante é constituído por um cinzel recentemente estudado e procedente do Castro de Argemela (Fundão) (95,8% Cu; 0,23% Sn; 2,11% Pb; 1,73% As; 0,097% Ag) (VILAÇA *et al.*, 2012, p. 445).

Finalmente, dos três machados de alvado analisados dois, são fabricados com ligas binárias, sendo o último constituído por um bronze chumbado. Os primeiros apresentam uma composição diferente, particularmente no que toca a presença de Sn, presente com um teor de $9,10 \pm 0,90\%$ no machado de Candemil e de $5,90 \pm 0,60\%$ no exemplar de Lugar da Bouça. Quanto aos elementos secundários, realça-se a presença de Pb, respectivamente de $1,00 \pm 0,10\%$ e de $1,90 \pm 0,20\%$, o que não pode ser considerado como o resultado de uma adição intencional (ROVIRA LLORENS, MONTERO-RUIZ & CONSUEGRA RODRÍGUEZ, 1991, p. 62).

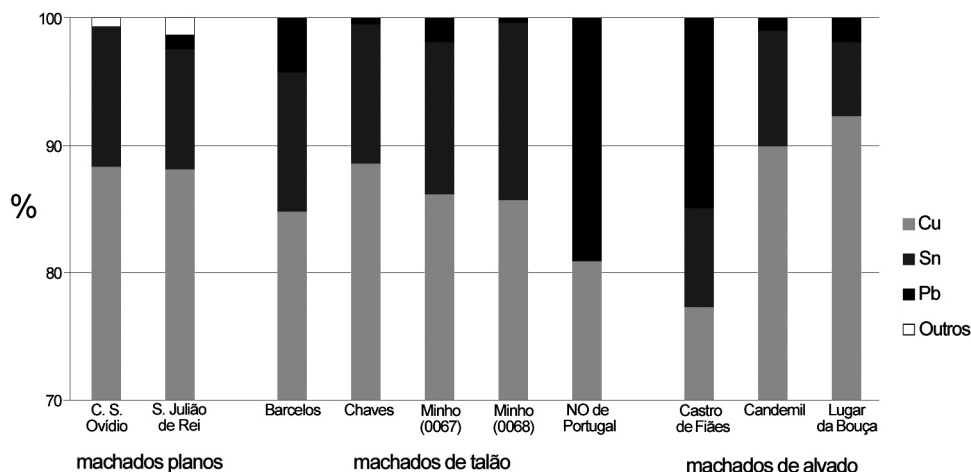


Fig. 6 – Histograma de distribuição dos teores de Cu, Sn, Pb e dos outros elementos químicos detectados.

Finalmente, o machado do Castro de Fiães cabe nas produções ternárias, com uma presença de Pb de $15,00 \pm 2,00\%$. Se, até há uns anos, as ligas de Cu, Sn e Pb estavam maioritariamente associadas aos machados de talão (cf. MONTERO-RUIZ *et al.*, 2003, p. 2), o exemplar de alvado do Castro de Fiães vem agora reforçar um alargamento da metalurgia ternária também a outras tipologias metálicas. Para além do exemplar por nós apresentado, nos últimos anos, as análises realizadas em diversos artefactos tipologicamente afins permitiram identificar outros casos de machados de alvado em ligas ternárias, todos procedentes de sítios a norte do Rio Vouga. É o caso dos machados da Ribeira (Braga) (7% Pb) (BETTENCOURT, 2001, p. 31), de Santo Tirso (Porto) (12,4% Pb) (MELO & ARAÚJO, 2000, p. 56) e de Vila Cova-a-Coalheira (Vila Nova de Paiva) (12,44% Pb) (MENDES, 2009, p. 91).

4.2 – Caracterização metalográfica

A observação ao microscópio metalográfico dos machados, antes do ataque químico, permitiu identificar metais bastante heterogéneos e com uma presença difusa de porosidades e de fissuras que resultarão de defeitos de vazamento.

O ataque com cloreto férrico e ácido clorídrico em solução aquosa permitiu reconhecer três distintas cadeias operatórias (Fig. 7): os machados de talão de Barcelos (2010.0078) e do Norte de Portugal (2010.0083), para além do machado de alvado do Lugar da Bouça (2010.0085) mostram uma típica microestrutura de

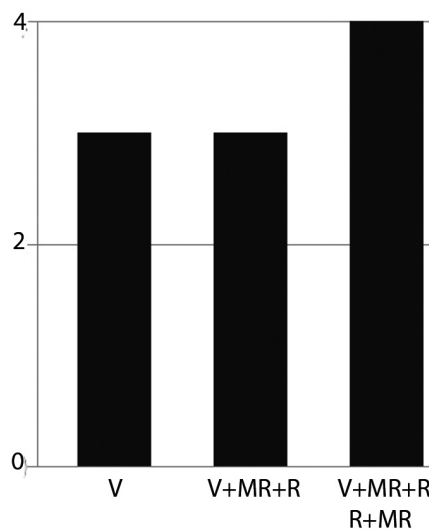


Fig. 7 – Histograma das cadeias operatórias observadas.

fundição, com a presença de dendrites bem definidas. Esta situação sugere que os machados, após terem sido retirados do molde, não foram sujeitos a qualquer tratamento termomecânico. Os machados 2010.0078 e 2010.0085 manifestam dendrites com uma morfologia estreita, indiciando um arrefecimento do metal bastante rápido.

Os restantes machados revelam uma microestrutura resultante de tratamentos térmicos e de deformação plástica: é o caso dos machados planos de São João de Rei (2010.0062) e do Castro de Santo Ovídio (2010.0060), para além do exemplar de talão do Minho (2010.0067), caracterizados pela presença de grãos recristalizados. Nos outros machados são visíveis grãos sulcados por bandas de deformação que sugerem uma forja em frio final, com o objectivo de incrementar a dureza do metal por deformação: é o caso dos exemplares de talão do Minho (2010.0068) e de Chaves (2010.0063), para além dos de alvado, de Candemil (2010.0084) e Castro de Fiaes (2010.0086). Neste último caso, como vimos anteriormente, trata-se de um bronze chumbado.

5 - NOTAS FINAIS

O presente estudo procedeu à análise química e microestrutural de um conjunto de dez machados de distintas tipologias (planos, de talão e de alvado) procedentes de achados avulsos ocorridos na região norte do actual território Português. As características morfológicas destes elementos metálicos permitem atribuí-los a um leque cronológico bastante amplo, situado entre o Bronze Médio e o Bronze Final ou até aos inícios da Idade do Ferro (séculos XVII-VIII a.C.).

No que toca à composição química, os resultados apresentados, independentemente de considerações tipológicas, mostram uma situação bastante diversificada, tendo sido detectados bronzes binários (Cu + Sn), bronzes chumbados (Cu + Sn + Pb) e cobres chumbados (Cu + Pb). No conjunto, os dados apresentados, permitem valorizar essencialmente dois pontos centrais: em primeiro lugar, a presença de ligas ternárias, já não estreitamente vinculadas apenas aos machados de talão. O incremento de análises realizadas nos últimos anos tem permitido incluir no âmbito deste padrão deposicional outros tipos metálicos, principalmente machados de alvado. Por outro lado, ocorre realçar a presença de um machado de talão procedente do Noroeste de Portugal e fabricado com uma liga de cobre chumbado, de acordo com um padrão composicional pouco difuso na região que abordámos.

Perante esta situação bastante heterogénea em termos de composição química, teremos que realçar um último elemento, comum a todos os machados e independente de qualquer consideração de natureza tipológica e/ou cronológica: para além da reduzida presença de elementos secundários, nenhum dos artefactos analisados apresenta teores significativos de Fe. Este dado aponta para machados obtidos a partir de processos de redução bastante primitivos, que só se alterarão com a chegada dos Fenícios à Península Ibérica (CRADDOCK & MEEKS, 1987).

As metalografias permitiram identificar três cadeias operatórias distintas: dos dez machados, três apresentam uma estrutura dendrítica típica de processos de fundição: esta situação indica que os machados, após vazamento, não foram sujeitos a qualquer tipo de tratamento posterior à remoção da peça do molde. Os restantes são fabricados de acordo com um modelo de trabalho que inclui tratamentos térmicos e mecânicos mais ou menos intensos, com o objectivo de conferir ao metal maior dureza e resistência física. Estas características apontam para a voluntariedade de preparar adequadamente as peças, de modo a serem utilizadas em actividades práticas. Os diversos tratamentos identificados não parecem estar relacionados com as características morfo-tipológicas dos próprios machados.

Infelizmente, a falta de contextos arqueológicos associáveis aos machados apresentados no presente estudo impede retirar conclusões, sobretudo no que diz respeito ao contexto social e cultural destes materiais. Fica, portanto, um contributo que, numa perspectiva diacrónica, acrescenta novos dados sobre a metalurgia arcaica do Norte de Portugal.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Doutora Maria Isabel Cunha e Silva, Directora do Museu de Arqueologia D. Diogo de Sousa, Braga, Portugal, por ter autorizado o estudo dos materiais apresentados e aos técnicos daquele museu pela colaboração ao nível de restauro do material estudado; também não queremos deixar de agradecer os técnicos da mesma instituição, particularmente a Isabel Marques, Vítor Torres e Maria Clara Lobo pelo tratamento e pelo restauro do material. Finalmente, agradecemos ao Dr. Ignacio Montero-Ruiz (CCHS-CSIC, Madrid) pela disponibilidade e por nos ter autorizado a utilização dos laboratórios do CSIC para a realização do estudo metalográfico. O primeiro autor agradece à FCT, pela bolsa de doutoramento SFRH/BD/36813/2007.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, C. A. & SANTOS, E. (1971) – O Castro de Fiães. *Revista da Faculdade de Letras – História* 2. Porto, p. 147-168.
- BETTENCOURT, A. M. (2001) – Aspectos da metalurgia do bronze durante a proto-história do Entre Douro e Minho. *Arqueologia*. Porto, 26, p. 41-55.
- BITTEL, K.; JUNGHANS, S.; OTTO, H. SANGMEISTER, E. & SCHRODER, M. (1968) – *Studien zu den Anfängen der Metallurgie*, Band 2, Teil 3, Berlin: Gebr. Mann Verlag.
- BOTELHO, H. (1899-1903) – Instrumentos de bronze no concelho de Villa Real (Tráz-os-Montes). *Portugalia* I. Porto, p. 825-827.
- BOTTAINI, C. (2012) – Deposizioni metalliche del Bronzo finale (XIII-VIII sec. a.C.) nel Portogallo settentrionale. Il ripostiglio di Veatodos (Barcelos, Braga), *Atti del VII Congresso Nazionale di Archeometria*. Modena: Patron Editore Bologna (Itália) (CD). (ISBN 9788855531665).
- BOTTAINI, C.; GIARDINO, C. & PATERNOSTER, G. (no prelo) – Solveira Hoard (Northern Portugal). A multi-disciplinary”, in *Proceedings of the 3rd International Conference Archaeometallurgy in Europe 2011*. Bochum (29-06/01-07/2010), Alemanha.
- BOTTAINI, C.; SILVA, A. L.; COVITA, D.; MOUTINHO, L. & VELOSO, J. (2012) – Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of archeological metal artifacts from the Final Bronze Age, *X-Ray Spectrometry* 41 (3), p. 144-149.
- CARDOZO, M. (1960) – Breves observações a propósito das análises espectrográficas de alguns instrumentos metálicos da Idade do Bronze, pertencentes ao Museu de Martins Sarmento. *Revista de Guimarães*, 70 (1-2), p. 169-184.
- COFFYN, A. (1985) – *Le Bronze Final Atlantique dans la Péninsule Ibérique*. Paris: Diffusion de Bocard.

- COMENDADOR REY, B. (1999) – Cambios en la escala de producción metalúrgica durante las fases finales de la edad del bronce en el noroeste peninsular. *Revista de Guimarães*, Volume Especial, 2, p. 515-537.
- CORTEZ, F. R. (1946) – *Machados e outros objectos de bronze*. Porto: Museu Nacional de Soares dos Reis.
- CORTEZ, F. R. (1951) – O Esconderijo de Moreira (Monção). *Trabalhos de Antropologia e de Etnografia* 13 (1-2), p. 155-161.
- COSTA, J. G. (1963) – Achado arqueológico encontrado em Solveira, concelho de Montalegre, em Abril de 1961. *Actas do II Colóquio Portuense de Arqueologia*. Porto: Centro de Estudos Humanísticos, p. 119-125
- DOMERGUE, C. (1987) – *Catalogue des mines et des fonderies antiques de la péninsule ibérique*. Madrid: Diffusion de Bocard.
- FORTES, J. (1902) – Instrumentos de bronze. *O Archeologo Português*, Série I (7), p. 102-106.
- FORTES, J. (1905-1908a) – Thesouro de Viatodos. Da idade do Bronze. *Portugalia* 2 (1-4), p. 110-111.
- FORTES, J. (1905-1908b) – Esconderijo morgeano da Carpinteira (Melgaço). *Portugalia* 2 (1-4), p. 475.
- FORTES, J. (1905-1908c) – Esconderijo morgeano de Ganfei (Valença). *Portugalia* 2 (1-4), p. 661.
- GIARDINO, C. (1995) – *Il Mediterraneo occidentale fra il XVI e l'VIII sec. a. C. Cerchie minerarie e metallurgiche - West Mediterranean between 14th and 8th century B.C. Mining and metallurgical spheres*. Oxford: Archaeopress (BAR International Series 612).
- GUTIÉRREZ NEIRA, P. C.; ZUCCHIATTI, A.; MONTERO-RUIZ, I.; VILAÇA, R.; BOTTAINI, C.; GENER, M. & CLIMENT-FONT, A. (2011) – Late Bronze Age hoard studied by PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 269, p. 3082-3086.
- HARRISON, R.; CRADDOCK, P. & HUGHES, M. (1981) – A Study of the Bronze Age Metalwork from the Iberian Peninsula in the British Museum. *Ampurias* 43, p. 113-179.
- KRISTIANSEN, K. (1984) – Ideology and material culture: an archaeological perspective. In Spriggs, Matthew (Ed.), *Marxist Perspectives in Archaeology*. Cambridge: Cambridge University Press, p. 72-100.
- LOBATO, M. J. F. (1992/1993) – Os machados de bronze da Coleção do Museu Municipal Azuaga. Contributo para a paleometalurgia do Bronze no Norte de Portugal. *Portugalia*, Nova Série 13/14, p. 159-172.
- MELO, A. A. & ARAÚJO, M. F. (2000) – Machado de bronze de Santo Tirso. *Santo Tirso Arqueológico*, Série 2 (2-3), p. 53-63.
- MENDES, S. L. (2009) – *O Castro de Vila Cova-à-Coelheira (Vila Nova de Paiva, Viseu): a ocupação proto-histórica*. Viseu: Centro de Estudos Pré-Históricos da Beira Alta (*Estudos Pré-históricos*, 14).
- MONTEAGUDO, L. (1965) – Hachas prehistóricas de Europa occidental. *Conimbriga* 4, p. 13-35.
- MONTEAGUDO, L. (1977) – *Die Beile auf der Iberischen Halbinsel* 6. Munchen: Prähistorische Bronzefunde IX.
- MONTERO-RUIZ, I.; ROVIRA LLORENS, S.; DELIBES, G.; FERNÁNDEZ MANZANO, J.; FERNÁNDEZ-POSSE, D.; HERRÁN, J. I.; MARTÍN, C. & MAICAS, R. (2003) – High leaded bronze in the Late Bronze Age metallurgy of the Iberian Peninsula. In *Archaeometallurgy in Europe (24-26 september 2003)*. Milan: Associazione Italiana di Metallurgia.
- MONTERO-RUIZ, I.; GORNÉS HACHERO, J. S.; NICOLÁS MASCARÓ, J. & GUAL CERDÓ, J. (2005) – Aproximación a la metalurgia prehistórica de Menorca entre el 2000 y el 650 cal AC. *Mayurqa* 30, p. 289-306.

- NOTÍCIAS (1970) – *O Arqueólogo Português*, Série 3. IV, p. 324.
- PEIXOTO, R. (1902) – *Guia do Museu Municipal do Porto*. Porto: Typographia Central.
- PEREIRA, M. A. H. (1971) – O esconderijo do bronze final de Coles de Samuel (Soure). *Arqueologia e História* 9.^a série, 3, p. 165-174.
- ROVIRA LLORENS, S. (2004) – Tecnología metalúrgica y cambio cultural en la Prehistoria de la Península Ibérica. *Norba. Revista de Historia* 17, p. 9-40.
- ROVIRA LLORENS, S.; MONTERO-RUIZ, I. & CONSUEGRA RODRÍGUEZ, S. (1991) – Metalurgia Talayotica reciente: nuevas aportaciones. *Trabajos de Prehistoria* 48, p. 51-74.
- SAVORY, H. N. (1951) – A Idade do Bronze Atlântico no Sudoeste da Europa. *Revista de Guimarães* 61 (3-4), p. 323-377.
- SENNA-MARTINEZ, J. C. (1994) – Entre Atlântico e Mediterrâneo: algumas reflexões sobre o Grupo Baiões/Santa Luzia e o desenvolvimento do Bronze Final Peninsular. *Trabalhos de Arqueologia da EAM* 2, p. 215-232.
- SIRET, L. (1913) – *Questions de Chronologie et d'Ethnographie Iberiques*. Paris: Paul Geuthner.
- TEIXEIRA, C. & FERNANDES, M. S. C. (1963) – Machados planos de bronze de Montalegre. *Trabalhos de Antropologia e Etnologia* 19 (2), p. 169-173.
- TILLEY, C. (1996) – *An Ethnography of the Neolithic: Early Prehistoric Societies in Southern Scandinavia*. Cambridge; New York: Cambridge University Press.
- VEIGA, E. (1891) – *Antiguidades monumentaes do Algarve: tempos prehistoricos*. Lisboa: Imprensa Nacional. 4.
- VILAÇA, R.I (2006) – Depósitos de Bronze do Território Português. Um debate em aberto. *O Arqueólogo Português*, Série III, 24, p. 9-150.
- VILAÇA, R.; ALMEIDA, S.; BOTTAINI, C.; MARQUES, J. N. & MONTERO-RUIZ, I. (2012) – Metalurgia do castro do Cabeço da Argemela (Fundão): formas, conteúdos, produções e contextos. *Actas do 1.º Congresso Internacional Povoamento e Exploração de Recursos Mineiros na Europa Atlântica Ocidental*. Braga, p. 427-452 .
- VILAÇA, R.; BOTTAINI, C. & MONTERO-RUIZ, I. (no prelo) – O Depósito do Cabeço de Maria Candal, Freixianda (Ourém, Portugal). *O Arqueólogo Português*.
- VILLAS-BÔAS, J. S. P. (1948) – Hallazgos del Bronce atlántico en Portugal. In *Actas y Memorias Sociedad Española de Antropología, Etnografía y Prehistoria. Homenaje a J. M. Santa Olalla* 3 (1-4), p. 36-43.

OCORRÊNCIA DE CONTAS DE FLUORITE NO NEOLÍTICO FINAL E NO CALCOLÍTICO DA ESTREMADURA (PORTUGAL)

João Luís Cardoso¹, S. Domínguez-Bella² & J. Martínez López²

Resumo

Estuda-se uma grande conta de colar de formato toneliforme recolhida no povoado calcolítico fortificado de Leceia (Oeiras, Portugal) analisada por estereomicroscopia e difracção de Raios X. Confirmou-se a atribuição a fluorite desta conta, mediante a determinação da respectiva composição mineralógica, feita anteriormente por observação directa.

Este exemplar vem somar-se a outras contas de fluorite, de diversos formatos e tamanhos, anteriormente identificadas na Estremadura portuguesa, recolhidas em diversas grutas naturais da mesma região, utilizadas como necrópoles no decurso do Neolítico Final/Calcolítico. Trata-se da gruta da Casa da Moura, Óbidos; das grutas do Poço Velho, Cascais; e da Lapa do Bugio, Sesimbra. Estas ocorrências evidenciam uma rede organizada de distribuição desta matéria-prima, considerada de prestígio, embora sejam vários os centros produtores originais, dadas as diferenças que se observam entre os diversos exemplares conhecidos, já que a fluorite é desconhecida na área estremenha. Assim, discutem-se as prováveis origens destas contas, tendo presente que a fluorite é mineral frequentemente associado a jazigos pegmatíticos ou filoneanos de natureza hidrotermal, bem conhecidos na região ocidental da Península Ibérica.

Palavras-chave: Arqueometria, fluorite, Pré-História, Estremadura portuguesa

Abstract

In this work we study a large bead with a toneliform format collected in the Chalcolithic settlement of Leceia (Oeiras). The piece was analysed by estereomicroscopy and direct X Ray diffraction. It is made of fluorite, as the direct observation already presumed. This piece adds to other fluorite beads of different formats and sizes, previously identified by chemical analysis and direct observation, in several natural caves of the same region, used as necropolis, during the Late Neolithic and the Chalcolithic. We mean the cave of Casa da Moura (Óbidos), the caves of Poço Velho (Cascais); and the cave of Lapa do Bugio (Sesimbra). These occurrences show an organized network for the distribution of this natural and prestigious resource though several production centres should exist, given the differences observed, and fluorite being an unknown substance in the region of occurrence of these finds. We discuss the probable origins of the pieces, since fluorite is a mineral usually associated to pegmatitic layers of hydrothermal origin, well known in the occidental regions of the Iberian Peninsula.

Keywords: Archaeometry, fluorite, Prehistory, Portuguese Estremadura region

1 – INTRODUÇÃO

A primeira conta pré-histórica identificada laboratorialmente como fluorite, no território português e por certo na Península Ibérica, corresponde a belo exemplar translúcido e de coloração ligeiramente violácea, recolhido nas escavações efectuadas no século XIX por Nery Delgado na gruta natural da Casa da Moura (Óbidos) (CARREIRA & CARDOSO, 2001/2002, Fig. 53, n.º 7). Com efeito, A. Bensaúde integrou-a no trabalho pioneiro dedicado às determinações mineralógicas por meios laboratoriais de artefactos pré-históricos conservados no Museu da então designada Secção dos Trabalhos Geológicos de Portugal (BENSAÚDE, 1884, p. 692-693).

¹Universidade Aberta, Lisboa, Portugal. Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras (Câmara Municipal de Oeiras). cardoso18@netvisao.pt

²Departamento Ciencias de la Tierra, Universidad de Cádiz. Puerto Real, 11510, Cádiz, España. salvador.dominguez@uca.es; javier.martinez@uca.es

Em 1958, ao se apresentarem os resultados das explorações realizadas em 1946 e 1947 nas grutas do Poço Velho, dentro da área urbana da vila de Cascais, foram publicadas abundantes contas, organizadas artificialmente em um colar, entre as quais se mencionaram uma ou várias de fluorite (PAÇO, BARTHOLÓ & BRANDÃO, 1959, Fig. 6). Efectivamente, a observação directa deste conjunto, conservado no Museu Condes de Castro Guimarães, em Cascais, veio confirmar que um dos exemplares, de tonalidade verde-esmeralda e translúcida, poderá corresponder a uma conta realizada neste mineral.

Mais tarde, ao estudar-se o espólio recolhido nas escavações realizadas por E. da Cunha Serrão e G. Marques na Lapa do Bugio (Sesimbra), foram assinaladas duas contas de fluorite, possuindo ambas tonalidade verde-clara, apresentando-se também translúcidas (CARDOSO, 1992, Est. 39, n.ºs 17 e 28).

Também classificada como sendo de fluorite, é uma conta recolhida no decurso das escavações arqueológicas conduzidas por um de nós (J. L. C.) no povoado pré-histórico de Leceia (Oeiras) (CARDOSO, 1997, p. 97), com tonalidade amarelada, sendo, como as anteriores, translúcida. Esta realidade indica que a importação de artefactos de fluorite, por parte das populações neolíticas e calcolíticas da Estremadura, embora excepcional, assumiu a forma de adornos de evidente raridade mas de ampla difusão, talvez já transformados desde as regiões de origem, situadas pelo menos cerca de três centenas de quilómetros de distância (Fig. 1).

Foram as atraentes características mineralógicas da fluorite, como a cor, o brilho, e o seu aspecto transparente ou translúcido que, por certo, justificaram a sua importação e ulterior difusão pela vasta região estremenha, onde a ocorrência desta espécie mineral se desconhece (Fig. 5).

Justificava-se, pois, a elaboração de um trabalho em que se sistematizassem e caracterizassem as ocorrências conhecidas, tarefa agora concretizada.

2 - INVENTÁRIO E CONTEXTOS ARQUEOLÓGICOS

São cinco as contas de fluorite, presumivelmente utilizadas em colares, conhecidas na Estremadura portuguesa, das quais apenas duas foram sujeitas a análises laboratoriais: a recolhida na gruta da Casa da Moura, no século XIX, e a proveniente do povoado pré-histórico de Leceia (Fig. 2).

1 – *Conta da gruta da Casa da Moura (Óbidos)*. Trata-se de um grande exemplar de contorno toneliforme (Fig. 2, n.º 1), perfurado de ambos os lados por movimento rotativo de uma broca, cujas estrias são bem visíveis. Como assinalou A. Bensaúde, a perfuração aproveitou um dos eixos cristalográficos principais; de início, a massa cristalina teria a forma de um octaedro, tendo-se obtido a forma actual pelo arredondamento das arestas do cristal, que exhibe clivagem perfeita, observável no interior do mesmo. A análise química então efectuada baseou-se na extracção de um pequeno fragmento apenas com o tamanho de meio milímetro, que em nada afectou o objecto, o qual possui o comprimento máximo de 2,8 cm e o diâmetro de 2,5 cm.

A gruta da Casa da Moura forneceu abundantes espólios pré-históricos; para a época em que pode ser situada esta conta, registaram-se materiais do Neolítico Final e do Calcolítico; com efeito, apesar de as produções cerâmicas do Neolítico Antigo serem numerosas (CARREIRA & CARDOSO, 2001/2002), não se considerou esta possibilidade, já que, então, as redes de distribuição destes tipos de produtos sumptuários seriam ainda embrionárias. Recente contributo, baseado na datação de um numeroso conjunto de calcâneos humanos, de indivíduos diferentes, veio ilustrar que a utilização funerária da gruta, com início no Neolítico Antigo, se estendeu, mais tarde, em continuidade, ao longo de todo o IV milénio a.C., atingindo a primeira metade do milénio seguinte, ou seja, entre o Neolítico Médio e o Calcolítico Inicial (CARVALHO & CARDOSO, 2010/2011).

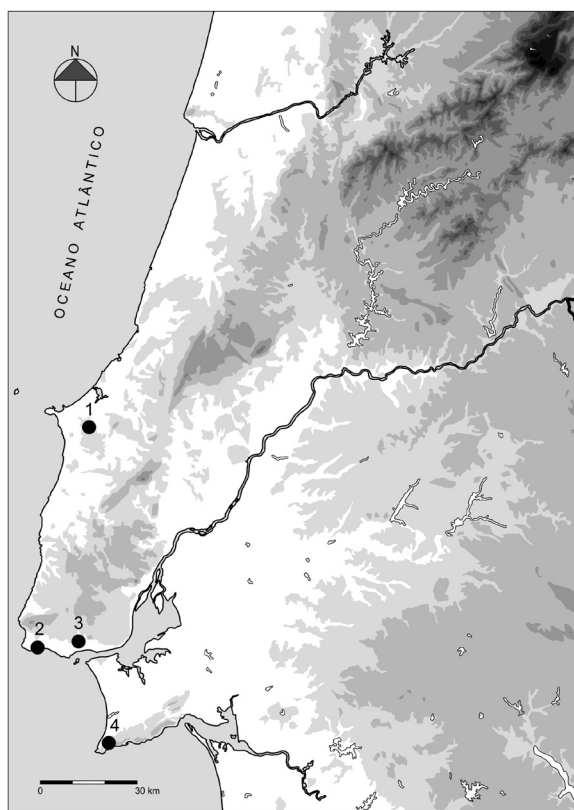


Fig. 1 - Distribuição geográfica das contas pré-históricas de fluorite da Estremadura portuguesa. 1 - gruta da Casa da Moura (Óbidos); 2 - grutas do Poço Velho (Cascais); 3 - povoado pré-histórico de Leceia (Oeiras); 4 - Lapa do Bugio (Sesimbra).

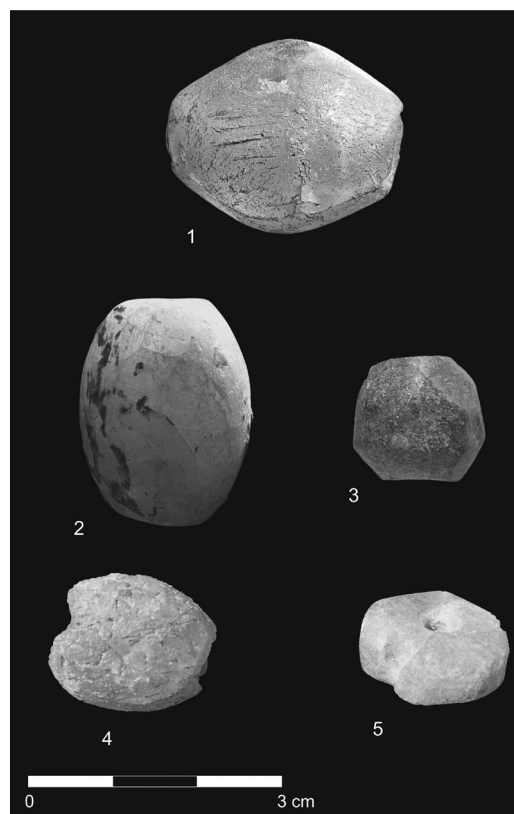


Fig. 2 - Contas pré-históricas de fluorite da Estremadura portuguesa. 1 - gruta da Casa da Moura (Óbidos); 2 - povoado pré-histórico de Leceia (Oeiras); 3 - grutas do Poço Velho (Cascais); 4 e 5 - Lapa do Bugio (Sesimbra).

2 - *Conta do povoado pré-histórico de Leceia (Oeiras)*. Morfologicamente, esta conta assemelha-se à anterior (Fig. 2, n.º 2), exibindo corpo toneliforme e tamanho assinalável: 2,7 cm de comprimento por 2,1 cm de diâmetro. A sua coloração é amarelo-pálido e o seu aspecto translúcido permite observar, tal como na conta anterior, inúmeras descontinuidades internas, correspondentes a planos de clivagem.

O contexto de recolha corresponde ao Calcolítico Inicial da Estremadura (cerca 2900/2800-2600/2500 anos a.C.), sendo o único exemplar recolhido em ambiente de carácter habitacional.

3 - *Conta das grutas do Poço Velho (Cascais)*. O único exemplar de fluorite, de entre as numerosas e belas contas conservadas tanto no Museu Geológico das escavações realizadas sob a direcção de Carlos Ribeiro, no século XIX, como já no século XX, pertencentes ao Museu Condes de Castro Guimarães, em Cascais, onde esta se conserva, exhibe o formato sub-octaédrico, com 1,4 cm de diâmetro médio (Fig. 2, n.º 3). Esta forma pode ter resultado de um cristal octaédrico, o qual, sendo sucessivamente polido, teria conduzido à morfologia final, em que se evidenciam diversas facetas em parte herdadas do cristal original, em parte resultantes da abrasão. A cor é claramente mais escura do que o exemplar de Leceia, correspondendo a um verde-esmeralda. Tal como os anteriores, o exemplar é translúcido, o que permite observar a sua estrutura interna, com descontinuidades resultantes de planos de clivagem. A furação, como é usual, foi obtida por rotação de uma broca a partir de ambas as extremidades.

A cronologia desta conta poderá situar-se tanto no Neolítico Final como no Calcolítico: ambas as épocas se encontram bem representadas na estação, então utilizada como necrópole (PAÇO, 1941; PAÇO, BÁRTHOLO & BRANDÃO, 1959; GONÇALVES, 2008).

4 – *Contas da Lapa do Bugio (Sesimbra)*. As intervenções realizadas nesta gruta sepulcral natural na segunda metade da década de 1950 e primeira metade da década seguinte, por E. da Cunha Serrão, R. Monteiro e G. Marques, permitiram a recolha de copioso espólio, desde o Neolítico Antigo à Idade do Ferro, abarcando mesmo épocas ulteriores (SERRÃO, 1975). O Museu Municipal de Sesimbra conserva duas contas de fluorite (Fig. 2, n.ºs 4 e 5), recolhidas no decurso dessas intervenções, infelizmente sem outras referências de proveniência (CARDOSO, 1992, Est. 39, n.ºs 17 e 28). É provável que a sua cronologia não seja distinta da dos exemplares anteriores, situando-se entre o Neolítico Final e o Calcolítico. Uma delas, de formato bombeado como os exemplares de Casa da Moura e de Leceia, possui porém dimensões mais modestas: 1,8 cm de comprimento por 1,6 cm de diâmetro. A outra tem formato discóide espesso, sendo a única deste tipo, com o diâmetro de 1,8 cm e a espessura de 0,6 cm. Ambas exibem furações obtidas a partir das duas extremidades. A coloração de ambas é idêntica, sendo verde-clara e de aspecto translúcido e, apesar de o exemplar de maiores dimensões se encontrar mal conservado, são evidentes os planos de clivagem do cristal.

3 – MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS

Recorrendo a processos não destrutivos estudou-se a conta de fluorite recolhida em Leceia, primeiramente mediante estereomicroscopia óptica e luz ultravioleta, seguida de análise por difracção de Raios X.

Da observação microscópica conclui-se que se trata de uma conta de fluorite cristalina, possivelmente executada sobre um grande cristal ou um agregado macrocristalino de fluorite translúcida de coloração amarelo-pálida.

O difractograma de raios X foi recolhido num aparelho Bruker D-8 Advance (Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología, Universidad de Cádiz), usando-se a radiação Cu K α , com um passo de 0.030° entre 3° <= 2 θ <= 75° e um tempo de acumulação por passo de 1 seg. A amostra foi centrada no difratómetro com a ajuda de ponteiros laser, sendo esta técnica analítica de carácter absolutamente não destrutivo.

O difractograma identificou com clareza a natureza mineralógica da conta de colar, como sendo a fluorite, não tendo sido identificadas outras fases minerais na mesma (Fig. 3).

Constatou-se ainda, como seria esperável, a presença nesta conta de ténue fluorescência face à luz UV de onda curta e longa (Fig. 4).

A ausência de inclusões visíveis de outros minerais nas contas de fluorite objecto deste estudo, impediu a utilização de critérios que permitissem conhecer a paragénese mineral presente em cada caso, dificultando assim a determinação das respectivas áreas de procedência.

4 – DISTRIBUIÇÃO DA FLUORITE NA PENÍNSULA IBÉRICA

Na Península Ibérica, existem jazigos onde a fluorite constitui o principal mineral, sem prejuízo de corresponder, em muitos jazigos de minerais metálicos, a mineral secundário.

Geneticamente, pode ocorrer em jazigos de tipo hidrotermal de média e alta temperatura, por vezes em contacto com rochas carbonatadas; como mineral acessório em jazigos ortomagmáticos, como é o caso em aplitos graníticos; e ainda em rochas de tipo pegmatítico-pneumatolítico, ocorrendo juntamente com outros minerais como o topázio e a cassiterite (Fig. 5).

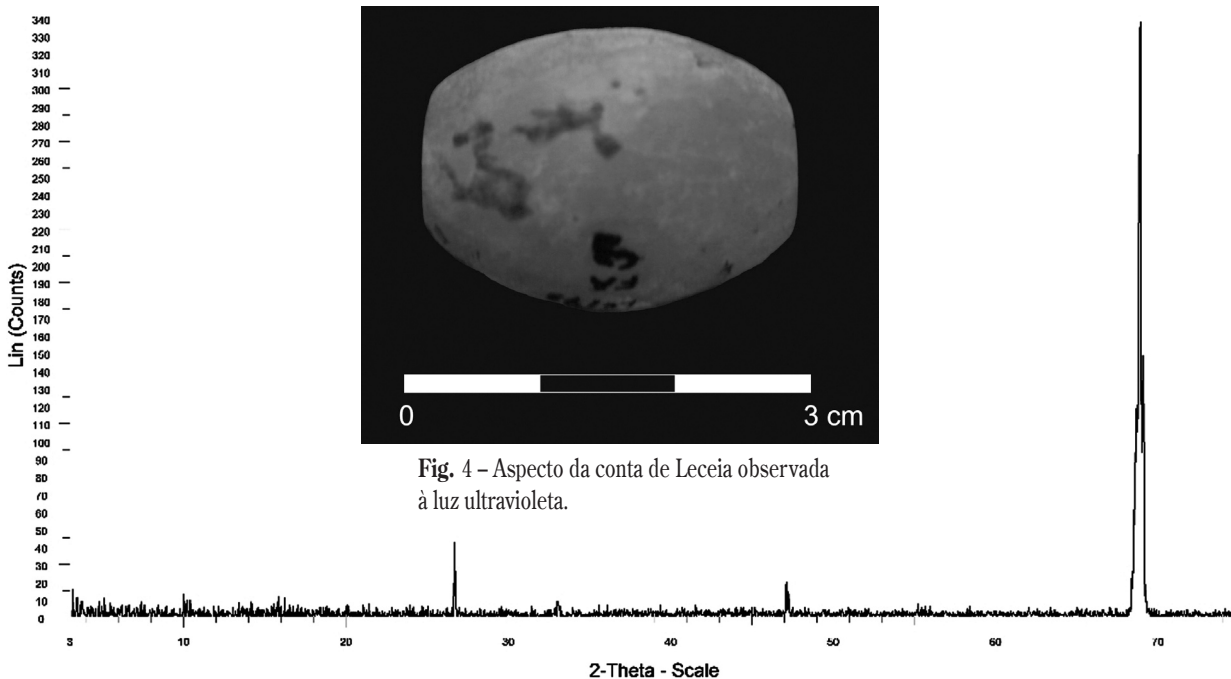


Fig. 4 - Aspecto da conta de Leceia observada à luz ultravioleta.

Fig. 3 - Difractograma de raios X obtido sobre a conta de fluorite de Leceia.

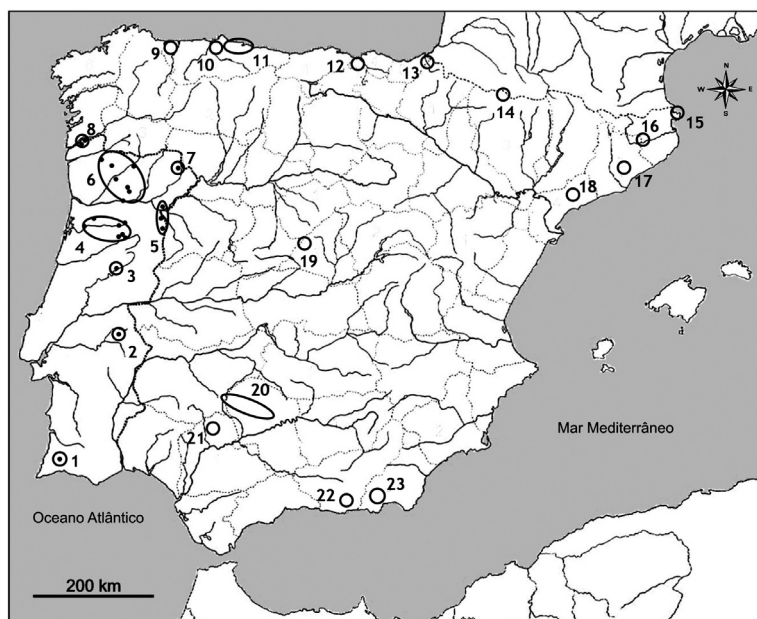


Fig. 5 – Distribuição das principais ocorrências de fluorite na Península Ibérica. 1- Pedreira de Nave, Monchique (Faro); 2 - Alter Pedroso, Alter do Chão (Portalegre); 3 - Mina da Panasqueira, Covilhã (Castelo Branco); 4 - Mangualde, Penalva do Castelo, S. Pedro do Sul, Ferreira de Aves e Vila Nova de Paiva (Viseu) e Sever do Vouga (Aveiro); 5 - Freixo de Espada-à-Cinta (Bragança); Almeida e Vila Nova de Foz-Côa (Guarda); 6 - Terras de Bouro (Braga); Chaves, Montalegre, Ribeira de Pena, Sabrosa, Lamesas, S. Tomé do Castelo e Peso da Régua (Vila Real); 7 - Coelhoso (Bragança); 8 - Valença do Minho (Viana do Castelo); 9, 10, 11 - Astúrias; 12 - Carranza, Vizcaya; 13 - Guipúzcoa; 14 - Sallent de Gállego (Huesca); 15 - Gerona; 16, 17 - El Papiol, San Cugat (Barcelona); 18 - Ulldemolins (Tarragona); 19 - Colmenar del Arroyo (Madrid); 20 - Hornachuelos, Fuenteovejuna, Cerro Muriano (Sierra Morena); 21 - Castillo de las Guardas (Sevilla); 22 - La Contraviesa; 23 - Sierra de Gádor (Almería). Fontes de informação para Portugal: M. F. Pereira e E. Vicente (<http://www.e.escola.pt/topico.asp?id=596&ordem=6>).

As ocorrências em território português situam-se especialmente na metade norte do país, relacionadas predominantemente com mineralizações de estanho e de volfrâmio.

Em Espanha, as principais ocorrências de cristais de fluorite situam-se na Zona Cantábrica, especialmente nas Astúrias; trata-se de depósitos em geral estratiformes localizados no contacto entre o Paleozóico e a cobertura sedimentar permo-triásica. São mundialmente famosas, pelos seus cristais de fluorite amarela, as ocorrências das minas Moscona em Solís e Cucona em Villabona, ocorrendo os de coloração violeta e azulada em Caravia. Também os importantes filões que atravessam as rochas siliciosas, podem originar geodes de elevado interesse estético e mineralógico, como ocorre em La Collada.

No País Basco, destacam-se as mineralizações do vale de Carranza, Lemona (Vizcaya), cujos cristais de fluorite ostentam colorações violáceas.

Ocorrências de menor importância ou associadas a mineralizações metálicas são as de Pola de Siero, Villabona y Picos de Europa (Astúrias – Cantábria) e Irún, Berastegui y Bidasoa (Guipúzcoa) cujos cristais apresentam colorações verdes e azuladas, com forte luminiscência.

Na região aragonesa, o jazigo de Sallent (Huesca) é o principal, apresentando cristais de fluorite esbranquiçados. Existem na região outros jazigos de menor importância, como em Panticosa, Bielsa, Ginstain e Benabarre.

Na Catalunha conhecem-se jazigos interessantes em Anglés, Montseny, Sant Cugat del Vallés, onde ocorrem cristais octaédricos de coloração verde muito luminiscentes, e outros como o de Ulldemolins. De menor importância são os jazigos de San Pedro de Papiol, Porrera, Bellmunt, Falco y San Andrés de la Barca, onde a fluorite ocorre secundariamente acompanhando mineralizações metálicas, tal como em Pedralbes, Horta, Campocentelles, Montornés y Sant Pere Martir.

No centro peninsular, cabe destacar a antiga mina Remedios de Colmenar del Arroyo (Madrid) onde a fluorite aparece muito alterada, com colorações esbranquiçadas e amareladas, conservando luminiscência residual. Em Fresnedilla e El Espinar (Segovia), tal como na Sierra de la Bodega (Guadalajara) conhecem-se outras ocorrências pouco importantes.

Exemplares espectaculares foram recolhidos nos inícios do século XX em Fuenteovejuna, Virgen de Gracia y Hornachuelos (Córdoba), de coloração violácea e amarela e em El Hoyo y Bélmez, de coloração violácea e esverdeada. Perto de Sevilha também foi assinalada em Castillo de las Guardas, bem como nas localidades de Contraviesa, Lújar y Alnújara, na Serra de Baza, em Granada e em outros locais daquela região, sendo especialmente características as fluorites da Serra de Gádor em Almería, onde ocorre uma variedade denominada “Franciscana”.

6 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

1 – A utilização da fluorite em adornos pré-históricos encontra-se escassamente documentada na bibliografia; Plínio-o-Velho associa-a a substância denominada *murra*, para o fabrico de vasos e outros objectos artísticos. Neste aspecto, cabe destacar o trabalho pioneiro de Alfredo Bensaúde que, em 1880, apresentou o primeiro estudo sobre artefacto pré-histórico feito num cristal de fluorite de que há conhecimento na Península Ibérica (BENSAÚDE, 1884), o qual corresponde a uma das contas ora reestudadas, recolhida por Nery Delgado na gruta da Casa da Moura.

2 – As contas estudadas neste trabalho apresentam diferentes coloração e transparência, ainda que pareçam ter sido elaboradas a partir de monocristais ou massas de grandes cristais de fluorite. Assim, a conta da gruta da Casa da Moura é transparente e com tonalidade violácea, sendo muito distinta da conta de

Leceia, amarelada e translúcida, a qual é, por sua vez, diferente da conta da grutas do Poço Velho, de uma maior opacidade e de coloração verde-esmeralda, bem como das duas contas da Lapa do Fumo, que são verde-claras e translúcidas. Tais diferenças ilustram distintas origens, sublinhadas pelas formas, também distintas: assim, se as duas contas da gruta da Casa da Moura e de Leceia se apresentam de assinaláveis dimensões e formato toneliforme, já a conta das grutas do Poço Velho parece reflectir o formato octaédrico do cristal original, enquanto que as duas contas da Lapa do Bugio, apesar das semelhanças dos cristais em que foram talhadas, exibem formas muito diferentes, sendo uma delas a única de formato discóide da colecção estudada. No entanto, a falta de estudos mineralógicos impede de, no estado actual dos conhecimentos, propôr origens precisas face às características das ocorrências geológicas conhecidas, as quais, até ao presente, ainda não foram objecto de estudos mineralógicos específicos.

Com efeito, se alguns cristais de fluorite amarelos e verde-azulados da Sierra Morena, poderiam aproximar-se das características da conta de Leceia ou das contas da Lapa do Fumo, não é possível afastar a hipótese, por falta de informação disponível, de estas poderem provir de algum jazigo da zona Centro-Norte de Portugal, o mesmo se podendo dizer da conta da gruta da Casa da Moura, cujo aspecto violáceo é, no entanto, completamente distinto das restantes. Será tentador associar as ocorrências mais meridionais a jazigos do sul peninsular, enquanto a ocorrência da Casa da Moura, sendo a mais setentrional, proviria com maior probabilidade da Zona Centro-Ibérica.

3 – A localização geográfica na Estremadura de todas as estações arqueológicas correspondentes às ocorrências de contas de fluorite até agora publicadas em Portugal, evidencia uma origem supra-regional, já que as mineralizações mais importantes se situam a cerca de 300 km de distância (minas da Panasqueira), tratando-se, por conseguinte, de produtos exóticos, importados pela sua beleza e raridade. Tal facto é revelador, por outro lado, da capacidade aquisitiva das populações estremenhas desde o Neolítico Final e no decurso de todo o Calcolítico, dado que a fluorite, pelas suas características, era considerada uma matéria-prima sumptuária e por conseguinte de elevado valor.

AGRADECIMENTOS

Aos responsáveis do Museu Geológico (Laboratório Nacional de Energia e Geologia), do Museu-Biblioteca Condes de Castro Guimarães (Câmara Municipal de Cascais), e do Museu Municipal de Arqueologia de Sesimbra (Câmara Municipal de Sesimbra), em cujas colecções se conservam os exemplares, respectivamente, da gruta da Casa da Moura, das grutas do Poço Velho e da Lapa do Bugio, pelas facilidades concedidas na descrição e fotografia dos mesmos.

REFERÊNCIAS

- BENSAÚDE, A. (1884) – Note sur la nature minéralogique de quelques instruments de pierre trouvés en Portugal. *Congrès International d'Anthropologie et d'Archéologie Préhistoriques. Compte-Rendu de la neuvième session (Lisboa, 1880)*. Lisboa: Typographie de l'Académie Royale des Sciences, p. 682-697
- CARDOSO, J. L. (1992) – A lapa do Bugio. *Setúbal Arqueológica* 9/10. Setúbal, p. 89-225.
- CARDOSO, J. L. (1997) – *O povoado de Leceia sentinela do Tejo no terceiro milénio antes de Cristo*. Lisboa/Oeiras: Museu Nacional de Arqueologia/Câmara Municipal de Oeiras.

- CARVALHO, A. F. & CARDOSO, J. L. (2010/2011) – A cronologia absoluta das ocupações funerárias da Gruta da Casa da Moura (Óbidos). *Estudos Arqueológicos de Oeiras* 18. Oeiras, p. 393-406.
- CARREIRA, J. R. & CARDOSO, J. L. (2001/2002) – A gruta da Casa da Moura (Cesareda, Óbidos) e sua ocupação pós-paleolítica. *Estudos Arqueológicos de Oeiras* 10. Oeiras, p. 249-361.
- GONÇALVES, V. S. (2008) – *As ocupações pré-históricas das furnas do Poço Velho (Cascais)*. Cascais: Câmara Municipal de Cascais (Coleção Cascais Tempos Antigos, 3).
- MOLLFULLEDA, J. (1996) – *Minerales. Descripción y clasificación*. Ed. Omega. Barcelona. 713 p.
- PAÇO, A.; BARTHOLLO, M. L. & BRANDÃO, A. (1959) – Novos achados arqueológicos das grutas de Cascais. *I Congresso Nacional de Arqueologia (Lisboa, 1958)*. Actas. Lisboa: Instituto de Alta Cultura, vol. 1, p. 147-159.
- SERRÃO, E. C. (1975) – Contribuições arqueológicas do Sudoeste da península de Setúbal. *Setúbal Arqueológica* 1. Setúbal, p. 199-225.

ARCHAEOLOGICAL STUDY OF IBERIAN POTTERY FROM “EL CASTILLEJO” (ALAMEDA, MALAGA, SPAIN)

José Manuel Compañía Prieto¹, Laura León Reina², Cristina Capel Ferrón³, Susana Esther Jorge Villar^{4,5},
Victor Hernández Jolín⁶ & Miguel Ángel García Aranda¹

Resumen

El yacimiento arqueológico de “El Castillejo” está situado en la colina homónima, muy cerca del casco urbano de Alameda (Málaga, España). El estudio de sus materiales de superficie muestra un largo periodo de ocupación, desde el Calcolítico hasta los inicios del Imperio Romano. La mayor parte de los restos abarcan desde el Bronce Final (hacia los siglos VIII-VII a.C.), como consecuencia del comercio con los asentamientos costeros fenicios, hasta época Ibérica (hacia el siglo III a.C.), con la construcción de un oppidum. En este trabajo se han estudiado 17 fragmentos de cerámicas pintadas, principalmente ibéricas. Las muestras han sido analizadas utilizando fluorescencia de rayos-X (WDXRF) y difracción de rayos-X acoplada al método de Rietveld (RQPA). La microestructura de las muestras ha sido observada utilizando microscopía electrónica de Barrido (SEM). Los pigmentos han sido analizados utilizando micro-Raman.

Palabras clave: Difracción de rayos-X, Microscopía electrónica de barrido, Fluorescencia de rayos-X, micro-Raman, Cerámica ibérica

Abstract

The “El Castillejo” archaeological site is placed in the homonymous hill, very close to the village of Alameda (Malaga, Spain). The study of the surface materials showed a wide period of occupation, from the Copper Age to the Early Roman Empire. The major part of the evidences dates from the Late Bronze Age (close to VIII-VII centuries BC), as a consequence of the trade with the Phoenician coastal settlements, to Iberian times (around III century BC) when an *oppidum* was built. In this work, 17 painted sherds, mainly Iberian, have been selected. The samples have been analyzed using X-ray fluorescence (WDXRF) and X-ray diffraction coupled to the Rietveld Method (RQPA). The microstructure of the samples have been observed using Scanning Electron Microscopy (SEM). The pigments have been analyzed using micro-Raman.

Keywords: X-ray powder diffraction, Scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, micro-Raman, Iberian pottery

1 – INTRODUCTION

The “El Castillejo” archaeological site is placed in the homonymous hill, very close to the village of Alameda (Malaga, Spain). It is a smooth hill with a wide top, between two small brooks (now covered), so it is a very strategic place for human settlement (Fig. 1). Its first study was carried out in the late eighties by the

¹Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga (Spain).
jmcompana@uma.es

²Servicio de Difracción de rayos X. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, Universidad de Málaga. 29071 Málaga (Spain).

³Servicio de Espectroscopía Vibracional. Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación, Universidad de Málaga. 29071 Málaga (Spain).

⁴Área de Geodinámica Interna. Facultad de Humanidades y Educación. Universidad de Burgos. 09001 Burgos (Spain).

⁵National Research Center on Human Evolution (CENIEH). 09002 Burgos (Spain).

⁶Dpto. Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. 29071 Málaga (Spain).

Diputación de Málaga, in the frame of the local urban development. The field prospection provided evidences of a wide variety of archaeological materials including a high amount of pottery. In addition to the handmade pottery, there is some wheeled pottery, like polished grey wares, Iberian amphorae, and even Phoenician *pithoi*. The study of those materials pointed to a probable early occupation in the Copper Age, followed by a wider development in the Late Bronze Age (close to VIII-VII centuries BC) and later (RECIO RUÍZ, 1998, p. 458). The most important occupation of the settlement is, without any doubt, the Iberian period, with the building of an *oppidum* at the top of the hill (about V-III centuries BC). The major part of the ceramic evidences are also from this period, including the typical Iberian painted wares (LÓPEZ GARCÍA, 2006, p. 113). The most recent chronological evidences of the site date from the Early Roman Empire.

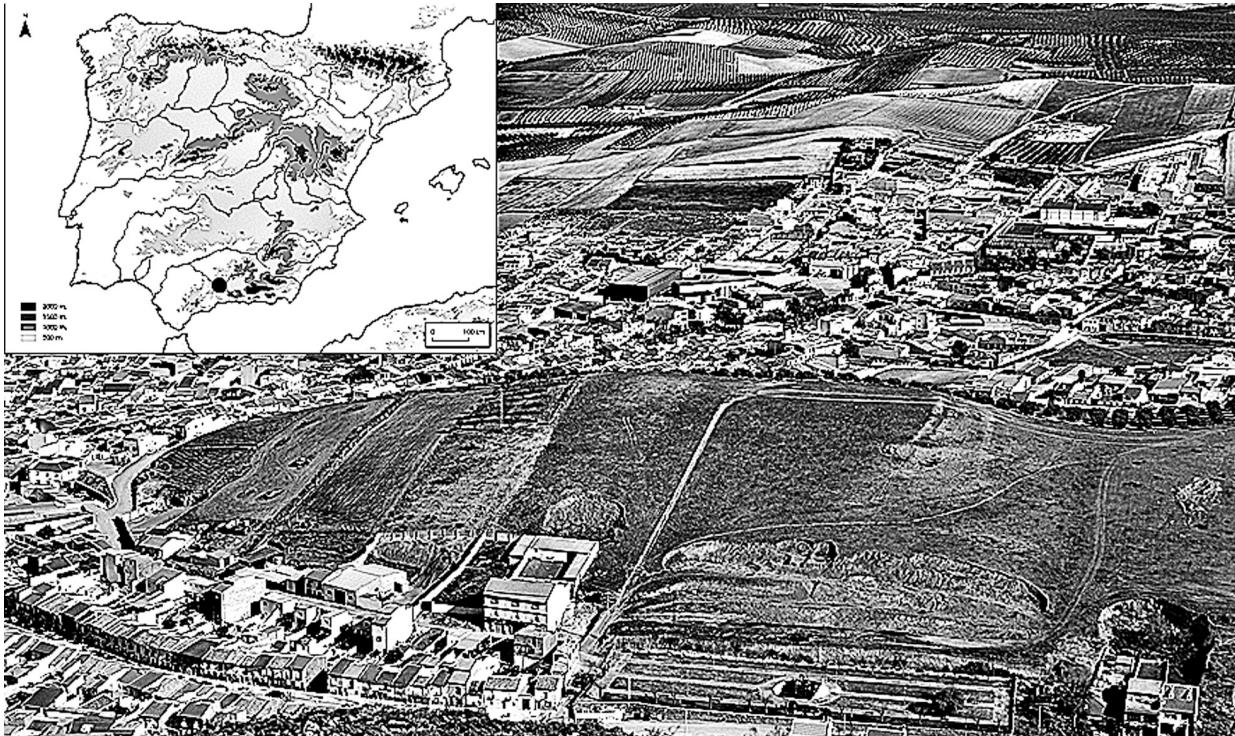


Fig. 1 - The “El Castillejo” *oppidum* in January-2012.

Unfortunately, our knowledge of the “El Castillejo” *oppidum* is limited to the two surface works already cited. Here, we report a characterization of the recovered ceramics, in order to get more information of the supplies of the *oppidum*, from an archaeometric approach.

2 - SAMPLING

All the provided material came from old surface prospections, so we have chosen those materials which probably would yield the most useful information. A series of 17 painted shreds, very likely contemporary to the *oppidum*, were chosen. All of them are painted, mostly in the Iberian way, with reddish and brownish final colors. Some of them show a typical “sandwich” fabric (oxidizing firing near the surfaces, and reducing firing in the core). Macroscopically, some of these sandwich fabrics are very similar to the Phoenician fabrics

from the Coast of Malaga (GONZÁLEZ PRATS, 1986, p. 292-294; RAMÓN TORRES, 1995, p. 256-257), also present in the site, so it was an interesting question to determine whether they were related to them, or not. The inventory of the analysed samples is listed in Table 1.

3 – EXPERIMENTAL TECHNIQUES. RESULTS

Freshly broken surfaces of the samples were initially observed, photographed and described at 10× and 20× using a stereomicroscope Olympus SZX7, equipped with a digital camera Olympus SC30. Later, the microstructure of representative samples was also observed in a JEOL JSM-6490LV scanning electron microscope, after gold-coating, using secondary electrons and an acceleration voltage of 20 kV.

Table 1 – Inventory of the analyzed samples.

Sample	Description	Firing	Pigment
IBE001	Pithoi wall	Ox	Black
IBE002	Pithoi wall	Ox/Red	Black, Red
IBE003	Amphora wall	Red	Brown, Red
IBE004	Bowl bottom	Ox	Brownish red
IBE005	Bowl bottom?	Ox/Red	Red
IBE006	Dish?	Ox/Red	Red
IBE007	Dish?	Ox	Red
IBE008	Pithoi wall?	Ox/Red	Red
IBE009	Amphora wall	Ox/Red	Brown
IBE010	Amphora wall	Ox/Red	Brown
IBE011	Amphora wall	Red	Red
IBE012	Amphora wall	Ox/Red	Brown, Red
IBE013	Amphora wall	Ox/Red	Wine-red
IBE014	Amphora wall	Ox/Red	Brown, Red
IBE015	Amphora wall	Ox/Red	Wine-red
IBE016	Amphora wall	Ox/Red	Wine-red
IBE017	Amphora wall	Ox	Blackish

After their macroscopic study, small pieces of the samples were reduced to a fine powder in an agate mortar. The powdered samples were analyzed using X-ray diffraction, coupled to the Rietveld Method (RQPA) and X-Ray fluorescence. This method has given good results in former works (COMPAÑA *et al.* 2010).

Laboratory X-ray powder diffraction data (LXRPD) for the pastes were collected on the PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer of University of Malaga. The powder XRD patterns were recorded in all cases in Bragg–Brentano reflection configuration by using a Ge(111) primary monochromator ($\text{CuK}\alpha_1$) and the X'Celerator detector. The XRPD patterns were recorded between 5 and 80° in $\theta/2\theta$ mode with a step size of 0.017° (2θ). The X-ray tube worked at 45 kV and 40 mA. All XRPD data treatments (identification, cluster analysis and mineralogical quantification) were carried out with PANalytical HighScore Plus 2.2.d software. The results of the phase quantification are given in Table 2. The mineral names cited in this work are abbreviated in the usual way in Geology (KRETZ, 1983).

Table 2 – Mineralogical composition (wt %) of the pastes of the studied samples from the Rietveld analysis of LXRPD data.

Sample	Qtz	Cal	Mca ¹	Pl ²	Kfs ³	Hem	Px ⁴	Geh	Ant	Rt	Dol	Arg	FT (°C) ⁵	R _{wp} ⁶
IBE001	48.6(3)	10.4(2)	13.0(6)	14.5(5)	9.5(6)	2.0(2)	-	2.0(2)	-	-	-	-	750-850	7.34
IBE002	53.8(3)	12.3(9)	10.7(6)	18.6(5)	2.7(4)	0.4(1)	-	1.3(2)	-	-	-	-	750-850	5.88
IBE003	55.9(3)	17.1(2)	8.1(5)	11.9(4)	-	-	5.2(5)	-	0.5(1)	1.4(1)	-	-	800-900	6.46
IBE004	34.4(2)	42.5(9)	11.3(5)	3.0(2)	1.3(2)	-	-	-	-	-	1.5(1)	-	700-800	6.30
IBE005	72.2(6)	15.1(8)	12.8(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	700-800	13.32
IBE006	70.0(3)	10.6(2)	16.6(7)	2.8(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	700-800	6.76
IBE007	24.9(4)	-	7.0(9)	15.0(7)	44.2(1)	0.6(2)	8.4(8)	-	-	-	-	-	850-950	8.46
IBE008	69.7(3)	5.8(2)	7.2(6)	10.1(5)	-	-	5.9(6)	1.2(2)	-	-	-	-	800-900	7.57
IBE009	33.0(2)	15.6(4)	1.9(3)	18.7(5)	-	-	4.2(4)	26.6(3)	-	-	-	-	750-850	6.15
IBE010	26.1(2)	49.2(5)	4.4(4)	2.5(3)	-	-	-	6.7(2)	-	-	-	11.0(3)	750-850	5.96
IBE011	54.8(3)	8.8(4)	3.9(4)	9.9(4)	2.7(3)	-	14.4(9)	5.5(2)	-	-	-	-	800-900	5.34
IBE012	35.8(2)	20.9(5)	-	19.9(5)	-	-	2.1(4)	21.4(3)	-	-	-	-	750-850	6.78
IBE013	55.5(3)	33.4(5)	9.5(5)	-	-	-	-	-	-	-	1.56(7)	-	700-800	9.07
IBE014	27.2(2)	21.7(4)	2.6(4)	19.9(5)	-	-	5.5(5)	23.1(3)	-	-	-	-	750-850	6.26
IBE015	72.3(4)	18.4(6)	8.0(5)	-	-	0.40(9)	1.0(4)	-	-	-	-	-	800-900	8.22
IBE016	65.2(3)	29.6(6)	5.1(5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	700-800	7.69
IBE017	34.8(2)	18.5(5)	8.0(6)	12.7(4)	-	0.5(1)	18.8(7)	6.7(3)	-	-	-	-	850-950	5.41

¹Mica is accounted for as sericite. ²Plagioclases are accounted for as albite and anorthite. ³Potassium-feldspars are accounted for as orthoclase. ⁴Pyroxenes are accounted for as diopside and augite. ⁵FT stands for the estimated firing temperature. ⁶Rwp is a disagreement factor which gives an indication of the quality of the fit.

Quantitative chemical analysis were performed at the Application Development Center of PANalytical BV (Almelo, Netherlands), using an Axios XRF spectrometer. The operation conditions were a maximum voltage 60 kV and a maximum current 100 mA, using a 27 mm collimator mask and a measuring time 20 min. The spectra were analyzed by means of the Omnic software of PANalytical BV. The chemical data, expressed as oxides wt %, are given in Table 3.

Table 3 – Normalized chemical composition of the pastes of the studied samples (XRF) expressed as oxide contents (wt %).

Sample	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	BaO
IBE001	0.634	2.706	16.724	55.504	0.344	0.226	2.444	12.588	0.902	0.194	7.217	0.023	0.011	0.018	0.011	0.037	0.049	0.369
IBE002	0.737	2.788	17.570	54.157	0.443	0.133	2.425	13.087	0.902	0.173	7.248	0.019	0.005	0.020	0.012	0.038	0.041	0.201
IBE003	0.496	3.762	16.977	54.590	0.243	0.273	3.340	11.669	0.827	0.181	7.180	0.018	0.015	0.020	0.015	0.044	0.040	0.309
IBE004	0.325	3.105	12.715	44.511	0.236	0.323	3.218	28.250	0.765	0.082	5.647	0.015	0.010	0.015	0.010	0.097	0.032	0.643
IBE005	0.259	1.700	16.395	57.283	0.157	0.093	2.883	13.083	0.758	0.071	6.644	0.013	0.009	0.012	0.011	0.041	0.045	0.542
IBE006	0.445	2.390	16.031	62.858	0.186	0.104	3.174	7.475	0.696	0.061	6.198	0.008	0.011	0.019	0.013	0.039	0.033	0.259
IBE007	1.046	1.202	22.221	57.744	0.189	0.336	3.642	3.946	0.901	0.170	7.324	0.006	0.006	0.014	0.020	0.065	0.072	1.097
IBE008	0.264	2.820	15.459	57.596	0.240	0.240	3.722	12.391	0.690	0.113	6.089	0.015	0.007	0.013	0.015	0.059	0.033	0.234
IBE009	0.247	1.586	15.370	41.613	0.290	0.228	1.857	30.299	0.620	0.153	7.154	0.020	0.011	0.014	0.012	0.107	0.018	0.400
IBE010	0.293	0.991	11.180	35.008	0.175	0.110	1.663	44.406	0.560	0.143	4.956	0.015	0.005	0.014	0.012	0.094	0.016	0.358
IBE011	0.350	3.705	16.029	51.896	0.398	0.207	2.963	15.085	0.886	0.230	7.753	0.016	0.011	0.019	0.015	0.039	0.045	0.352
IBE012	0.202	1.547	14.951	41.846	0.175	0.199	1.846	30.743	0.614	0.169	7.099	0.015	0.011	0.014	0.011	0.098	0.020	0.440
IBE013	0.249	1.461	13.311	51.616	0.326	0.131	2.307	25.047	0.538	0.133	4.338	0.012	0.013	0.013	0.013	0.070	0.024	0.401

Table 3 – Normalized chemical composition of the pastes of the studied samples (XRF) expressed as oxide contents (wt %).

Sample	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	Rb ₂ O	SrO	ZrO ₂	BaO
IBE014	0.237	1.771	14.887	41.347	0.221	0.269	1.854	30.663	0.591	0.193	7.329	0.013	0.010	0.016	0.011	0.101	0.024	0.462
IBE015	0.237	2.062	12.509	56.103	0.321	0.279	2.551	19.490	0.626	0.129	5.203	0.012	0.011	0.013	0.010	0.063	0.023	0.356
IBE016	0.237	1.883	15.191	55.320	0.327	0.216	1.972	17.316	0.677	0.192	6.001	0.009	0.012	0.017	0.007	0.060	0.034	0.527
IBE017	0.372	2.359	14.734	49.939	0.194	0.281	2.907	21.667	0.790	0.073	6.374	0.011	0.008	0.012	0.012	0.093	0.027	0.146

Raman spectra of the pigments of selected samples (IBE002, IBE004, IBE013, IBE014 and IBE015) were collected using a Bruker Senterra micro-Raman spectrometer at University of Málaga. Samples were placed on the microscope stage and a 633 nm laser beam was focused on the various pigmented areas of each specimen by using an Olympus objective with a 20x magnification. Raman spectra were recorded from 100 to 1800 cm⁻¹, and during every measurement the samples were exposed to the laser beam for 25 seconds, taking from 6 to 10 accumulations. The 633 nm laser radiation was used as excitation source and the laser beam power was chosen as low as possible to avoid for mineralogical changes (typically the laser power at the sample was kept to 2 mW).

4 – DISCUSSION

The cluster analysis of LXRPD raw data gives a first grouping, but very interesting (Fig. 2). Discarding the three obvious outliers (samples IBE005, IBE007 and IBE010), the remaining samples form three clear clusters. The mineralogy of cluster-1 samples is characterized by an intermediate amount of calcite and gehlenite. Cluster-2 samples are characterized by a high amount of calcite, and almost complete absence of gehlenite. Conversely, cluster-3 samples show a high amount of calcite and gehlenite. Taking into account the relatively high amounts of calcite in most of the samples, this may be correlated to the different degree of firing (TRINDADE *et al.*, 2009). The approximate firing temperatures given in Table 2 are a rough estimate both from the mineralogy and the SEM microstructure of the samples. Nevertheless, the technological differences which may be inferred from these evidences are too hard and intricate to be discussed here, and will be the subject of a future and wider work.

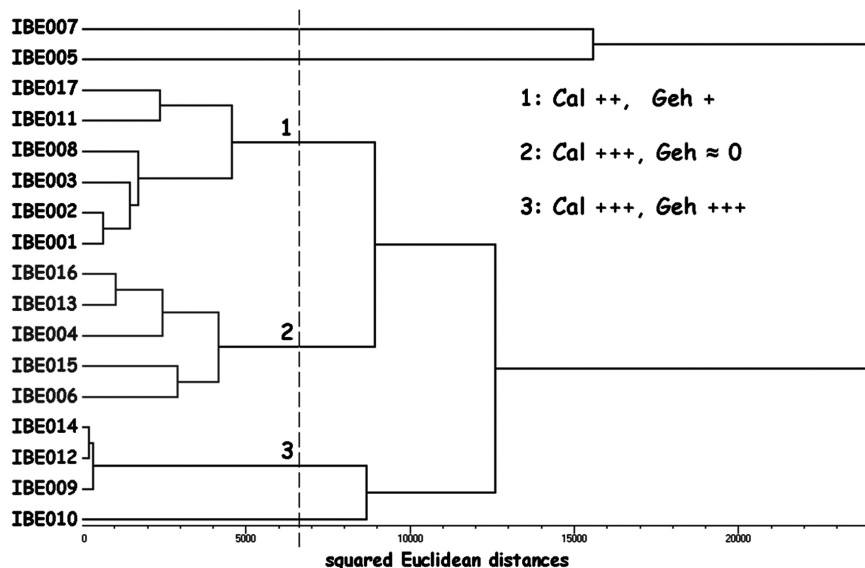


Fig. 2 – Dendrogram of Euclidean distances, average linkage method, calculated using LXRPD raw patterns.

The cluster analysis of chemical composition data also provide a very interesting grouping (Fig. 3). The analysis is carried out through the logratio transformations proposed by Aitchison (AITCHISON, 2003). It is interesting to check that, again, sample IBE007 is an outlier. This made us re-examine carefully sample IBE007. This new more careful examination allows determining that was not a painted potsherd, but internally slipped in red. It is not an Iberian nor a Phoenician ware, but a Pompeian Red Ware. Moreover, it is clearly a sample of fabric 1 as defined by Peacock (PEACOCK, 1977, p. 149-153), which is well known to be Campanian. This fabric is the commonest Pompeian Red fabric found in the Mediterranean region, and it is often found in Spain. It is also defined as fabric 2 in the *Tarraconensis* by Aguarod (AGUAROD OTAL, 1991, p. 381-382).

Excluding this potsherd, there are two clear clusters in Fig. 3, named A and B. The presence in cluster A of clear Phoenician fabrics (samples IBE002 and IBE006, for instance) and the presence in cluster B of clear Iberian amphorae fabrics (samples IBE012 and IBE013, for instance), without mixture, suggest that both clusters point out to different production sources. Cluster A seems to group those samples from the coast, because some of these fabrics are clearly produced there, as cited *supra*. Conversely, cluster B likely groups those indigenous fabrics whose provenance is still unknown. They may be local, because there are some, still unpublished, potter workshops close to the village. There are other possibilities in the Antequera depression, even in the proximities, like the possible Iberian workshop in the “Cerro de la Virgen”, Fuente de Piedra (RECIO RUIZ, 2007), whose archaeometrical study is still not carried out.

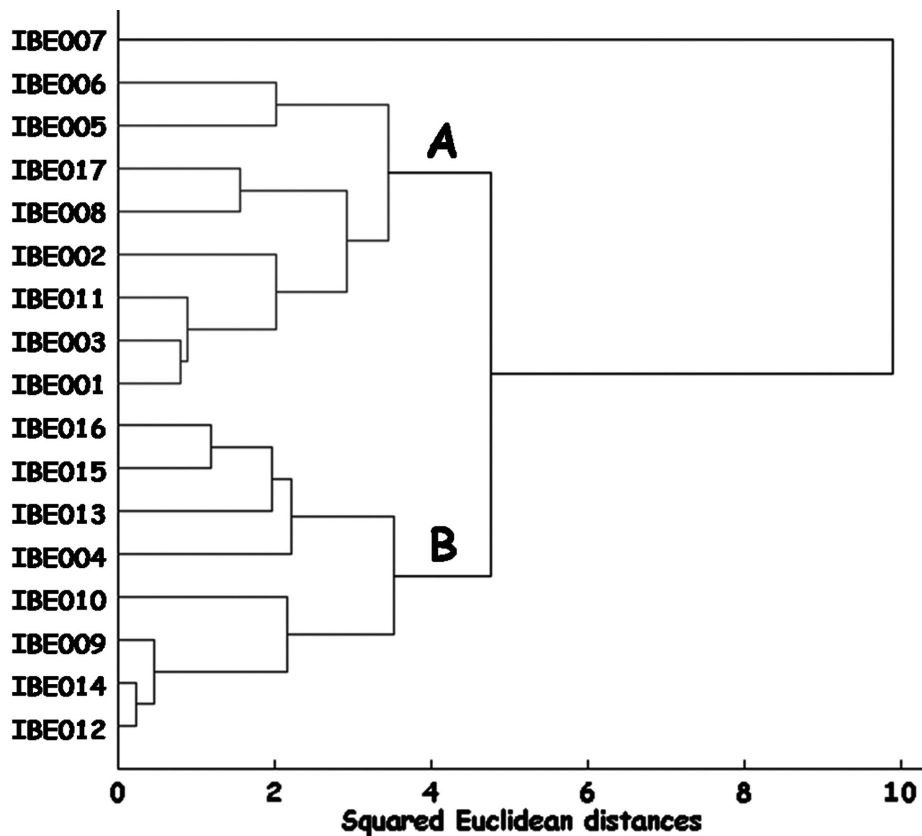


Fig. 3 - Dendrogram of Euclidean distances, average linkage method, calculated using elemental analysis from XRF data.

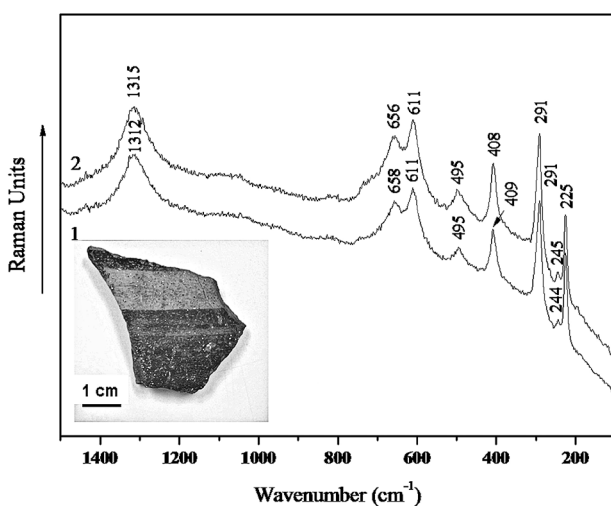


Fig. 4 – Selected Raman spectra of the brownish pigment for IBE014. The inset shows a photograph of the potsherd.

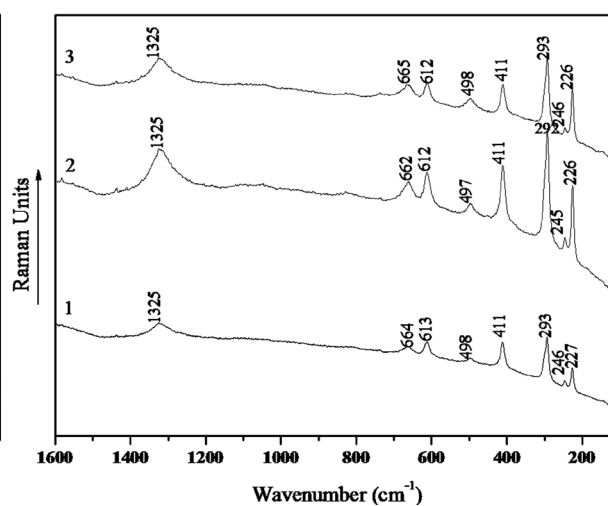


Fig. 5 – Selected Raman spectra of the reddish pigment for IBE014.

It is interesting to point out that, despite its apparent macroscopic similarity in some cases, the Phoenician and Iberian samples are clearly different, both from a mineralogical and chemical points of views. Nevertheless, a well-trained eye may be enough to perform an initial classification.

Furthermore, the Raman spectra collected on various spots through the brown and reddish colored zones of the samples clearly evidenced the use of iron oxide hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) as pigment in all studied specimens (Figs. 4 and 5). Hematite shows characteristic Raman bands at 225 (vs), 245 (m), 293 (vs), 412 (s), 498 (m) and 613 (s). The band at 662 (w) cm^{-1} can be attributed to residual traces of magnetite, Fe_3O_4 (SHEBANOVA & LAZOR, 2003a, 2003b; EL MENDILI *et al.*, 2011). Carbonaceous materials display up to four Raman bands between 1000 and 1800 cm^{-1} , including the graphite band (G-band), located at about 1580 cm^{-1} , and other three Raman features due to different kinds of defects in the graphitic structure (TUINSTR & KOENIN, 1970). The complete absence in the collected Raman spectra of carbonaceous bands at 1350 and 1580 cm^{-1} indicates that carbon was not used as a pigment in any sample.

5 – CONCLUSIONS

This study allows establishing the following conclusions:

1. The key differences in the mineralogy of the samples are the calcite and gehlenite contents. In general, the mineralogical findings are compatible with firing conditions between 700 and 950 °C.
2. The chemical data allow establishing the presence of, at least, two sources of pottery, with some other foreign samples. The first source is clearly the Phoenician settlements from the coast of Málaga and their characteristic fabrics. The second source is indigenous pottery, unrelated to the previous one, with a location that it has not been established, yet.
3. Hematite mixtures are the only used pigment. The use of carbonaceous pigments is completely ruled out in the studied samples, even for the blackish paintings.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Dr. Graham Rhodes, PANalytical B.V., for the XRF analysis and Junta de Andalucía (Spain) for financial support through FQM-113 and FQM-159 research grants. We also thank the University of Málaga for funds through the Local Research Network on Archaeometry and Gemology. JMCP thanks MICINN for his FPU studentship.

REFERENCES

- AGUAROD OTAL, C. (1991) – *Cerámica romana importada de cocina en la Tarraconense*. Zaragoza: Institución Fernando el Católico.
- AITCHISON, J. (2003) – *The statistical analysis of compositional data* (2nd edition). London-New York: The Blackburn Press.
- COMPAÑA, J. M.; LEÓN-REINA, L. & ARANDA, M. A. G. (2010) – Archaeometric characterization of Terra Sigillata Hispanica from Granada workshops. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 49 (2), p. 113-119.
- EL MENDILI, Y.; BARDEAU, J.-F.; RANDRIANANTOANDRO, N.; GOURBIL, A.; GRENECHE, J.-M.; MERCIER, A.-M. & GRASSET, F. (2011) – New evidences of in situ laser irradiation effects on γ -Fe₂O₃ nanoparticles: a Raman spectroscopic study. *Journal Raman Spectroscopy*. 42, p. 239-242.
- GONZÁLEZ PRATS, A. (1986) – Las importaciones y la presencia fenicias en la Sierra de Crevillente (Alicante). In: DEL OLMO LETE, G. & AUBET SEMMLER, M. E. (Dirs.), *Los fenicios en la Península Ibérica*. Sabadell (Barcelona): Editorial AUSA, p. 279-302.
- KRETZ, R. (1983) – Symbols for rock-forming minerals. *Am. Mineral* 68, p. 277-279.
- LÓPEZ GARCÍA, I. (2006) – El poblamiento prerromano de Alameda: el Cerro de “El Castillejo”. *Baetica* 28, p. 109-121.
- PEACOCK, D. P. S. (1977) – Pompeian Red Ware. In: PEACOCK, D. P. S. (Ed.), *Pottery and Early Commerce: Characterization and Trade in Roman and Later Ceramics*. London: Academic Press, p. 147-162.
- RAMÓN TORRES, J. (1995) – *Las ánforas fenicio-púnicas del Mediterráneo central y occidental*. Barcelona: Universidad de Barcelona.
- RECIO RUÍZ, A. (1998) – Prospecciones Arqueológicas en Alameda (Málaga). *Anuario Arqueológico de Andalucía 1993*. Sevilla: Junta de Andalucía, p. 457-462.
- RECIO RUÍZ, A. (2007) – Fuente de Piedra (Málaga) y el Cerro de la Virgen. Bases arqueológicas y expolio. *Mainake* 29, p. 541-556.
- SHEBANOVA, O.; LAZOR, P. (2003a) – Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation. *Journal Raman Spectroscopy* 34, p. 845-852.
- SHEBANOVA, O. & LAZOR, P. (2003b) – Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry* 174, p. 424-430.
- TRINDADE, M. J.; DIAS, M. I.; COROADO, J. & ROCHA, F. (2009) – Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Applied Clay Science* 42, p. 345-355.
- TUINSTRÁ, F. & KOENING, J. (1970) – Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* 53, p. 1126-1130.

TÉCNICAS DE DORADO EN ÉPOCA PRERROMANA: NUEVOS CASOS DE ESTUDIO EN EL INTERIOR PENINSULAR

Fabián Cuesta Gómez¹, Óscar García Vuelta¹, Marc Gener¹, Ignacio Montero Ruíz¹
Mercedes Murillo-Barroso¹, Alicia Perea¹ & Martina Renzi¹

Resumen

Se presenta un avance en la identificación y caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por energía dispersiva de Rayos X (EDX) de las técnicas de dorado sobre metal de cuatro objetos procedentes del centro de la Península Ibérica, cuya cronología se sitúa entre los siglos V y I a.C., aportando nueva información sobre un espacio geográfico y cronológico habitualmente poco estudiado desde la arqueometría de metales.

Palabras clave: Arqueometría, Análisis MEB-EDX, Dorado, Orfebrería, Península Ibérica, Edad del Hierro

Abstract

The aim of this work is to present the microscopic and microanalytical study made by means of SEM-EDX for the identification and characterization of gilding techniques over different archaeological objects from central Iberian Peninsula, which are dated between 5th century BC and mid 1st century BC. This work provides a new approach in a region and a chronological period often forgotten in archaeometallurgical studies.

Keywords: Archaeometry, SEM-EDX Analysis, Gilding, Jewellery, Iberian Peninsula, Iron Age

1 – INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el estudio de la técnica del dorado metalúrgico – conjunto de procedimientos mediante los cuales se trata de dar una apariencia áurea a materiales elaborados en otros metales – ha constituido un tema de especial atención en la investigación de la metalurgia prehistórica y antigua de la Península Ibérica. La caracterización de esta técnica, identificada ya en materiales del Bronce Final, ha sido discutida recientemente a partir del análisis de diferentes objetos procedentes de España y Portugal². Sin embargo, el grado de estudio para las diferentes regiones peninsulares es desigual, careciendo algunas de ellas de cualquier aportación en este sentido. El objetivo principal de este trabajo, vinculado a varios proyectos de investigación³ y tesis

¹Grupo de Investigación Arqueometal. Centro de Ciencias Humanas y Sociales (CCHS), CSIC. C/ Albasanz 26-28, 28037 (Madrid, España). alicia.perea@cchs.csic.es

²Pueden citarse, por ejemplo, las aportaciones de Figueiredo *et al.* (2010) sobre piezas metálicas de *Cabeço do Castro de São Romão* (Seia). Para la II Edad del Hierro, las de Perea *et al.* (2008) o Martín-Torres y Ladra (2011), centradas respectivamente en la aplicación del dorado con amalgama de mercurio en piezas de los ámbitos ibérico y castreño.

³Este trabajo ha sido desarrollado dentro de los siguientes proyectos de investigación: Programa CONSOLIDER INGENIO 2010 (CSD-TCP CSD2007-00058), financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, España; Proyecto PADCAM (S2007/HUM-543) financiado por la C.A. de Madrid; Contrato ART.83 – LOU/Universidad de Salamanca, financiado por la Junta de Castilla y León.

doctorales en curso (F.C.G.; O.G.V.), es ofrecer nueva información para la identificación y caracterización de los dorados metalúrgicos sobre plata durante la II Edad del Hierro a partir del estudio de cuatro nuevos ejemplos procedentes de la Meseta española.

2 – METODOLOGÍA DE TRABAJO

El estudio MEB-EDX de los materiales se realizó en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (*MicroLab*) del Centro de Ciencias Humanas y Sociales (CCHS, CSIC). Se empleó para ello un MEB de Presión Variable Hitachi S-3400n (Type II), con detector de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE). Para el análisis EDX se utilizó un detector Bruker Quantax 4010 (SDD) acoplado al MEB, con un procesador Bruker AXS SVE III. Los datos de cuantificación presentados (Tabla 1) son el resultado de la normalización de los espectros, señalándose el valor obtenido en la media ponderada de al menos tres análisis realizados sobre cada área de interés.

3 – LOS MATERIALES: PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS

3.1 – *Cuchillo afalcatado. Necrópolis de Cerro Colorado* (Villatobas, Toledo)

Cuchillo de hierro muy deteriorado (Fig. 1.b), recuperado en las excavaciones de urgencia de esta necrópolis de incineración carpetana, datada en los siglos V-IV a.C. (URBINA *et al.*, 2007, p. 54). El ejemplar, que formaba parte del ajuar funerario de una de las tumbas (T39), presenta dos estrechas cintas de plata que recorren longitudinalmente ambas caras de su hoja (Fig. 2.a). El estudio mediante lupa binocular, radiografías y MEB, permitió documentar que la decoración se realizó incrustando las cintas de plata en sendos cajeados abiertos en la hoja. El estudio de las secciones de ambas cintas confirmó la presencia de restos de una capa de dorado con un espesor variable, comprendido entre las 30 y las 150 μm . Tanto los espectros como los análisis de trazado y mapas de composición realizados han confirmado la ausencia de una interfaz clara entre la capa superficial de oro y la base de plata (Fig. 2.b), por lo que podemos establecer la hipótesis de un dorado por difusión, realizado una vez encajadas las cintas en la hoja, probablemente aplicando una capa de oro, posteriormente bruñida y sometida a una temperatura elevada, sin llegar al punto de fusión. Cabe considerar la posible utilización de algún tipo de aglutinante orgánico entre la base y la hoja de oro, pero no se ha documentado en las secciones estudiadas.

3.2 – *Pátera de plata con decoración de tipo mitológico* (*El Cerrón*, Titulcia, Madrid)

Fue hallada bajo el suelo de adobes de un edificio con probable atribución simbólica o religiosa dentro de este poblado carpetano⁴, en un nivel datado en los siglos IV-III a.C. En este caso, el dorado se utilizó para resaltar determinados detalles iconográficos y decorativos de la superficie de la pieza (representación zoomorfa central y friso geométrico del borde), de la que fue estudiada una pequeña muestra de metal obtenida durante el proceso de restauración. Se documentó un dorado superficial conseguido por la aplicación de una fina lámina de oro, con un grosor medio conservado ligeramente inferior a 20 μm , sobre una base de plata muy pura (Tabla 1, 3) existiendo una interfaz clara de corrosión (Fig. 3.a; Tabla 1, 5) entre la capa de oro y el sustrato de plata, así como en determinados puntos de la superficie del metal.

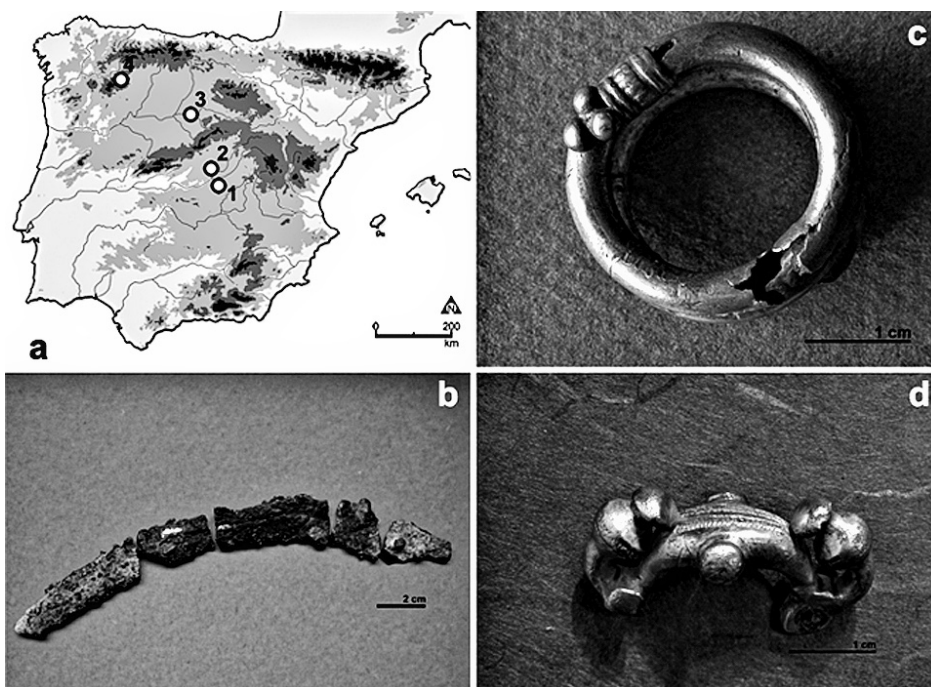


Fig. 1 – a) Procedencia de las piezas estudiadas: 1. *Cerro Colorado*; 2. *Titulcia*; 3. *Pintia*; 4. *La Corona* de Corporales; b) Cuchillo afalcado, *Cerro Colorado* (foto: OGV); c) Espiral, *La Corona* (OGV); d) Fibula simétrica, *Pintia* (FCG).

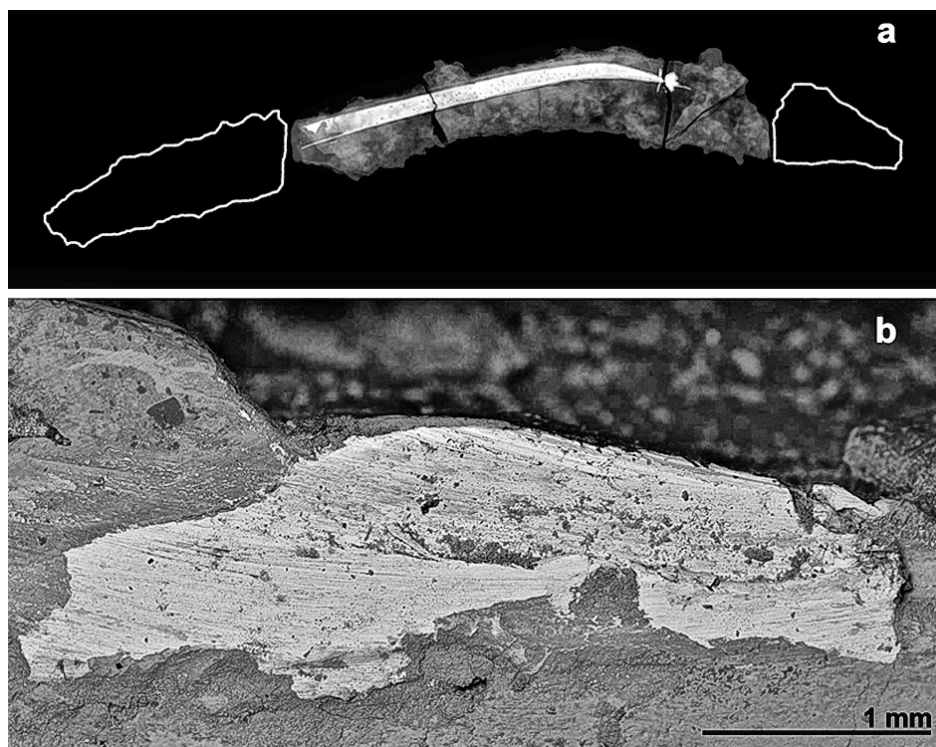


Fig. 2 – a) Radiografía del cuchillo de *Cerro Colorado*. Se aprecia la cinta de plata que recorre longitudinalmente la hoja; b) Micrografía de la sección con la cinta encajada en la hoja de hierro.

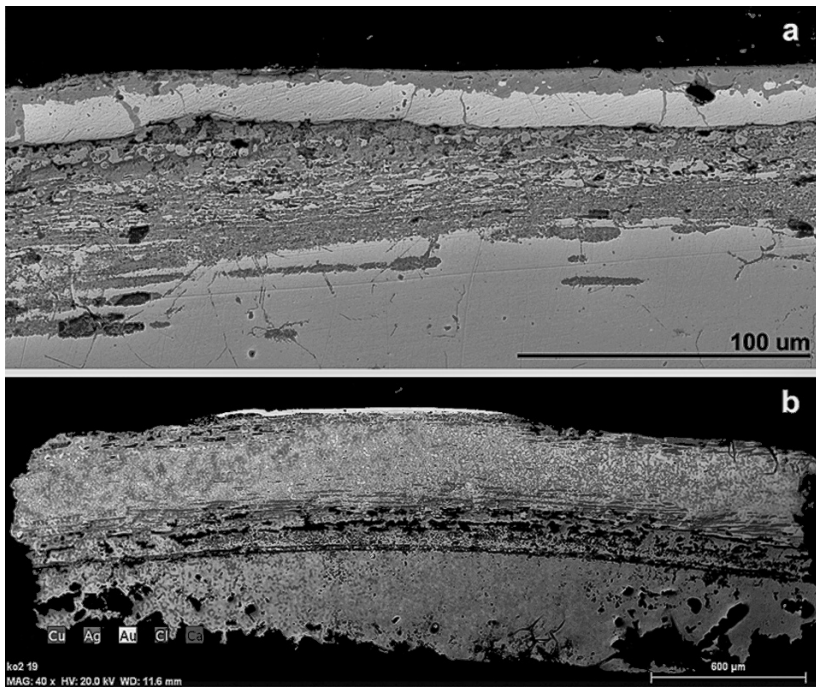


Fig. 3 – a) Titulcia. Imagen (BSE) en la que se observa la capa de dorado superficial, el sustrato uniforme de plata y, entre ambos, la interfase de corrosión; b) Mapa de composición del fragmento estudiado.

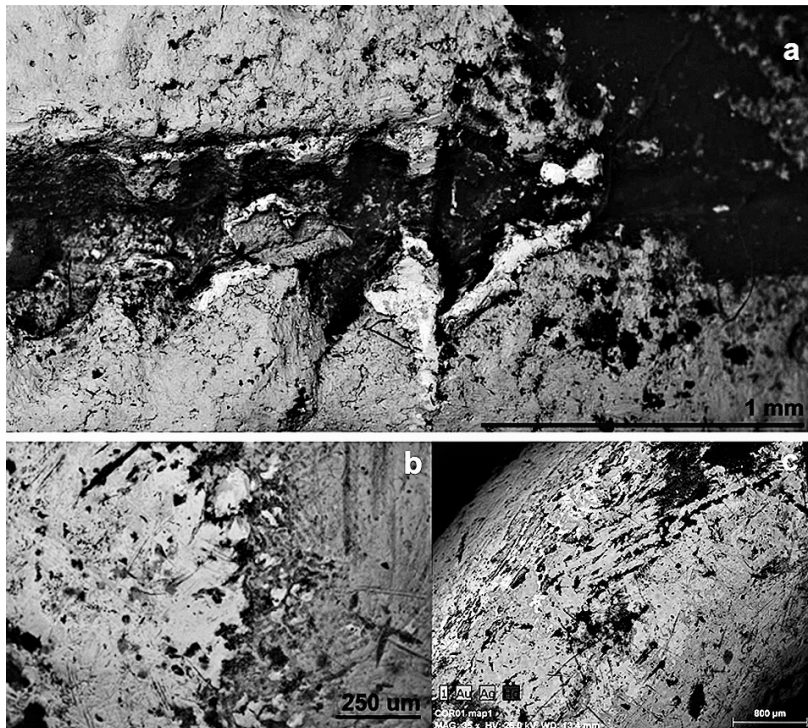


Fig. 4 – a) Fíbula de *Pintia*. Detalle de la escasa muestra de lámina de oro conservada (blanco) en la cara interna de la decoración del puente; b) *La Corona*. Diferencia en el aspecto del cuerpo de la espiral allí donde se conserva bien la capa de dorado (izqda.) y el sustrato de plata (dcha.); c) *La Corona*. Mapping de una zona con dorado. Presencia de Au y Hg sobre la lámina de Ag.

3.3 – Fibula de Pintia (Padilla de Duero-Peñafiel, Valladolid)

Se trata de una fibula simétrica *de pies vueltos* (Fig. 1.d), que forma parte de uno de los tesoros (DELIBES *et al.*, 1993) documentados en este yacimiento vacceo, cuya cronología de ocultación se sitúa en la primera mitad del siglo I a.C. La observación con electrones retrodispersados y la realización de mapas de composición permitieron advertir la presencia de una fina capa de oro, apenas visible, en algunas de las nervaduras internas de los falsos hilos ornamentales del puente de la fibula (Fig. 4.a), dada la mayor protección de esta zona frente al roce y el desgaste. Esa capa de dorado (Tabla 1, 7) presenta un espesor comprendido entre las 30 y 35 μm allí donde ha sido posible medirlo, lo que parece revelar la aplicación y el cuidadoso bruñido de una fina lámina de oro sobre la superficie ornamental que se buscaba resaltar.

Tabla 1 – Resultados analíticos de composición (EDRX) de las piezas estudiadas.

Nº	Pieza	Zona	Au %	Ag %	Cu %	Cl %	Fe %	Hg %
1	Cuchillo <i>Cerro Colorado</i>	Cinta	n.d.	92,98	1,27	n.d.	5,75	n.d.
		Sustrato		$\pm 3,08$	$\pm 0,11$		$\pm 3,10$	
2	Cuchillo <i>Cerro Colorado</i>	Cinta	29,20	67,80	det.	n.d.	2,5	n.d.
		Zona dorada	$\pm 4,77$	$\pm 3,81$			$\pm 2,42$	
3	Pátera Titulcia	Sustrato	n.d.	98,34	1,66	n.d.	n.d.	n.d.
				$\pm 0,14$	$\pm 0,13$			
4	Pátera Titulcia	Zona dorada	93,72	6,28	det.	n.d.	n.d.	n.d.
			$\pm 1,06$	$\pm 1,06$				
5	Pátera Titulcia	Interfase corrosión	n.d.	78,34	2,4	19,26	n.d.	n.d.
				$\pm 3,04$	$\pm 1,05$	$\pm 1,5$		
6	Fibula <i>Pintia</i>	Puente	n.d.	96,02	3,95	det.	n.d.	n.d.
		Sustrato		$\pm 0,25$	$\pm 0,25$			
7	Fibula <i>Pintia</i>	Puente	66,09	32,35	1,55	n.d.	n.d.	n.d.
		Zona dorada	$\pm 1,49$	$\pm 1,38$	$\pm 0,12$			
8	Espiral <i>La Corona de C.</i>	Cuerpo	n.d.	95,77	1,02	1,27	det.	n.d.
		Sustrato		$\pm 0,5$	$\pm 0,1$	$\pm 0,45$		
9	Espiral <i>La Corona de C.</i>	Cuerpo	56,12	30,32	tr.	n.d.	n.d.	12,75
		Zona dorada	$\pm 3,11$	$\pm 3,04$				$\pm 0,1$
10	Espiral <i>La Corona de C.</i>	Glóbulos	4,20	82,07	1,65	5,72	det.	5,14
		Sustrato	$\pm 0,34$	$\pm 3,25$	$\pm 0,3$	$\pm 2,05$		$\pm 1,7$
11	Espiral <i>La Corona de C.</i>	Glóbulos	54	32,3	tr.	tr.	n.d.	11,31
		Zona dorada	$\pm 3,14$	$\pm 2,45$				± 1

tr. – trazas (< 1%); det. – elemento detectado, pero no cuantificado; n.d. – elemento no detectado.

3.4 – Espiral de La Corona de Corporales (Truchas, León)

Adorno espiraliforme para cabello o vestimenta (Fig. 1.c) localizado en el interior de una vivienda del castro, en niveles fechados en la primera mitad del siglo I a.C. (SÁNCHEZ-PALENCIA & FERNÁNDEZ-POSSE, 1985). El cuerpo de la pieza está formado a partir de una espiral de cobre que constituye el núcleo, sobre el que se superpuso, envolviéndolo, una lámina de plata de *ca.* 1 mm de grosor. En la superficie de la cara interna de las espiras se conservan algunas zonas con pátina dorada (Fig. 4.b). El análisis de esas áreas, tanto en el cuerpo como en el remate con glóbulos de la pieza, reveló la presencia de oro y mercurio, con valores medios de 55% Au y 5-12% Hg (Tabla 1, 9-11). Este novedoso dato, pendiente de ser contrastado con otras técnicas, permite plantear la posible utilización de amalgama de mercurio en el proceso de dorado de esta pieza.

La presencia de esta técnica en el occidente mediterráneo se había vinculado habitualmente con la actividad artesanal romana, fijándose su aparición en torno al cambio de era. Sin embargo en estudios publicados para las áreas ibérica (PEREA *et al.*, 2008) y castreña (MARTINÓN-TORRES & LADRA, 2011), además de los datos de estudio de esta espiral localizada en un contexto arqueológico sin ninguna evidencia material romana, inciden en la idea ya señalada por Perea *et al.* (2008, p. 127) sobre un posible desarrollo local e independiente en la península ibérica de la técnica del dorado por amalgama de mercurio, además de ampliar el marco geográfico y cultural en la aplicación de esta técnica.

4 – CONCLUSIONES

La versatilidad del MEB para la documentación topográfica de los objetos y como plataforma para el uso de técnicas analíticas no destructivas (EDX, FRX) lo convierte en una eficaz herramienta para la observación y caracterización de materiales arqueológicos metálicos, constituyendo un buen punto de partida para este tipo de estudios. La posibilidad de obtener información visual microscópica y microanalítica supone un primer paso para la comprensión de los procesos de fabricación, uso y amortización de los objetos y, posteriormente, para la adecuada conservación y restauración de dicho patrimonio material. Los resultados obtenidos en el estudio de estos ejemplos de dorado sobre metales permiten una aproximación a las técnicas empleadas, así como a su cronología, ayudando a completar el vacío existente en la investigación arqueométrica de esta técnica en la prehistoria reciente del interior peninsular. Está previsto dar continuidad al trabajo aquí presentado, tratando de combinar la información obtenida hasta ahora con otras técnicas de análisis y con otros materiales susceptibles de ser estudiados en las mismas condiciones.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los responsables de *ARQUEX S.L.*, empresa encargada de la excavación de este yacimiento, las facilidades ofrecidas para el estudio de los materiales.

REFERENCIAS

- DELIBES, G.; ESPARZA, A.; MARTÍN VALLS, R. & SANZ MÍNGUEZ, C. (1993) – Tesoros celtibéricos de Padilla de Duero. In: SANZ MÍNGUEZ, C.; ESCUDERO, Z. & ROMERO CARNICERO, F. (Eds.), *Arqueología vaccea: estudios sobre el mundo prerromano en la cuenca media del Duero*. Valladolid: Junta de Castilla y León, p. 397-470.
- FIGUEIREDO, E.; SILVA, R. J. C.; ARAÚJO, M. F. & SENNA-MARTINEZ, J. C. (2010) – Identification of ancient gilding technology and Late Bronze Age metallurgy by EDXRF, Micro-EDXRF, SEM-EDS and metallographic techniques. *Microchimica Acta* 168 (3-4), p. 283-291.
- MARTINÓN-TORRES, M. & LADRA, L. (2011) – Orígenes del dorado por amalgama: aportaciones desde la orfebrería protohistórica del noroeste de la Península Ibérica. *Trabajos de Prehistoria* 68 (1), p. 187-198.
- PEREA CAVEDA, A.; MONTERO RUÍZ, I.; GUTIÉRREZ, P. C. & CLIMENT-FONT, A. (2008) – Origen y trayectoria de una técnica esquiva: el dorado sobre metal. *Trabajos de Prehistoria* 65 (2), p. 117-130.
- SÁNCHEZ-PALENCIA, F. J. & FERNÁNDEZ-POSSE, M. D. (1985) – *La Corona y el Castro de Corporales I. Truchas (León). Campañas de 1978 a 1981*. Excavaciones arqueológicas en España. Madrid: Ministerio de Cultura.
- URBINA, D.; GARCÍA VUELTA, Ó. & URQUIJO, Catalina (2007) – La necrópolis de la Edad del Hierro de Cerro Colorado, Villatobas, Toledo. In: MORÍN, J.; URBINA, D. & Bicho, N. – *As Idades do Bronze e do Ferro na Península Ibérica. Actas do IV Congresso de Arqueologia Peninsular. Faro, 14-19 Setembro, 2004*. Faro: Universidade do Algarve (Promontoria Monográfica; 9), p. 51-60.

ARQUEOMETRIA E O ESTUDO DAS ÂNFORAS LUSITANAS DO NÚCLEO ARQUEOLÓGICO DA RUA DOS CORREEIROS (LISBOA) E DE CENTROS PRODUTORES DO TEJO

M. I. Dias¹, M. J. Trindade¹, C. Fabião⁴, A. Sabrosa^{†3}, J. Bugalhão^{3,5}, J. Raposo^{2,3}
A. Guerra^{3,4}, A. L. Duarte^{2,3} & M. I. Prudêncio¹

Resumo

A investigação arqueológica do espaço hoje integrado no Núcleo Arqueológico da Rua dos Correeiros (NARC, CNS 1950) permitiu a recolha de um considerável número de ânforas de fabrico lusitano.

O estudo arqueométrico de algumas destas ânforas, através da análise química por activação neutrónica das suas pastas, e a comparação com estudos composicionais similares existentes para três centros produtores da bacia do Tejo (Porto dos Cacos, Quinta do Rouxinol e Garrocheira), permitiu o estabelecimento da proveniência de um conjunto vasto destas ânforas. Igualmente se aponta para a existência de um novo centro oleiro desconhecido, que teria produzido ânforas com morfologias próximas das conhecidas ânforas béticas do tipo Haltern 70 e análogas ao tipo Lusitana 12 de Dias Diogo (DIOGO, 1987). Pelos contextos em que foram encontradas (século I a.C. / século I d.C.), não resulta claro se estas ânforas poderiam destinar-se ao transporte de preparados de peixe ou de outros artigos alimentares. Mais tarde, quando no local funcionavam já as oficinas de produção de preparados de peixe, o estudo composicional do conjunto de ânforas locais recolhido esclarece-nos sobre as olarias que abasteciam esta actividade. Os estudos apontam para que, nas fases da Antiguidade Tardia, as principais olarias abastecedoras do NARC fossem o Porto dos Cacos (Alcochete), e Quinta do Rouxinol (Seixal), com aparente maior expressão da segunda, embora algumas ânforas apresentem composições químicas próximas das registadas na olaria da Garrocheira (Benavente), sublinhando a diversidade de origens dos contentores.

Palavras-chave: Romano, Ânforas da Lusitânia, análise por activação neutrónica em cerâmicas

Abstract

The archaeological investigation of the area today integrated in the Núcleo Arqueológico da Rua dos Correeiros (NARC, CNS 1950) allowed the collection of a considerable number of Lusitanian amphorae.

The archaeometric study of some of these amphorae, through chemical analysis of ceramic body by neutron activation, and comparison with similar existing compositional studies for three production centers of the Tagus basin (Porto dos Cacos, Quinta do Rouxinol e Garrocheira), allowed to establish the provenance of a wide range of these amphorae. Studies also point to the existence of a new unknown pottery production center, which would have produced amphorae with morphologies similar to those known bética amphorae of the so called Lusitana 12 type and also some similar to the well-known baetican Haltern 70 type (DIOGO, 1987). Considering the contexts in which they were found (I century BC / I century AD), it is not clear whether these amphorae could be produced for the transportation of fish products or other food items. Later, when at the site already worked the workshops of fish products, the compositional study of the set of local amphorae collected

¹IST/ITN, Universidade Técnica de Lisboa, EN 10, 2686-953 Sacavém. isadias@itn.pt

²Ecomuseu Municipal do Seixal.

³Centro de Arqueologia de Almada.

⁴Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa, Uniarq.

⁵Direcção Geral do Património Cultural.

enlighten us about the potteries that could have supplied this activity. In Late Antiquity both Porto dos Cacos' (Alcochete) and Quinta do Rouxinol's (Seixal) pottery centres, especially the latter, were the main containers suppliers for the fish sauces produced at NARC, but some samples have a different composition more close to that documented at Garrocheira's (Benavente) pottery centre, stressing the diversity of container suppliers in this period.

Keywords: Roman, Lusitanian amphorae, neutron activation analysis in pottery

1 - INTRODUÇÃO

A escavação arqueológica do sítio hoje designado por Núcleo Arqueológico da Rua dos Correiros (NARC) decorreu entre 1991 e 1995, no âmbito do projecto de reabilitação dos edifícios que se lhe sobrepõem. Localizado em plena Baixa Pombalina de Lisboa, na zona ribeirinha da cidade, o sítio revelou uma longa diacronia de ocupação humana entre o século V a.C. e a actualidade. Relativamente ao período romano, verificou-se a utilização deste espaço como necrópole (séculos I a.C. e I d.C.), funcionalidade abandonada com a instalação de um conjunto de unidades industriais de transformação e conserva de peixe (cetárias, pátios, edifícios de apoio e poço) que terão laborado entre meados do século I e meados do século V (AMARO *et al.*, 1996; BUGALHÃO, 2001). Nesta segunda fase, integram-se ainda uma estrutura habitacional dotada de termas e um pequeno troço da via de acesso ocidental à cidade.

As ânforas são bastante abundantes nos contextos romanos escavados (cerca de 1000 exemplares passíveis de identificação formal), tendo sido recolhidas ânforas béticas: oleárias (Dressel 20 e 23), vinárias (Haltern 70) e piscícolas (Dressel 7/9, Beltrán IIA e IIB); norte africanas, oleárias (Africana IIB e IID e Keay 35B) e vinárias (Keay 62); itálicas vinárias (Dressel I e Dressel 2/4) e gálicas vinárias (Gauloise 4); e ainda, alguns exemplares produzidos no Mediterrâneo Oriental (Ródia e Late Roman 3). Contudo, atendendo à funcionalidade do espaço, os tipos mais frequentes são de fabrico lusitano utilizados para envase e transporte de preparados piscícolas (Almagro 51C, Almagro 50, Dressel 14 e, em menor número, Keay XVI, Lusitana 12 e Almagro 51a-b). Marcam igualmente presença outras produções lusitanas destinadas a conteúdos ainda indeterminados, como a Lusitana 9, a Lusitana 3 e uma reprodução da forma bética Haltern 70.

O estudo do conjunto anfórico iniciou-se com a publicação de alguns conjuntos parcelares (BUGALHÃO & SABROSA, 1995; SABROSA & BUGALHÃO, 2004), prosseguindo de forma mais estruturada e integrada com

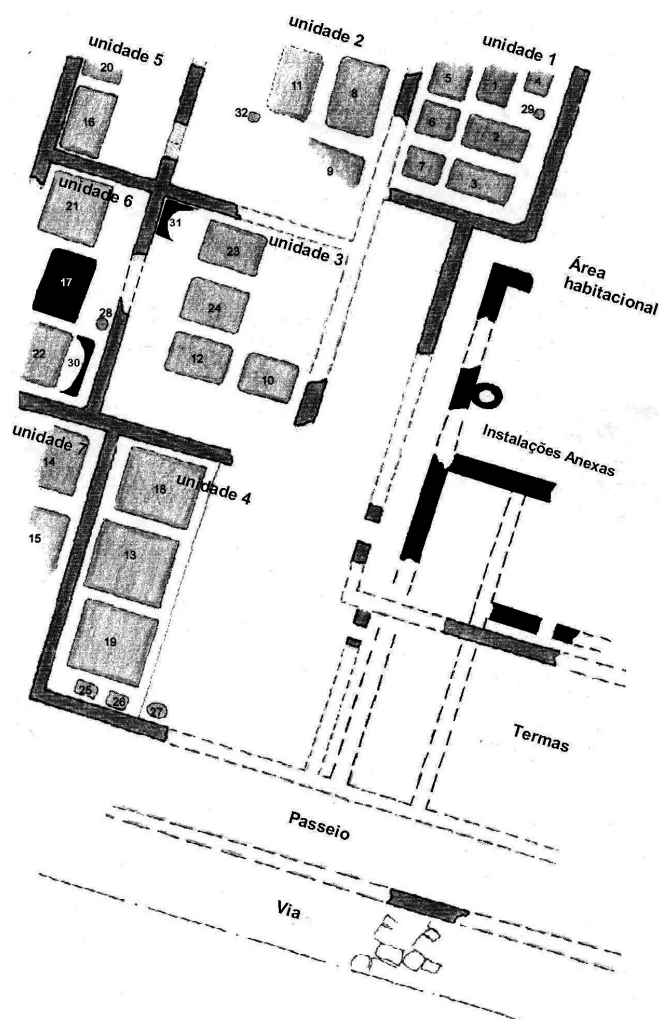


Fig. 1 - Complexo industrial do NARC.

o projecto de investigação OREsT – Olaria Romana do Estuário do Tejo: centros de produção e consumo (Porto dos Cacos, Quinta do Rouxinol e Núcleo Arqueológico da Rua dos Correeiros). Este projecto, iniciado em 1998, pretende desenvolver o estudo integrado do espólio cerâmico recolhido nos três sítios (incidindo de forma particular mas não exclusiva sobre as ânforas), complementando a análise formal e tecnológica com a caracterização química das pastas, como meio de clarificar os modos de organização da produção oleira na época romana e os seus circuitos de distribuição e consumo, a nível local e a longa distância. Um dos objectivos delineados refere-se ao enquadramento das produções e do modelo organizativo do circuito de fabrico, distribuição e consumo da olaria do Tejo, no plano mais geral das trocas comerciais no interior da Lusitânia e das relações entre esta e as outras províncias do Império, dando continuidade a trabalhos já realizados nesta temática (PRUDÊNCIO *et al.*, 2001, 2003; RAPOSO *et al.*, 2005, 2006; DIAS & PRUDÊNCIO, 2007; DIAS *et al.*, 2001, 2010).

Uma vez triado o conjunto das ânforas de presumível produção lusitana, foi possível determinar a existência de duas grandes realidades: uma, constituída pelos exemplares mais antigos, respectivamente, os inseríveis na categoria Lusitana 12, definida por Dias Diogo (DIOGO, 1987), e semelhantes à forma Haltern 70; outro, constituído por aquilo a que poderemos chamar as formas lusitanas “clássicas” (Dressel 14, Lusitana 3, Keay XVI, Almagro 50, Almagro 51C, Lusitana 9 e Almagro 51 a-b). O fabrico desta última encontra-se bem documentado nas olarias romanas do baixo Tejo, das outras nada se sabe. De um ponto de vista contextual, as formas antigas foram encontradas em unidades estratigráficas anteriores à construção das unidades de produção de preparados de peixe, não estando por isso relacionadas com o envase dos produtos ali processados (embora, naturalmente, não se exclua a possibilidade de terem servido para transportar artigos produzidos nas imediações). Já as formas “clássicas”, quer pelo seu uso primário identificado em inúmeras situações quer pelos contextos em que se encontraram, podem considerar-se contentores utilizados no transporte dos artigos fabricados nas unidades de produção do NARC.

Assim, a análise arqueométrica de amostras de ânforas lusitanas pretende contribuir para o estabelecimento da sua proveniência. No caso das formas mais antigas, corresponde simplesmente à tentativa de identificar possíveis associações com locais de fabrico já conhecidos, ou avaliar o seu grau de diferenciação das demais, uma vez que se trata de morfologias até à data não documentadas nas olarias taganas conhecidas; nas “clássicas” pretende-se estabelecer correlações tendo em vista a sua proveniência, cruzando a informação com dados analíticos de carácter composicional disponíveis na base de dados de centros produtores da época romana do grupo GeoLuC do IST/ITN. Uma vez que se afigura plausível que as ânforas do NARC estavam ali não por se destinarem a prover de alimentos a quem trabalhava nas fábricas de preparados de peixe, mas a ser utilizadas no transporte do produto final dali saído (pelo menos muitas delas, uma vez que se mantém em aberto a possibilidade de algumas, como as formas Lusitana 3 e 9, não se destinarem ao envase de produtos piscícolas), pretendemos conhecer as relações entre olarias e unidades de processamento de pescado.

Deste modo, o estudo destas ânforas constitui uma ferramenta fundamental à melhor compreensão das relações socioeconómicas da época. O estabelecimento de indicadores geoquímicos de centros produtores e receptores, e respectivas correlações, poderão fornecer informação relevante ao estudo das antigas rotas comerciais, evolução das tecnologias de produção, e estratégias de recurso de exploração de matérias-primas.

Apresenta-se aqui o caso de estudo da aplicação de uma abordagem arqueométrica ao estudo de ânforas Lusitanas pertencentes ao espólio do Núcleo Arqueológico da Rua dos Correeiros (NARC, CNS 1950), destinadas ao transporte de preparados de peixe ou mesmo de outros artigos alimentares. Neste trabalho dá-se particular ênfase ao contributo da arqueometria para a resolução das questões do foro arqueológico colocadas, particularmente através do estudo da composição química das pastas de ânforas do NARC, e a sua comparação com a composição química das pastas de ânforas de centros produtores conhecidos e já devidamente

caracterizados do ponto de vista composicional, nomeadamente a Quinta do Rouxinol – QR (Seixal), Porto dos Cacos – PC (Alcochete) e Garrocheira - GA (Benavente) (PRUDÊNCIO *et al.*, 2003, 2005; DIAS & PRUDÊNCIO, 2007; DIAS *et al.*, 2001, 2010). A relação estreita entre centros de produção cerâmica e áreas relacionadas com a produção e processamento de produtos à base de peixe é óbvia. A exploração de recursos marinhos na bacia do Tejo, particularmente no estuário, onde se insere o NARC, é expectável, e os vestígios arqueológicos apontam para uma intensa ocupação, com locais de processamento de peixe, e com centros de produção cerâmica a montante, nas duas margens e tributários (FABIÃO, 2004, 2008; RAPOSO *et al.*, 2005).

Neste trabalho procede-se então a um estudo comparativo da composição química de pastas de ânforas, tendo em vista a atribuição de centros produtores fornecedores destes contentores para o NARC. Estudos anteriores permitiram definir assinaturas geoquímicas para os centros produtores de ânforas do baixo Sado (PRUDÊNCIO *et al.*, 2009) e da bacia do Tejo (DIAS *et al.*, 2010). A base de dados existente inclui a caracterização química de elementos maiores, menores e traço, obtida por análise por activação neutrónica. A metodologia usada pretende evidenciar a correspondência e complementaridade entre estudos formais e composição química das pastas, através da aplicação de métodos estatísticos multivariados, visando estabelecer as semelhanças e diferenças entre amostras e grupos de amostras de centros produtores e centros de consumo, pretendendo definir grupos composicionais de acordo com as assinaturas químicas correspondentes. Estes grupos permitirão, ou não, a atribuição de ânforas do NARC a qualquer dos centros produtores conhecidos e estudados, contribuindo, deste modo, para a construção da rede de distribuição / consumo destes contentores na época romana.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

O Núcleo Arqueológico da Rua dos Correeiros (NARC) localiza-se em plena Baixa Pombalina de Lisboa, correspondendo a um complexo de indústria de peixe salgado e pastas de peixe (Fig. 1). As cerâmicas estudadas neste trabalho e pertencentes a este centro incluem vários tipos de ânforas (Haltern 70/Lusitana 12; classes 20/21 = Dressel 14; Classes 22 = Almagro 50; 23 = Almagro 51c; e as formas Lusitana 9 e Lusitana 3), tendo sido analisadas um total de 43 distribuindo-se do seguinte modo pelas várias formas: H70 = 9; D14 = 6; L3 = 7; A50 = 7; A51C = 7; L9 = 7 (Figs. 2 a 6).

Para além das ânforas do NARC, estudaram-se também, materiais de três centros produtores da bacia do Tejo: Porto dos Cacos (PC) em Alcochete, Quinta do Rouxinol (QR) no Seixal, e Garrocheira (GA) em Benavente (Fig. 7).

O centro produtor de PC produziu uma grande diversidade de tipologias de materiais cerâmicos, a que não deverá ser alheio o facto de ter estado operacional desde o século I até ao início do século V. A produção consistiu em cerâmica doméstica e ânforas das seguintes tipologias: classes 20/21 = Dressel 14; 22 = Almagro 50; 23 = Almagro 51c; L3; e algumas de tipologia de difícil determinação (A51C/L3?). Foram usadas no armazenamento e transporte de produtos à base de peixe e provavelmente de vinho. Foram analisadas 121 amostras de ânforas destas várias tipologias (D14 = 37; L3 = 54; A50 = 3; A51c = 9; A51c/L3? = 18).

Na Quinta do Rouxinol ocorreu a produção de cerâmicas desde as últimas décadas do século II às primeiras do século V, incluindo cerâmica doméstica e ânforas (Classes 22 = Almagro 50; 23 = Almagro 51c e Lusitana 9) para armazenamento e transporte de produtos à base de peixe e provavelmente de vinho. Foram analisadas 124 amostras de ânforas de várias tipologias (A50 = 47; A51 = 47; L9 = 30).

Na Garrocheira ocorreu a produção de cerâmicas de tipo doméstico e ânforas D14, desde a 2.^a metade do século I até ao século II. Foram analisadas 16 amostras de ânforas e cerâmicas de várias tipologias (D14 = 8; Cerâmica Comum = 6; Desconhecida = 2).

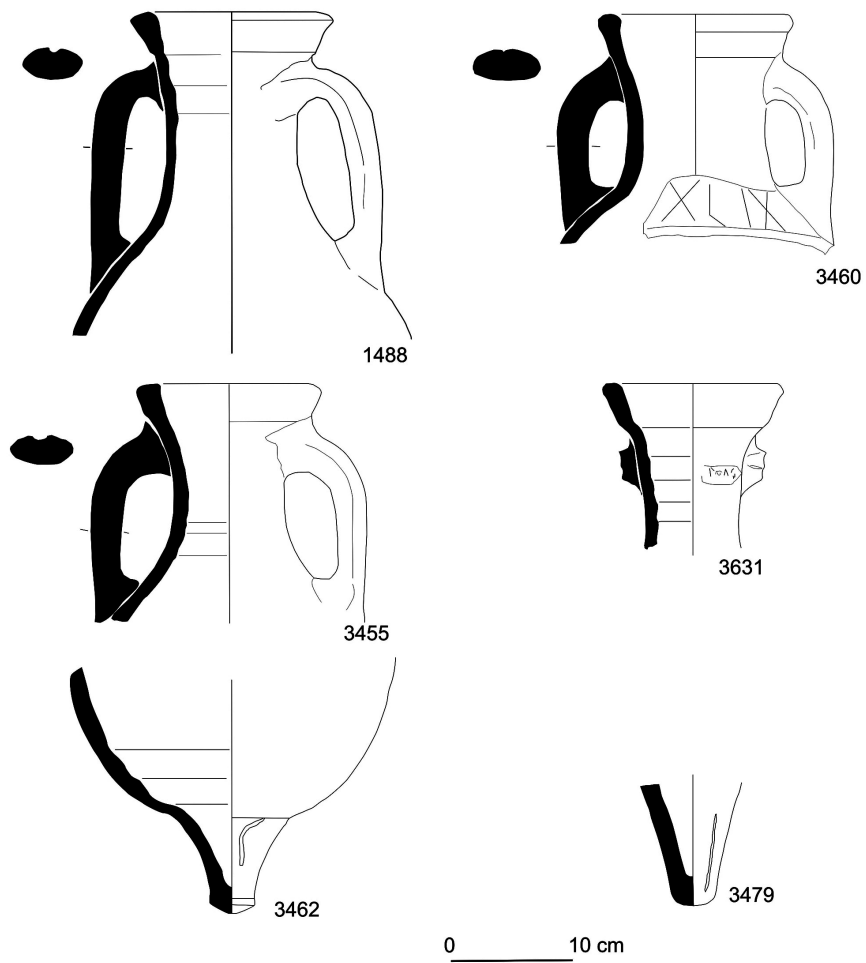


Fig. 2 - Produções Haltern 70 e Lusitana 2

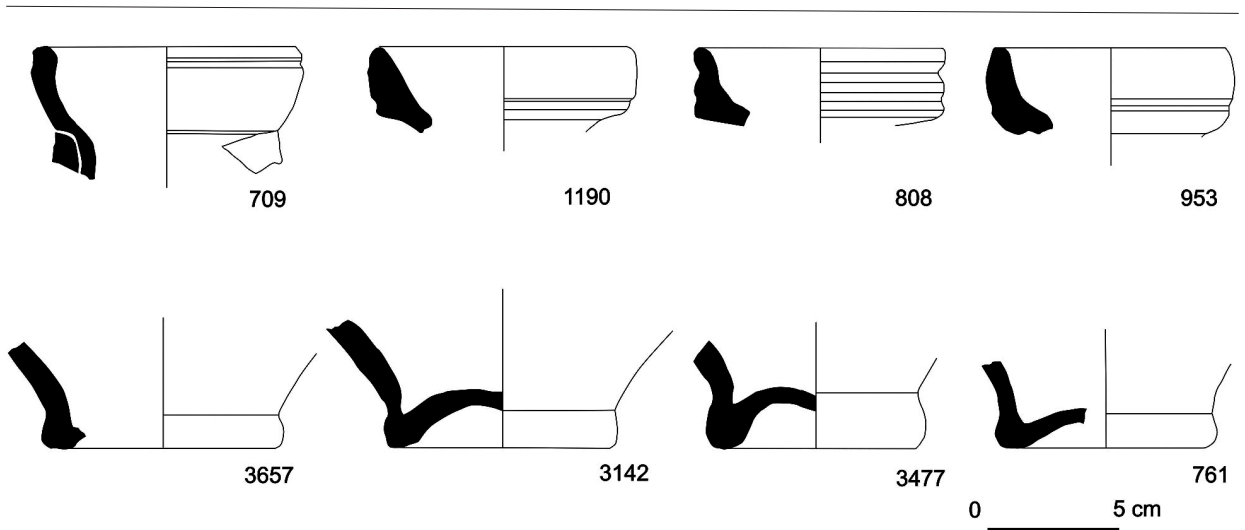


Fig. 3 - Produções Lusitana 3.

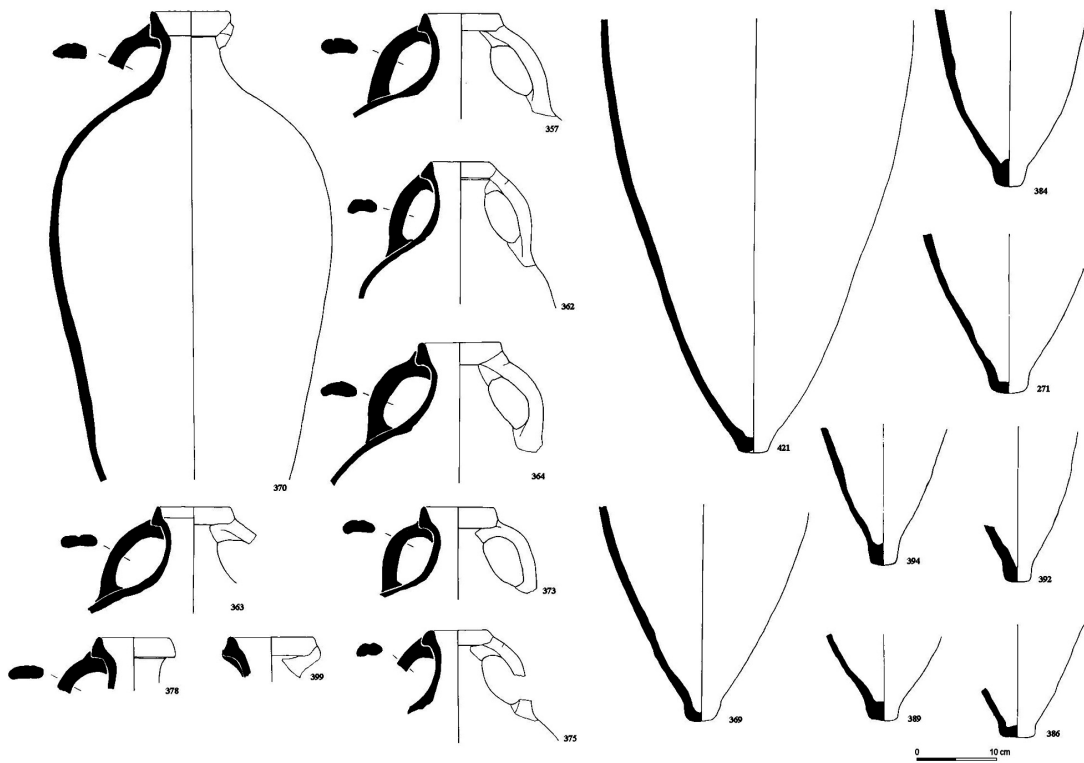


Fig. 4 - Produções Almagro 51c.

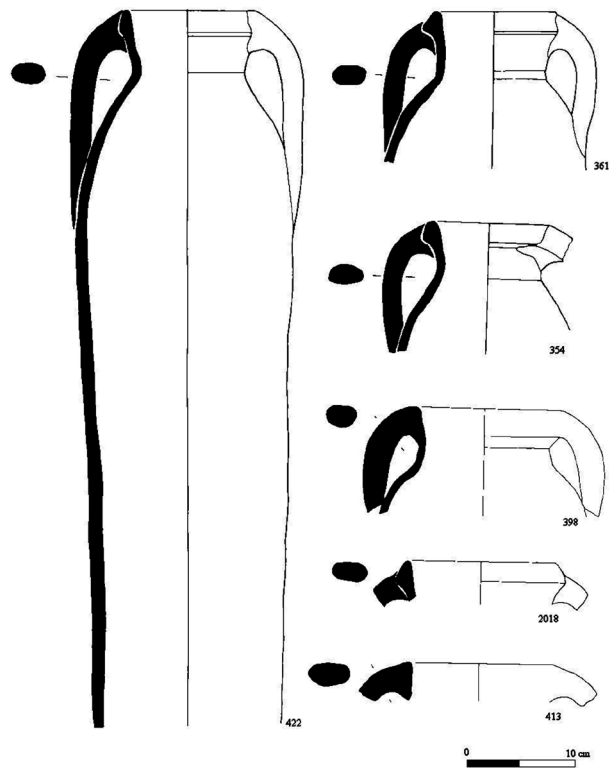


Fig. 5 - Produções Almagro 50.

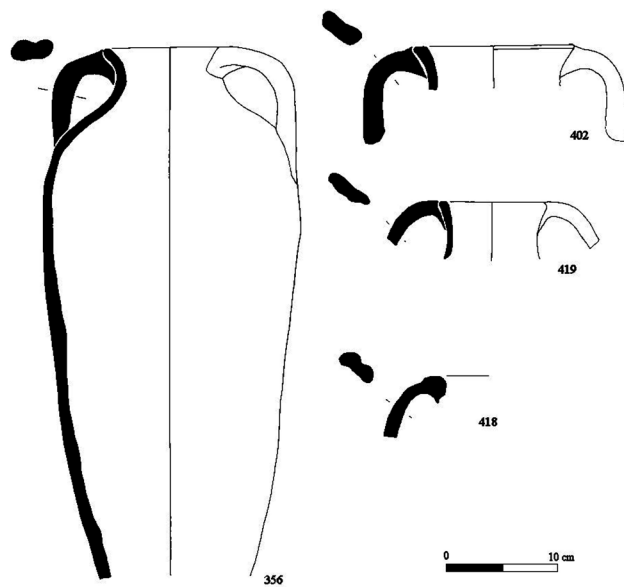


Fig. 6 - Produções Lusitana 9.



Fig. 7 - Centros de produção e consumo
(QR - Quinta do Rouxinol; PC - Porto dos Cacos; GA - Garrocheira; NARC - Núcleo Arqueológico da Rua dos Correeiros).

A composição química das cerâmicas foi obtida pelo método instrumental de análise por activação neutrónica (AAN), usando o reactor português de investigação (RPI, IST/ITN, Sacavém) como fonte de neutrões. Os materiais de referência usados foram o GSS-4 (sedimento) e o GSS-5 (sedimento) do “Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting” (IGGE). As amostras e os padrões foram irradiados com um fluxo de $3.34 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durante sete horas (irradiação longa). Esta análise permitiu a obtenção dos teores dos seguintes elementos maiores e traço: 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. Os elementos sujeitos a tratamento estatístico multivariado e a estudo detalhado da sua distribuição, foram seleccionados tendo em consideração vários factores que podem influenciar os resultados, nomeadamente critérios analíticos, de protocolos de preparação laboratorial de amostras e relacionados com processos de contaminação pós-deposicional. Para uma breve caracterização geoquímica dos materiais amostrados, a concentração absoluta dos elementos químicos foi normalizada a um elemento conservativo e determinado com boa precisão e exactidão por AAN, o Sc, tendo em vista a compensação dos efeitos mineralógicos e granulométricos na composição química das amostras recolhidas (DIAS & PRUDÊNCIO, 2008). Pretende-se, deste modo, obter indicadores geoquímicos capazes de discriminar centros produtores potencialmente fornecedores do NARC.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Centros produtores da bacia do Tejo

A abordagem arqueométrica aos materiais anfóricos de vários centros produtores da bacia do Tejo realizada em trabalhos anteriores, permitiu a sua diferenciação geoquímica (PRUDÊNCIO *et al.*, 2005, 2009; DIAS *et al.*, 2001, 2010). Deste modo, será aqui apresentada uma descrição sumária das principais características químicas de cada um dos centros estudados (QR, PC e GA). Posteriormente procede-se ao estudo comparativo desses centros produtores com as ânforas do NARC.

Uma análise detalhada à composição química das ânforas de PC permitiu diferenciar três grupos composicionais, um inclui ânforas L3, outro maioritariamente D14 e um terceiro maioritariamente A51C e L3 (DIAS *et al.*, 2010). A maior parte das ânforas L3 diferencia-se das restantes pelos elevados teores de Terras Raras (TR), especialmente as pesadas (TRP), Co e U, e baixos valores de Na. As D14 apresentam valores mais elevados de U do que as A51C e A51C/L3?. Relativamente às A50, refira-se que não se enquadram com as L3, mas será importante realçar que devido ao reduzido número de amostras é arriscado estabelecer uma tendência na sua composição química. É assim possível estabelecer duas grandes tendências no centro produtor de PC, incluindo um grupo a maior parte das D14 e L3, mais enriquecido em As e U, e o outro as restantes tipologias (Fig. 8). Contudo, todas elas apontam para uma produção regional com o mesmo tipo de matérias-primas. Relativamente à questão da atribuição das A51C ou L3 (A51C/L3?), identificam-se dois grupos de L3, que poderá indiciar uma pequena variação no recurso a matérias-primas ao longo do tempo. Os padrões geoquímicos encontrados para estas ânforas reflectem, por um lado, a heterogeneidade natural das matérias-primas intrínseca a bacias sedimentares, e por outro lado, o recurso a diversos barreiros ao longo da referida bacia, o que é compreensível dado o longo período de laboração deste centro produtor. Realce-se que elevadas concentrações de Co geralmente reflectem a abundância de minerais máficos, que estão usualmente presentes, no caso de bacias sedimentares, em sedimentos argilosos muito finos; o As encontra-se essencialmente concentrado em argilas, oxi-hidróxidos de Fe e Mn, sulfuretos e fosfatos; o U está fortemente relacionado com a existência de condições redox. Deste modo, os elevados teores destes três elementos podem estar relacionados com a mistura de matérias-primas incluindo argilas lodosas, como foi já também referenciado

para o caso do centro produtor Zambujalinho na bacia do Sado (PRUDÊNCIO *et al.*, 2009), onde os elevados teores de U foram associados à matéria orgânica presente em sedimentos estuarinos.

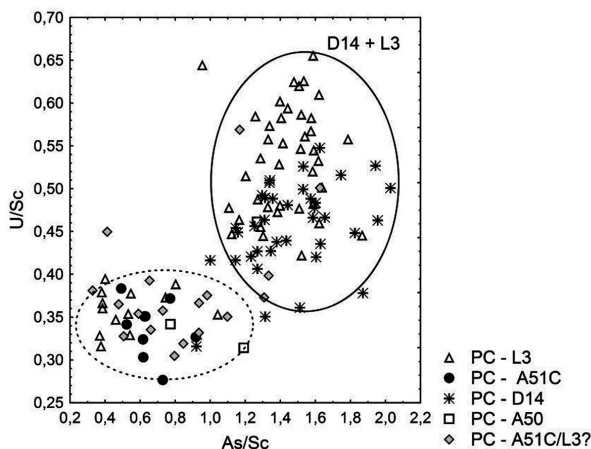


Fig. 8 – As/Sc vs U/Sc segundo as tipologias das ânforas do centro produtor de PC, evidenciando duas grandes tendências composicionais.

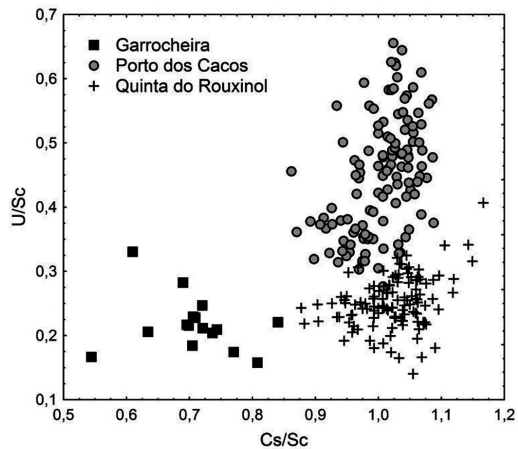


Fig. 9 – Cs/Sc vs U/Sc nas ânforas dos três centros produtores da bacia do Tejo (PC, QR, GA), diferenciando-as claramente.

As ânforas do centro produtor da QR apresentam uma maior homogeneidade composicional, contudo, uma ligeira diferenciação é possível entre as L9 e as A51C, apresentando as L9 um maior enriquecimento em Fe, bem como menores teores de TR, Ta, Hf, Th e Na, e uma maior homogeneidade entre elas, e as A51C uma maior dispersão composicional (DIAS *et al.*, 2001). Do ponto de vista arqueológico, este facto é aceitável, devido ao longo período de laboração e produção das A51C, o que terá obrigado a uma necessidade de recorrer a diversos barreiros. Na generalidade, as ânforas da QR apresentam um enriquecimento em Fe, Sb, e também em Rb e Zn, e empobrecimento em U. Novamente a natureza das matérias-primas usadas condiciona o comportamento geoquímico da pasta das ânforas aqui produzidas, já que sedimentos argilosos muito finos e ricos em matéria orgânica são tipicamente enriquecidos em Sb relativamente à rocha mãe, reflectindo a tendência do elemento ser absorvido pelos oxi-hidróxidos, resíduos orgânicos e minerais argilosos neste tipo de ambientes que lhes são favoráveis (URE & BERROW, 1982). A abundância de Fe em ambientes sedimentares é condicionada por vários factores, nomeadamente a origem, sendo geralmente enriquecido em rochas máficas relativamente às félsicas. O Fe é essencialmente dominante nas fases secundárias de oxi-hidróxidos, que geralmente formam capas superficiais de revestimento dos minerais, reflectindo uma relação directa entre o teor total de Fe e a superfície específica das partículas (URE & BERROW, 1982), consequentemente as argilas encontram-se enriquecidas neste elemento.

O número de amostras estudado para o centro produtor da Garrocheira (GA) é mais reduzido, o que limita a sua interpretação. No entanto, as ânforas analisadas da GA permitem apontar para uma certa homogeneidade composicional, embora um pequeno grupo seja mais enriquecido em U.

O estudo composicional destes três centros produtores da bacia do Tejo permitiu identificar um conjunto de elementos que os diferenciam, e estabelecer indicadores geoquímicos característicos de cada um deles. Realce-se o papel de certos elementos traço, como o U, Fe, Cs, Rb e Ta, na diferenciação composicional destes centros produtores (Fig. 9). A comparação destes três centros produtores permite estabelecer então uma tendência geoquímica geral para o centro produtor de PC, que se traduz em elevadas concentrações de Co, As e U, e baixas concentrações de Fe, Zn, Sb, Rb e K. Para a QR a tendência geoquímica geral traduz-se num enriquecimento em Fe e Sb (e também Rb e Zn) e empobrecimento em U. As ânforas da GA distinguem-se dos

centros produtores de PC e QR por apresentarem maiores concentrações de Na, Cr e Co, menores de TR, Ta, Th, e muito menores de Rb e Cs (PRUDÊNCIO *et al.*, 2005).

Saliente-se ainda que foram também realizados estudos da composição mineralógica das pastas das ânforas destes centros produtores (PC e QR), por difracção de raios-X de agregados não orientados da amostra total, não fornecendo informação útil quanto à sua distinção, reflectindo a natural heterogeneidade das matérias-primas inerentes a este tipo de bacia sedimentar, com acarreios detríticos oriundos de diversos contextos geológicos. Contudo, é de realçar o seu contributo para o estabelecimento de tecnologias de produção, nomeadamente ter permitido indicar temperaturas de cozedura abaixo de 900 °C (DIAS *et al.*, 2010).

Ficou comprovada a importância da utilização da caracterização química, com especial enfoque em elementos traço, para a distinção de centros produtores com o mesmo tipo de enquadramento geológico, constituindo uma importante ferramenta na abordagem arqueométrica à resolução do tipo de problemas arqueológicos que envolvam estudos de proveniência.

3.2 – Centro consumidor - NARC

O estudo composicional das ânforas analisadas do NARC permitiu distinguir dois grupos (Grupo A e Grupo B). O grupo A constituído por um menor número de amostras, maioritariamente das tipologias H70, D14 e L3, diferencia-se das restantes analisadas, por apresentar um empobrecimento em K, Rb, Cs, Ba, TR leves, Ta e Th, e um enriquecimento em Co e Na (Fig. 10; Fig. 11).

A abordagem estatística multivariada, tendo como variáveis os elementos químicos analisados, permitiu igualmente distinguir estes dois grupos composicionais, destacando o grupo A, com composição química mais homogénea e de menores dimensões. O grupo B inclui as restantes amostras, apresentando uma certa heterogeneidade geoquímica e alguma dispersão; incluindo-se neste grupo um conjunto de amostras que apresenta também um empobrecimento em K, Rb, Cs e Ta, mas algum enriquecimento em Cr, Sb e As, assinalado na Fig. 11 com elipse e ? (Fig. 11).

Saliente-se, no entanto, que para o NARC analisamos 43 amostras de ânforas, sendo conveniente para uma melhor avaliação das tendências composicionais dos materiais deste sítio, aumentar o número de amostras para todas as tipologias.

3.3 – Estudo comparativo NARC versus centros produtores da bacia do Tejo

O estudo comparativo das amostras do NARC com os centros produtores permite novamente destacar o grupo A constituído por ânforas maioritariamente H70, mas também D14 e L3 (Fig. 12), como não se correlacionando com qualquer dos centros produtores estudados. Na generalidade, as restantes amostras (Grupo B) encontram-se dispersas e essencialmente associadas aos centros produtores de PC e QR. Embora seja difícil a atribuição concreta a um destes centros produtores, pois ao longo do tempo

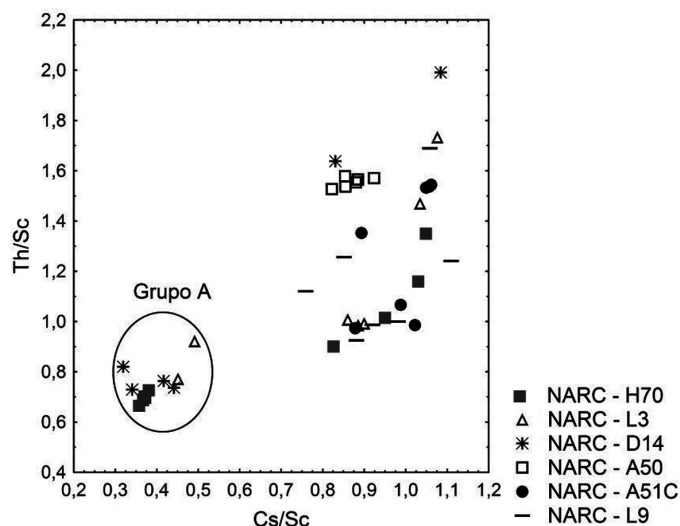


Fig. 10 – Cs/Sc vs Th/Sc nas ânforas do NARC segundo a tipologia. Realce-se o destaque de um grupo de amostras (Grupo A).

de produção observa-se também uma certa “área” de sobreposição composicional, fruto das propriedades intrínsecas a este tipo de bacias sedimentares. No entanto, é possível atribuir uma melhor correlação entre um maior número de ânforas do NARC e o centro produtor da QR (Fig. 13). Algumas amostras parecem ainda estar correlacionadas com o centro produtor da GA, considerando principalmente a similaridade nos teores de K, Rb, Cs e Ta, que se encontram empobrecidos (Fig. 12 e Fig. 13), embora uma atribuição consistente seja difícil.

Tendo em conta considerações cronológicas, o estabelecimento de uma melhor correlação entre os materiais do centro consumidor NARC referentes às tipologias de uma 1ª fase inicial de produção e de uma 2ª fase, com os centros produtores PC e QR necessita de uma amostragem mais alargada.

Verificamos que ao conjunto de amostras de ânforas analisado para o NARC, pode-se atribuir dois grandes tipos de proveniência: (i) centros produtores da bacia do Tejo: PC e essencialmente QR, embora algumas amostras aparentem afinidades com o centro GA (assinaladas com elipse e ? na Fig. 11); (ii) centro produtor desconhecido, ainda não identificado/analísado que poderá situar-se na margem direita do Tejo ou mais a montante (Grupo A, Figs. 11 a 13).

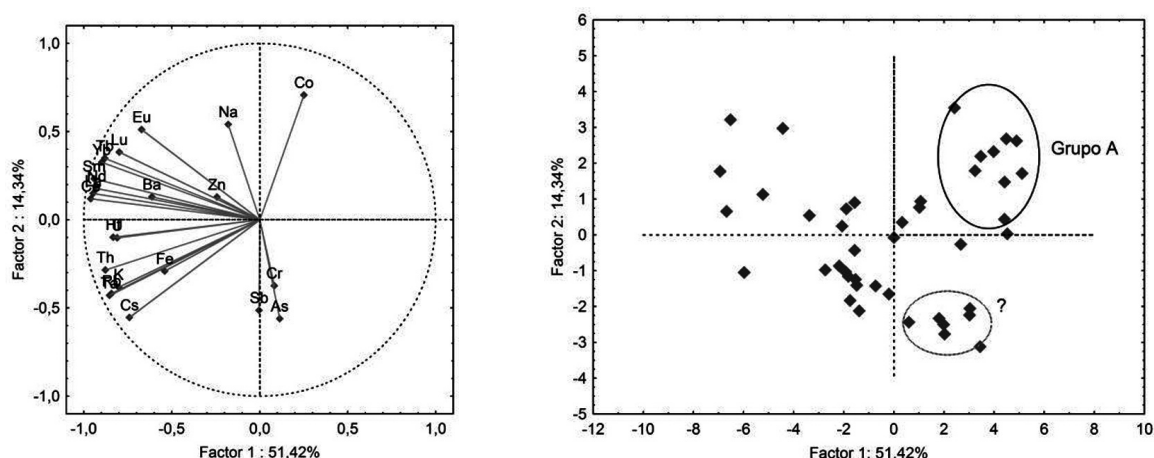


Fig. 11 – Análise em componentes principais com a projecção das variáveis (elementos químicos) e dos casos (ânforas NARC) nos factores-plano 1 e 2; destacam-se o grupo A e um outro conjunto de amostras.

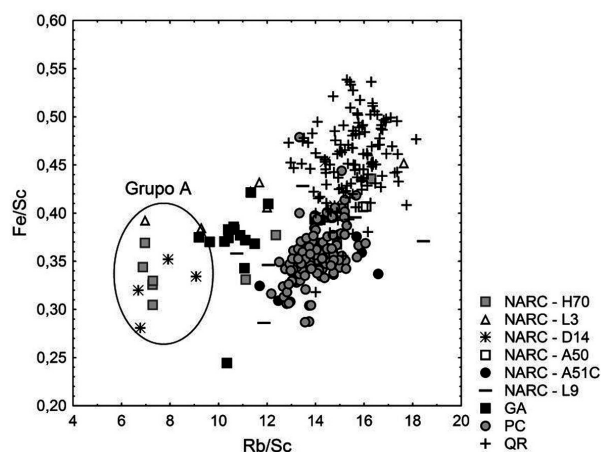


Fig. 12 – Rb/Sc vs Fe/Sc nas ânforas do NARC segundo a tipologia e comparação com os centros produtores PC, QR e GA. Destacando-se o grupo A no NARC e um outro conjunto de amostras com maior afinidade com a QR.

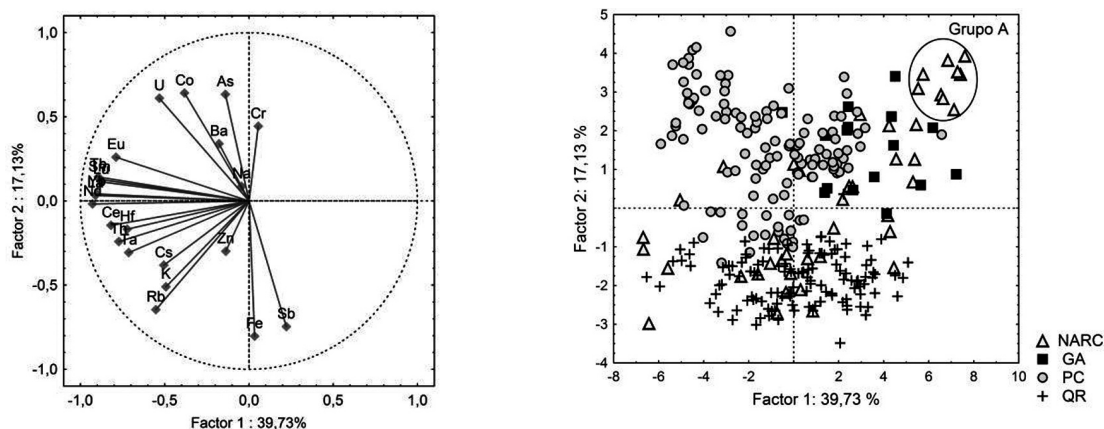


Fig. 13 – Análise em componentes principais com a projecção das variáveis (elementos químicos) e dos casos (ânforas do NARC e dos centros produtores analisados), nos factores-plano 1 e 2. Destacando-se o grupo A no NARC e a maior afinidade de ânforas do NARC com as da QR.

Realce-se que foi também efectuada a comparação da composição química das pastas de ânforas do NARC com a composição química de argilas de formações de Lisboa, tradicionalmente usadas para exploração destas matérias-primas para produção de cerâmica, e já anteriormente estudadas para outras abordagens arqueométricas (DIAS *et al.*, 2008), não tendo sido encontradas afinidades. De qualquer modo, não será de excluir a hipótese da existência de um centro produtor na região de Lisboa.

4 - CONCLUSÕES

O estabelecimento de indicadores geoquímicos para os três centros produtores estudados na bacia do Tejo permitiu uma boa diferenciação entre eles (DIAS *et al.*, 2010), e para além de ter contribuído significativamente para uma melhor compreensão da produção de ânforas no baixo Tejo, possibilitou ainda um ponto de partida para a comparação com centros consumidores enquadrados na mesma bacia.

Neste trabalho, caracterizaram-se do ponto de vista da composição química ânforas do NARC, e identificaram-se posteriormente correlações com os centros produtores já estudados por este grupo de investigação. Estabeleceram-se atribuições significativas a alguns conjuntos de ânforas do NARC, particularmente uma maior proveniência do centro produtor da QR, mas também de PC, uma atribuição dúbia de um pequeno conjunto de amostras ao centro produtor da GA, e a existência de um grupo de ânforas, maioritariamente H70 (Grupo A), cuja atribuição é desconhecida, já que não se correlaciona com nenhum dos três centros produtores estudados. O que está de acordo com o facto de que de um ponto de vista contextual, as formas antigas foram encontradas em unidades estratigráficas anteriores à construção das unidades de produção de preparados de peixe, não estando por isso relacionadas com o envase dos produtos ali processados.

Uma das principais conclusões do presente estudo é a identificação de um novo centro produtor de ânforas, presumivelmente localizado na bacia do Tejo, e laborando em fase antiga, genericamente compreendida entre o século I a.C. e o I d.C., como se pode apreciar pelos tipos de ânforas produzidos (formas Lusitana 12; “Haltern 70”, Dressel 14 e Lusitana 3) e pelos contextos estratigráficos em que foram recolhidos os exemplares analisados. Como se comentou, resulta evidente que esta fase da produção / difusão / consumo destes materiais não estaria ainda relacionada com a produção de preparados de peixe nas oficinas escavadas no local onde hoje se encontra o NARC.

No que diz respeito ao conjunto de ânforas que, pelo seu âmbito cronológico e contextos de recolha, se podem relacionar com a actividade económica desenvolvida nas unidades de produção do NARC, haverá a salientar, em primeiro lugar, a diversidade das suas origens. Esta diversidade poderá dever-se a diferentes razões. Pode resultar de meras oscilações pontuais, no tempo, da actividade das olarias (com alternância do domínio de uma sobre as outras por razões não determináveis) ou, mais provavelmente, da existência de um intermediário entre olarias e unidades de produção de preparados de peixe, que se encarregaria de adquirir os contentores para posteriormente os disponibilizar aos produtores dos preparados de peixe. No modelo que sugerimos, o intermediário adquiria os produtos nas distintas olarias, sem qualquer preferência específica por qualquer delas, daí resultando a diversidade observada na composição dos contentores.

A maior prevalência dos artigos da pequena olaria de Quinta do Rouxinol (Seixal) sobre os artigos do grande centro oleiro de Porto dos Cacos (Alcochete) compreender-se-ia pela maior proximidade geográfica, mas não deixa de causar alguma perplexidade porque as distâncias de transporte no âmbito do estuário não seriam significativas, não parecendo particularmente relevante a diferença de esforço / custo envolvido.

Também resulta interessante notar a presença de exemplares com indicadores geoquímicos próximos dos identificados na olaria da Garrocheira, Benavente. Neste caso, as observações / conclusões são mais complexas e requerem futuro estudo. Desde logo, porque é necessário aumentar a amostra analisada, mas também porque algumas morfologias que patenteiam esses indicadores (ânforas Almagro 51c e Lusitana 9) não foram até à data documentadas naquela olaria.

O elemento mais saliente é, de facto, a diversidade de olarias que abastecem o complexo de produção de preparados de peixe, sugerindo um modelo de real independência entre os dois sectores produtivos, com a existência de intermediário(s) distribuindo os contentores. Como se compreenderá, no estado actual da investigação esta é somente uma hipótese que carece de futura confirmação.

REFERÊNCIAS

- AMARO, C.; BUGALHÃO, J. & SABROSA, A. (1996) – Complexo fabril romano na Rua Augusta - Notícia preliminar. In: FILIPE, G. & RAPOSO, J. M. C. (Coord.), *Ocupação romana dos estuários do Tejo e Sado*. Lisboa: Câmara Municipal do Seixal e Publicações Dom Quixote, p. 199-214.
- BUGALHÃO, J. (2001) – A indústria romana de transformação e conserva de peixe em Olisipo. Núcleo Arqueológico da Rua dos Correeiros. *Trabalhos de Arqueologia* 15. Lisboa: Instituto Português de Arqueologia, p. 213.
- BUGALHÃO, J. & SABROSA, A. (1995) – BCP - Uma unidade de salga de peixe na rua Augusta, Lisboa. In: 1.º *Congresso de Arqueologia – Actas VII. Trabalhos de antropologia e Etnologia* 35 (3). Porto, p. 379-393.
- DIAS, M. I.; PRUDÊNCIO, M. I.; GOUVEIA, M. A.; TRINDADE, M. J.; MARQUES, R.; FRANCO, D.; RAPOSO, J.; FABIÃO, C. S. & GUERRA, A. (2010) – Chemical tracers of Lusitanian amphorae kilns from the Tagus estuary (Portugal). *Journal of Archeological Science* 37, p. 784-798.
- DIAS, M. I.; PRUDÊNCIO, M. I.; BUGALHÃO, J.; GOMES, S.; SOUSA, M. J. & FOLGADO, D. (2008) – A produção de cerâmicas no arrabalde ocidental da Lisboa islâmica – primeiros resultados arqueométricos. *Proc. IV Congresso de Arqueologia Peninsular*. Faro: Universidade do Algarve. *Promontoria Monográfica* 11, p. 157-168.
- DIAS, M. I.; PRUDÊNCIO, M. I.; RAPOSO, J.; GOUVEIA, M. A.; FABIÃO, C.; GUERRA, A.; BUGALHÃO J.; DUARTE, A. L. & SABROSA, A. (2001) – Caracterização química por AAN das formas de ânfora de um centro de produção do estuário do Tejo: Quinta do Rouxinol (Portugal). In: *Actas do IV Congresso Nacional de Arqueometria*. Valência, p. 88-93.

- DIAS, M. I. & PRUDÊNCIO, M. I. – (2008) On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. *Microchemical Journal* 88, p. 136-141.
- DIAS, M. I. & PRUDÊNCIO, M. I. (2007) – Neutron activation analysis of archaeological materials: an overview of the ITN NAA laboratory, Portugal. *Archaeometry* 49 (2), 383–393.
- DIOGO, A. M. D. (1987) – Quadro tipológico das ânforas de fabrico lusitano. *O Arqueólogo Português Série 4* (5). Lisboa, p. 179-191.
- FABIÃO, C. (2004) – Centros Oleiros da Lusitânia: balanço dos conhecimentos e perspectivas de investigação. In BERNAL, D. & LAGÓSTENA, L. (Eds.), *FIGLINAE BAETICAE. Talleres alfareros y producciones cerámicas en la Bética romana (ss. II a.C. – VII d.C.)*. BAR – International Serie 1266, p. 379-410 [Actas del Congreso Internacional, Cádiz, 2003, Vol. 1].
- FABIÃO, C. (2008) – Las Ânforas Romanas de Lusitania. In BERNAL, D. & RIBERA i LACOMBA, A. (Eds.), *Cerámicas Hispanorromanas: un estado de la cuestión*. Cádiz: Universidad de Cádiz, p. 725-745 [Actas del XXXVI Congreso Internacional de la Asociación Rei Cretariae Romanae Fautores, Cádiz, 2008].
- PRUDÊNCIO, M. I.; DIAS, M. I.; GOUVEIA, M. A.; MARQUES, R.; FRANCO, D. & TRINDADE, M. J. (2009) – Geochemical signatures of Roman amphorae produced in the Sado River estuary, Lusitania (Western Portugal). *Journal of Archaeological Science* 36, p. 873-883.
- PRUDÊNCIO, M. I.; DIAS, M. I.; AMARO, C. & GONÇALVES, C. (2005) – The roman ceramic production center of Garrocheira (Tagus basin, Portugal): a first chemical characterization. *Book of Abstracts of the 8th European Meeting on Ancient Ceramics, EMAC'05*. Lyon, France.
- PRUDÊNCIO, M. I.; DIAS, M. I.; RAPOSO, J.; GOUVEIA, M. A.; FABIÃO, C.; GUERRA, A.; BUGALHÃO, J.; DUARTE, A. L. & SABROSA, A. (2003). Chemical characterisation of amphorae from the Tagus and Sado estuaries production centres (Portugal). In: DI PIERRO, S.; SERNEELS, V. & MAGGETTI, M. (Eds.), *Ceramic in the Society, Proceedings of the EMAC'01*. Fribourg, p. 245-253.
- PRUDÊNCIO, M. I.; RAPOSO, J.; DIAS, M. I.; GOUVEIA, M. A.; FABIÃO, C.; GUERRA, A.; BUGALHÃO, J.; DUARTE, A. L. & SABROSA, A. (2001) – Caracterização química por AAN dos tipos de ânfora de um centro de produção do estuário do Tejo: Quinta do Rouxinol (Portugal). In: *Actas do IV Congresso Nacional de Arqueometria*. Valência: Ed. Clodoado Roldán, p. 88-93.
- RAPOSO, J.; FABIÃO, C.; GUERRA, A.; BUGALHÃO, J.; DUARTE, A.; SABROSA, A.; DIAS, M. I. & PRUDÊNCIO, M. I. (2006) – Ânforas romanas do Estuário do Tejo: balanço e perspectivas de um projecto de investigação arqueológica e arqueométrica. Comunicação apresentada no Simpósio A Costa Portuguesa no Panorama da Rota Atlântica durante a Época Romana, Peniche, 16 a 18 de Novembro de 2006.
- RAPOSO, J.; FABIÃO, C.; GUERRA, A.; BUGALHÃO, J.; DUARTE, A.; SABROSA, A.; DIAS, M. I. & PRUDÊNCIO, M. I. (2005) – OREsT Project: late Roman pottery productions from the Lower Tejo. In: GURT i ESPARRAGUERA, J. M.; BUXEDA i GARRIGÓS, J. & CAU ONTIVEROS, M. A. (Eds.), *Late Roman Coarse Wares, Cooking Wares and Amphorae in the Mediterranean: Archaeology and Archaeometry*. Oxford: Archaeopress (BAR International Series 1340), p. 37-54.
- SABROSA, A. & BUGALHÃO, J. (2004) – As ânforas béticas do Núcleo Arqueológico da Rua dos Correeiros, Lisboa. In: *Actas del Congreso Internacional FIGLINAE BAETICAE. Talleres alfareros y producciones cerámicas en la Bética romana (ss. II a.C. – VII d.C.)*, Universidade de Cádiz, Noviembre 2003. BAR – International Serie 1266. Oxford, p. 571-586.
- URE, A. M. & BERROW, M. L. (1982) – The elemental constituents of soils. In: *Environmental Chemistry* 2. London: Royal Society of Chemistry, p. 94-204.

OS PRIMEIROS BRONZES DO TERRITÓRIO PORTUGUÊS: UMA PRIMEIRA ABORDAGEM ARQUEOMETALÚRGICA A UM CONJUNTO DE MACHADOS TIPO BUJÕES/ BARCELOS

Elin Figueiredo^{1,2}, Filipa Lopes¹, Maria de Fátima Araújo¹, Rui Jorge Cordeiro Silva²
João Carlos Senna-Martinez³ & Elsa Luís³

Resumo

As primeiras produções de bronze no Oeste peninsular terão ocorrido durante a 1.ª Idade do Bronze. A metalurgia específica deste período de transição tem contado com poucos estudos arqueometalúrgicos, em particular no que diz respeito ao território português.

No presente trabalho efectuaram-se estudos elementares por espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias (FRX) e micro-FRX a um conjunto de machados de tipologias Bujões e Barcelos, provenientes do Centro e Norte de Portugal, atribuídos à 1.ª Idade do Bronze. Os resultados indicam que foram fabricados numa liga binária de cobre e estanho, com ocasionais impurezas de arsénio, chumbo e antimónio. Os teores de estanho, na maioria dos casos, encontram-se entre os 8 e 11%, sendo semelhantes aos teores adoptados no fabrico de objectos de bronze de diversas tipologias numa fase mais tardia, durante o Bronze Final.

Palavras-chave: Idade do Bronze, machados, bronze, composição elementar, micro-FRX

Abstract

The first bronze productions did probably occur during 1800-1600 BC. Metallurgical specificities of this transition period have been scarcely studied, namely for the Portuguese territory.

In the present study, plain axes of Bujões and Barcelos types, from central and northern Portugal, attributed to 1st Bronze Age, have been analysed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and micro-EDXRF to determine their elemental composition. Results show that the axes are made of a copper-tin alloy, occasionally with lead, arsenic and antimony impurities. The tin content is in most of the cases between 8 and 11%, showing similarities with the Sn contents adopted in bronze objects of later chronologies, as during Late Bronze Age.

Keywords: Bronze Age, axes; bronze, elemental characterization, micro-XRF

1 - INTRODUÇÃO

Na Península Ibérica, a transição da metalurgia do cobre para a do bronze terá sido implementada de forma progressiva, de Nordeste para Sudoeste, tendo havido uma coexistência de ambas as tecnologias durante um longo período de tempo (ROVIRA, 2004).

¹Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa (IST-ITN), Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal.

²CENIMAT/I3N, Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal.

³Centro de Arqueologia, UNIARQ, Universidade de Lisboa, 1600-214 Lisboa, Portugal.

As primeiras produções de bronze no Oeste peninsular terão ocorrido durante a 1.^a Idade do Bronze (ou Bronze Inicial e Médio, c. 2250-1250 a.C.), um período durante o qual a maioria dos artefactos metálicos era ainda produzida em cobre ou cobre arsenical (SENNA-MARTINEZ, 2007).

Entre os primeiros objectos produzidos em bronze encontram-se os machados planos, nomeadamente os machados de tipologias Bujões e Barcelos, que são frequentemente citados como estando relacionados com as etapas iniciais da metalurgia do bronze no território português (SENNA-MARTINEZ, 2007; SENNA-MARTINEZ *et al.*, 2011).

Assim, o presente trabalho pretende contribuir para o conhecimento das etapas iniciais da metalurgia do bronze no território português, recorrendo a um primeiro estudo arqueometalúrgico de um conjunto de machados de tipologias Bujões e Barcelos. Para tal, foram caracterizados quimicamente dez machados planos, que incluem oito machados de tipo Bujões e dois de tipo Barcelos (Fig. 1). Entre os machados de tipo Bujões incluem-se os três exemplares do sítio epónimo, o depósito de Bujões (Vila Real), um segundo conjunto de quatro machados do depósito ribatejano de Escaroupim (Salvaterra de Magos), e uma peça avulso encontrada nos trabalhos de minimização de impactos durante a construção do MARL em Vila Franca de Xira. Entre os machados de tipo Barcelos conta-se com um proveniente de Felgueiras e outro de Gonça (Guimarães).

Os machados foram analisados numa primeira fase por espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias (FRX). Esta técnica analítica permitiu a identificação do tipo de metal/liga e impurezas presentes.

Numa segunda etapa os machados foram analisados por micro-FRX numa pequena área limpa das camadas de corrosão superficiais, permitindo uma caracterização quantitativa da composição do metal/liga.

Tendo por base estudos anteriores em bronzes de etapas mais tardias, nomeadamente do Bronze Final, o estudo das percentagens de estanho e impurezas nos machados Bujões e Barcelos poderão contribuir para a compreensão da evolução da metalurgia do bronze, desde a 1.^a Idade do Bronze até ao Bronze Final na fachada atlântica peninsular.

2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O conjunto de dez machados foi analisado por espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias (FRX) numa primeira etapa, para se determinar o tipo de liga metálica e principais impurezas. Os resultados foram considerados como semi-quantitativos, uma vez que estas análises foram efectuadas sem preparação prévia das superfícies dos artefactos estando assim afectados pela composição da camada de corrosão. As análises foram efectuadas num espectrómetro Kevex 771, instalado no Instituto Tecnológico e Nuclear (IST-ITN), que permite utilizar condições analíticas variadas, através de alvos secundários e filtros apropriados. Os detalhes do equipamento assim como do procedimento experimental adoptado para a análise de metais arqueológicos encontram-se já publicados em detalhe, por exemplo em Figueiredo *et al.* (2007) e Valério *et al.* (2006).

Posteriormente, o conjunto de dez machados foi sujeito a análises elementares quantitativas, por espectrometria de micro-fluorescência de raios X, dispersiva de energias (micro-FRX). Para estas análises foi efectuada uma remoção da camada de corrosão superficial numa pequena área no talão dos machados (< 25 mm²) com esmeril eléctrico. Estas superfícies foram posteriormente polidas com cotonete e pasta de diamante (até 1 µm).

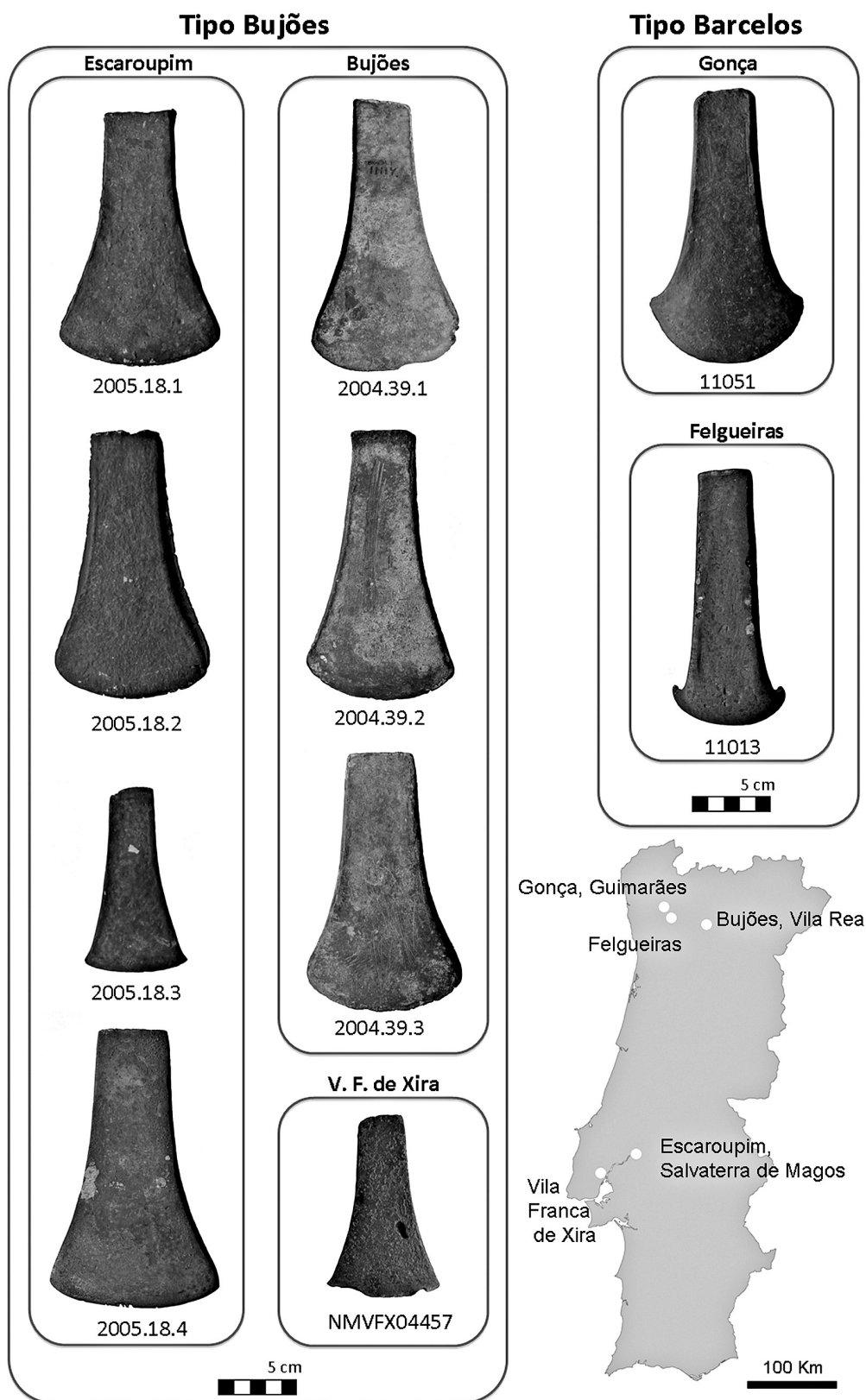


Fig. 1 - Machados planos tipo Bujões e tipo Barcelos analisados e um mapa de Portugal com as respectivas proveniências.

As análises de micro-FRX foram efectuadas num espectrómetro ArtTAX Pro, instalado no Departamento de Conservação e Restauro, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (DCR-FCT-UNL). Este equipamento efectua análises em áreas < 100 µm de diâmetro, tendo sido efectuadas pelo menos três análises em cada área preparada, considerando-se a média. Uma vez que este equipamento possui características distintas que o anterior (KeveX 771), alguns elementos menores não foram detectados nesta análise. As características deste equipamento, assim como do procedimento experimental associado à quantificação da composição do metal encontram-se já publicados em detalhe, por exemplo em Figueiredo *et al.* (2011b).

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises por FRX indicaram que a totalidade dos artefactos é composta por ligas de cobre-estanho (bronze binário), com teores variáveis de impurezas, nomeadamente níquel, arsénio, antimónio e chumbo (a ocasional presença de pequenas quantidades de ferro é resultado da incorporação deste elemento nas camadas de corrosão, proveniente dos solos de enterramento). Na Fig. 2 apresentam-se alguns espectros de FRX, onde se pode observar a presença dos elementos constituintes de liga e algumas impurezas.

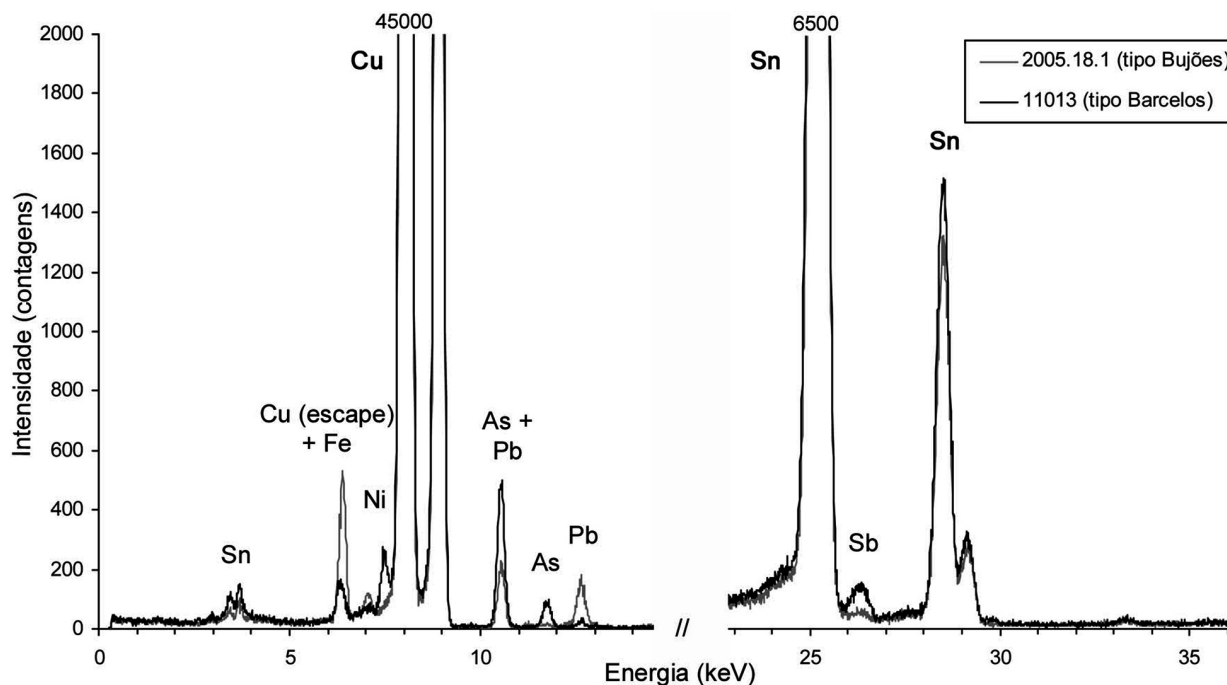


Fig. 2 – Espectros de FRX de dois machados.

As análises por micro-FRX permitiram identificar o teor de estanho presente em cada machado, assim como algumas impurezas. No Quadro 1 apresentam-se os resultados desta análise.

De uma forma geral, pode-se verificar que os teores de estanho são bastante homogéneos, com teores entre os 9 e 11%, à excepção do machado Bujões 2005.18.3 de Escaroupim, que apresenta um teor bastante inferior (~ 6% Sn). Este machado é também o que apresenta um formato diferente dos restantes três machados de Escaroupim, apresentando maiores semelhanças com o machado NMVFX04457 de Vila Franca de Xira.

Quadro 1 – Resultados das análises por micro-FRX aos machados Bujões e Barcelos.

Tipologia	Proveniência	n.º Inv.	Composição (%)				
			Cu	Sn	Pb	As	Fe
Bujões	Bujões, Vila Real	2004.39.1	88,2 ± 0,5	11,4 ± 0,5	0,1	0,2	< 0,05
	Bujões, Vila Real	2004.39.2	89,9 ± 1,9	10,0 ± 2,0	n.d.	n.d.	< 0,05
	Bujões, Vila Real	2004.39.3	89,9 ± 1,3	10,7 ± 1,2	0,1	0,3	< 0,05
	Vila Franca de Xira	NMVFX04457	88,5 ± 1,5	10,5 ± 1,3	0,4 ± 0,2	0,5	< 0,05
	Escaroupim, S. de Magos	2005.18.1	88,6 ± 1,6	10,5 ± 1,8	0,5	0,2	0,1
	Escaroupim, S. de Magos	2005.18.2	86,8 ± 0,6	11,4 ± 0,4	1,7 ± 0,2	0,2	< 0,05
	Escaroupim, S. de Magos	2005.18.3	91,7 ± 0,6	5,9 ± 0,5	n.d.	2,2 ± 0,2	< 0,05
	Escaroupim, S. de Magos	2005.18.4	89,8 ± 0,9	9,2 ± 0,8	0,4 ± 0,1	0,5	< 0,05
Barcelos	Felgueiras	11013	90,0	9,1 ± 0,2	n.d.	0,8	< 0,05
	Gonça, Guimarães	11051	88,1 ± 0,4	10,9 ± 0,4	0,6	0,4	< 0,05

n.d. (não detectado)

No que respeita aos elementos minoritários, o arsénio e o chumbo apresentam-se em teores inferiores a 1%, excepto no machado 2005.18.3, que apresenta um teor de arsénio superior, com cerca de 2,2%, e no machado 2005.18.2 também de Escaroupim, que apresenta um teor de chumbo de cerca de 1,7%. O ferro encontra-se sempre em teores inferiores a 0,05%, excepto no machado 2005.18.1 de Escaroupim, o que poderá indicar uma contaminação de ferro a maior profundidade devido a uma corrosão mais profunda neste artefacto em particular.

De uma forma geral, não se observam diferenças composicionais entre os machados de tipologia Bujões e os machados de tipologia Barcelos, sendo de destacar apenas o machado 2005.18.3 de Escaroupim, que por apresentar um teor de estanho inferior e um teor de arsénio relativamente superior aos restantes machados poderá ser interpretado como um artefacto produzido numa liga diferente que, de certa forma, parece resultar de uma mistura entre a tradição metalúrgica dos cobres arsenicais e a nova metalurgia do bronze.

Estudos arqueometalúrgicos anteriores efectuados em artefactos de bronze com tipologias variadas provenientes do Centro/Norte de Portugal, e atribuídos a um período posterior, ao Bronze Final, mostraram que a grande maioria dos artefactos tem teores de estanho entre os 9 e 15% e baixos teores em impurezas (< 0,5% Pb e As) (FIGUEIREDO *et al.*, 2011b). Esta composição é também partilhada pela maioria dos machados de alvado e de talão, do Bronze Final, como se pode verificar pelas análises efectuadas por Coffyn (1985) a machados de Coles de Samuel e Ervedal, e pelas análises de Gutiérrez *et al.* (2011) a machados do depósito da Freixianda, que possuem teores de estanho entre os 10 e os 15%, e baixos teores de impurezas (geralmente < 0,5% Pb e As).

Na Fig. 3 pode observar-se um gráfico onde se encontram representados os teores de estanho dos machados Bujões e Barcelos analisados no presente trabalho e os teores de estanho dos artefactos de tipologias variadas do Bronze Final analisados em trabalhos anteriores. Verifica-se que os teores de estanho nos machados se encontram dentro dos intervalos de variação obtidos anteriormente para artefactos da época mais tardia, embora de um modo geral se observe que haja uma tendência para os valores mais baixos.

Na Fig. 4 apresenta-se um gráfico onde se podem comparar os teores em estanho dos machados Bujões e Barcelos com os teores de estanho dos machados de alvado e de talão do Bronze Final do território português, publicados por diferentes equipas de investigação (COFFYN, 1985; GUTIÉRREZ *et al.*, 2011). Verifica-se também neste caso, e apesar do número de artefactos ser menor, que os teores de estanho dos machados de Bujões e Barcelos tendem a ser menores do que os medidos nos machados mais tardios.

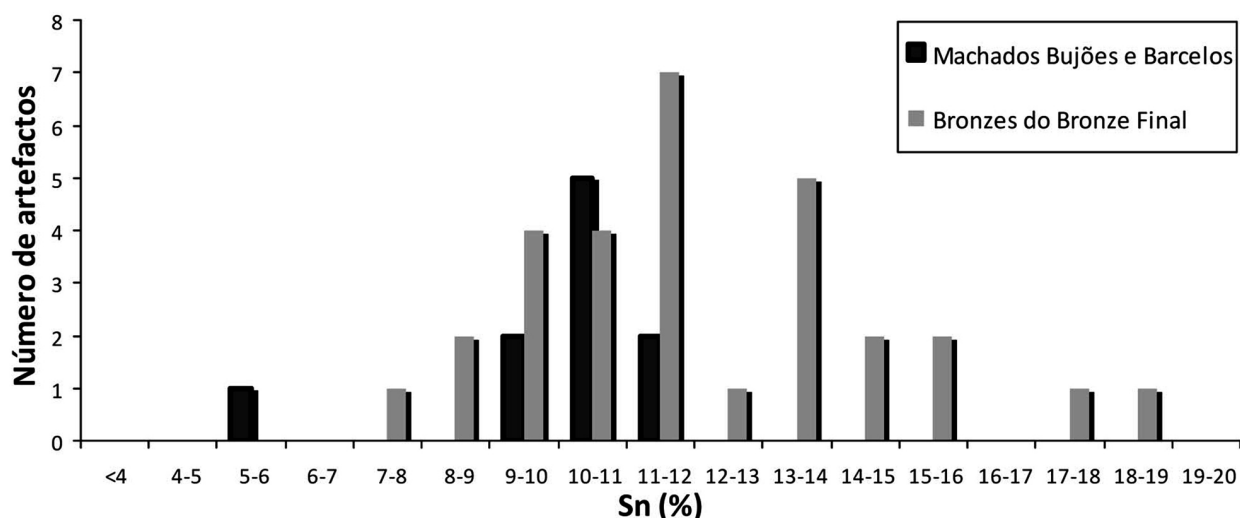


Fig. 3 – Comparação de teores de estanho entre os machados do tipo Bujões e Barcelos e artefactos de bronze do Bronze Final provenientes do Castro de Nossa Senhora da Guia de Baiões (FIGUEIREDO *et al.*, 2010b), Canedotes (VALÉRIO, ARAÚJO & CANHA, 2007), Crasto de São Romão (FIGUEIREDO *et al.*, 2010a) e Figueiredo das Donas (FIGUEIREDO *et al.*, 2011a).

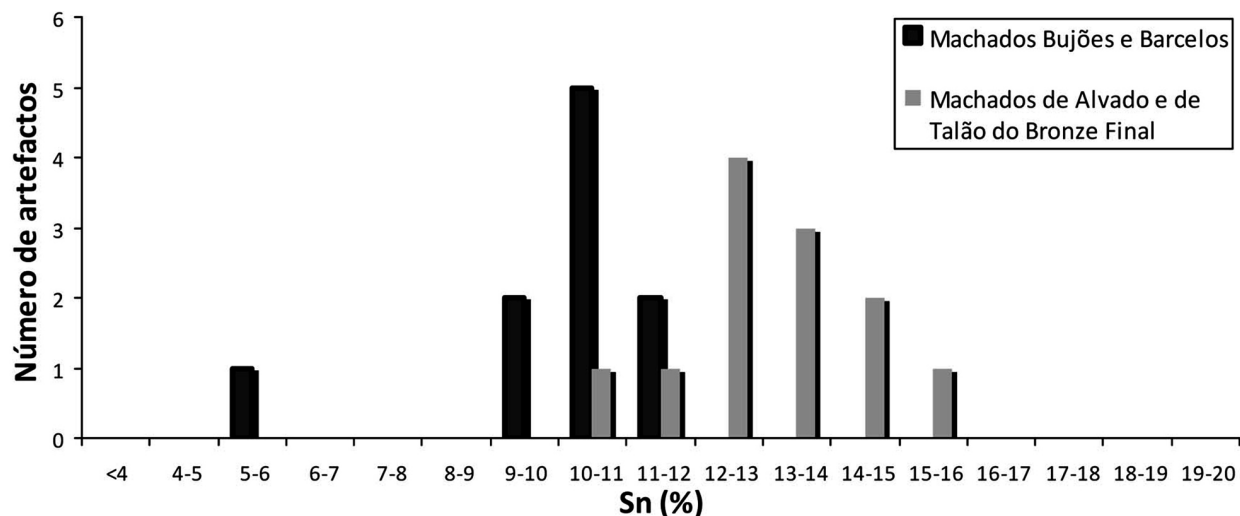


Fig. 4 – Comparação de teores de estanho entre os machados do tipo Bujões e Barcelos e machados de alvado e de talão do Bronze Final de Coles de Samuel e Ervedal (COFFYN, 1985) e do depósito da Freixianda (GUTIÉRREZ *et al.*, 2011).

De uma forma geral, a comparação da composição dos machados Bujões e Barcelos com os bronzes mais tardios, inclusive os machados de alvado e de talão, mostra que entre as primeiras fases da adopção do bronze e as fases mais tardias (Bronze Final) a composição do bronze não terá sofrido alterações muito significativas. À excepção do machado Bujões 2005.18.3, que apresenta um teor em estanho mais baixo, a composição dos machados sugere que desde cedo o bronze seria fabricado com teores de estanho que conferiam boas propriedades mecânicas (~ 10-15% Sn). Teores a partir dos ~ 10% Sn permitem a obtenção de uma elevada dureza em comparação com o metal cobre, que poderia ser aumentada por deformação plástica (encruamento) com a manutenção de uma razoável tenacidade. Teores inferiores a ~ 15% Sn permitem recuperar uma maior ductilidade através de um recozimento, designadamente por tratamento térmico de recristalização, uma vez que é

este o teor limite para o qual não haverá formação de uma fase microcristalina mais dura, a fase delta (mais rica em estanho). Adicionalmente, esta composição de liga conferia uma coloração dourada aos artefactos, que poderia também ser bastante apreciada.

4 – CONCLUSÕES

No presente estudo verificou-se que os machados do tipo Bujões e Barcelos analisados, independentemente da sua forma e proveniência, foram todos produzidos numa liga de cobre-estanho (bronze binário), com teores de estanho relativamente uniformes (9-11% Sn). Apenas um machado de Bujões se destaca dos restantes, por ter um teor de estanho inferior, com cerca de 6% e um teor relativamente mais elevado de arsénio (2,2%).

Estes resultados sugerem a existência de uma metalurgia do bronze na qual seriam produzidos artefactos com teores relativamente constantes em estanho, revelando desde cedo um controlo de produção de artefactos com boas propriedades mecânicas.

O presente estudo constitui uma primeira abordagem aos machados tipo Bujões e Barcelos, realizado no âmbito do projecto EARLYMETAL (PTDC/HIS-ARQ/110442/2008). Num futuro próximo pretende-se dar continuidade ao estudo destes machados através de observações microestruturais, que poderão contribuir para o conhecimento das técnicas de produção envolvidas na manufactura dos machados. Também, e no âmbito do projecto, outros machados de outras proveniências serão analisados de forma a contribuir de forma mais consistente para o conhecimento da tecnologia de produção, manufactura e difusão dos primeiros artefactos em bronze no território português.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho de investigação foi efectuado no âmbito do projecto EARLYMETAL financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (PTDC/HIS-ARQ/110442/2008). Os autores agradecem também o apoio financeiro concedido ao CENIMAT/I3N através do Projecto Estratégico LA25/2011-2012 (PEst-C/CTM/LA0025/2011). E.F. agradece a bolsa individual (SFRH/BPD/73245/2010). E.L. agradece a bolsa individual (SFRH/BD/72369/2010).

REFERÊNCIAS

- COFFYN, A. (1985) – *Le Bronze Final Atlantique dans la Péninsule Ibérique*. Paris: Diffusion de Bocard.
- FIGUEIREDO, E.; MELO, A. A. & ARAÚJO, M. F. (2007) – Artefactos metálicos do Castro de Pragança: um estudo preliminar de algumas ligas de cobre por Espectrometria de Fluorescência de Raios X. *O Arqueólogo Português*. Série IV (25), p. 195-215.
- FIGUEIREDO, E.; SILVA, R. J. C.; ARAÚJO, M. F. & SENNA-MARTINEZ, J. C. (2010a) – Identification of ancient gilding technology and Late Bronze Age metallurgy by EDXRF, Micro-EDXRF, SEM-EDS and metallographic techniques. *Microchimica Acta* 168, p. 283-291.
- FIGUEIREDO, E.; SILVA, R. J. C.; SENNA-MARTINEZ, J. C.; ARAÚJO, M. F.; BRÁS FERNANDES, F. M. & INÊS VAZ, J. L. (2010b) – Smelting and recycling evidences from the Late Bronze Age habitat site of Baiões (Viseu, Portugal). *Journal of Archaeological Science* 37, p. 1623-1634.

- FIGUEIREDO, E.; ARAÚJO, M. F.; SILVA, R. J. C.; SENNA-MARTÍNEZ, J. C. & INÊS VAZ, J. L. (2011a) – Characterisation of Late Bronze Age large size shield nails by EDXRF, micro-EDXRF and X-ray digital radiography. *Applied Radiation and Isotopes* 69, p. 1025-1211.
- FIGUEIREDO, E.; VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F.; SILVA, R. J. C. & MONGE SOARES, A. (2011b) – Inclusions and metal composition of ancient copper-based artefacts: a diachronic view by Micro-EDXRF and SEM-EDS. *X-Ray Spectrometry* 40, p. 325-332.
- GUTIÉRREZ NEIRA, P. C.; ZUCCHIATTI, A.; MONTERO-RUIZ, I.; VILAÇA, R.; BOTTAINI, C.; GENER, M. & CLIMENT-FONT, A. (2011) – Late Bronze Age hoard studied by PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 269, p. 3082-3086.
- ROVIRA, S. (2004) – Tecnología metalúrgica y cambio cultural en la prehistoria de la Península Ibérica. *Norba. Revista de Historia* 17, p. 9-40.
- SENNAMARTINEZ, J. C. (2007) – Aspectos e problemas das origens e desenvolvimento da metalurgia do bronze na fachada atlântica Peninsular. *Estudos Arqueológicos de Oeiras* 15, p. 119-134.
- SENNAMARTINEZ, J. C.; LUÍS, E.; ARAÚJO, M. F.; SILVA, R.; FIGUEIREDO, E. & VALÉRIO, P. (2011) – First Bronzes of North-West Iberia: the data from Fraga dos Corvos Habitat Site. In: MARTINS, C. B.; BETTENCOURT, A. M. S.; MARTINS, J. I. F. P. & CARVALHO, J. (Eds.), *Povoamento e Exploração de Recursos Mineiros na Europa Atlântica Ocidental / Settlement and Mining in the Atlantic Western Europe. Proceedings of the First International Congress, Braga, 10th December of 2010*. Braga: CITCEM, APEQ, FEUP, p.381-394.
- VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F.; SENNA-MARTÍNEZ, J. C. & VAZ, J. L. I. (2006) – Caracterização química de produções metalúrgicas do Castro da Senhora da Guia de Baiões. *O Arqueólogo Português, Série IV* (24), p. 289-319.
- VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F. & CANHA, A. (2007) – EDXRF and micro-EDXRF studies of Late Bronze Age metallurgical productions from Canedotes (Portugal). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 263, p. 477-482.

EARLY IRON AGE POTTERY PRODUCTION IN WESTERN POLAND. AN ARCHAEOOMETRIC PERSPECTIVE

Manuel García-Heras¹, Fernando Agua¹, Juan F. Conde¹, Urszula Kobylińska² & Zbigniew Kobyliński²

Abstract

Early Iron Age settlement of the Polish “Old Country” region is a relatively well documented period from recent archaeological fieldworks. Functionally distinct sites, such as strongholds, ceremonial places and cemeteries have been found, covering the chronology between the sixth and the fifth century BC. The results of an archaeometric study undertaken with the aim of approaching the production technology and providing some insights into the probable local or non-local provenance of the main pottery types found in such sites are here reported. Selected pottery samples and modern raw clays from three almost exactly coeval but functionally distinct sites (the stronghold of Starosiedle, the ceremonial place of Kozów, and the cemetery of Sękowice) were characterized by different techniques, such as thin-section petrography, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray fluorescence (XRF) spectrometry. Resulting data indicated the sharing of a single technological tradition among the three sites with no particular specialization concerning the functionality of each site. This tradition is characterized by the general use of non-calcareous illitic clays, which showed a high presence of kaolinitic clay minerals in the case of Starosiedle pottery and a high content of chlorite clay minerals in the case of pottery from Kozów. All the pottery types were fired under predominantly reducing conditions at relatively low temperatures between 700 and 750 °C.

Keywords: Pottery, Technology, Production patterns

Resumen

El poblamiento de la Primera Edad del Hierro en la región de la “Vieja Polonia” es un periodo relativamente bien documentado a partir de recientes excavaciones arqueológicas. Se han hallado yacimientos funcionalmente distintos como lugares fortificados, lugares de culto y necrópolis, con una cronología entre los siglos VI y V a.C. Este trabajo presenta los resultados de un estudio arqueométrico realizado con el propósito de determinar la tecnología de producción y la posible procedencia local o no local de los principales tipos de cerámica hallados en estos yacimientos. Se ha caracterizado una selección de muestras cerámicas y arcillas actuales procedentes de tres yacimientos casi exactamente coetáneos pero funcionalmente distintos (el lugar fortificado de Starosiedle, el lugar de culto de Kozów y la necrópolis de Sękowice), mediante las siguientes técnicas: observación petrográfica con lámina delgada, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y fluorescencia de rayos X (FRX). Los resultados indicaron que los tres yacimientos compartieron una única tradición tecnológica sin mostrar una determinada especialización en relación a su funcionalidad. Esta tradición se caracteriza por el uso de arcillas ílticas no calcáreas, con una mayor presencia de caolinita en el caso de la cerámica de Starosiedle y un contenido más elevado de clorita en el caso de la cerámica de Kozów. La cerámica analizada se coció en condiciones predominantemente reductoras a temperaturas relativamente bajas entre 700 y 750 °C.

Palabras clave: Cerámica, Tecnología, Patrones de producción

1 – INTRODUCTION

Early Iron Age settlement of the Polish “Stary Kraj” (The Old Country) region is a relatively well documented period from recent archaeological excavations. Functionally distinct sites, such as strongholds, ceremonial

¹Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid, Spain. manuel.gheras@cchs.csic.es

²Institute of Archaeology and Ethnology, IAE-PAN. Al. Solidarności 105. 00-140 Warszawa, Poland.

places and cemeteries have been found, covering the chronology between the sixth and the fifth century BC. Pottery repertoires unearthed in fieldworks show pronounced differences from the typological point of view, despite the similar chronology and small distances between the sites. However, from a technological point of view, the pottery is not so different since black or black/brownish are the predominant colours either in the body or on the surfaces of most of the potsherds. In addition, three main surface treatments or appearances have been observed: coarse or rough, smoothed, and polished/burnished. Some vessels, in which the complete shape could be reconstructed, have shown different treatments on distinct parts of the container or even between the external and internal sides. Accordingly, an archaeometric study was set out with the aim of approaching the production technology of the main pottery types and providing some insights into the probable local or non-local provenance of pottery. The study is part of a programme of pottery characterization which is carrying out currently through bilateral projects between the Institute of History (CSIC, Spain) and the Institute of Archaeology and Ethnology (PAN, Poland) (GARCÍA-HERAS *et al.*, 2008, in press).

The Polish “Old Country” region is located within the current western Polish Lubuskie Province, which is close to the German border (Fig. 1). To carry out the study, a set of pottery samples was selected from three almost exactly coeval but functionally distinct sites: the stronghold of Starosiedle, the ceremonial or cult site of Kozów, and the cemetery of Sękowice. Samples of modern raw clays were also taken for comparison from the surroundings of Starosiedle and Kozów sites.

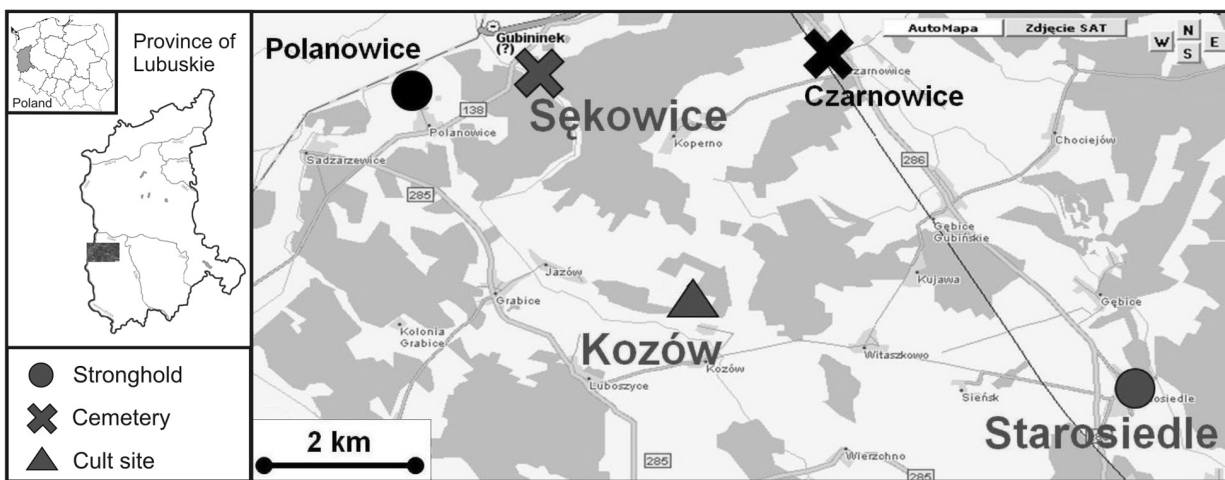


Figure 1 – Some maps showing the location of the Lubuskie Province and the known archaeological sites in the region. The three sites of the study are highlighted.

The oldest one is the cult site of Kozów, which was excavated between 2001 and 2004 by a team led by the IAE-PAN. This important ceremonial site, connected with the cult of “sacred spring”, has been identified as the place of discovery in 1882 of the famous Greco-Scythian golden hoard, known in literature as the “Vettersfelde hoard” (NEBELSICK & KOBYLŃSKI, in press), and should be dated at *c.* 500 BC, the final phase of the Hallstatt D period. The stronghold of Starosiedle, somewhat later than the site at Kozów, was first excavated between 1920 and 1923 by Schuchhardt (1926) and re-excavated between 2001 and 2004 by a German-Polish team led by the IAE-PAN (KOBYLŃSKA, KOBYLŃSKI & NEBELSICK, 2008). Finally, the latest of the three sites, the cemetery of Sękowice, was excavated by the regional museum of Zielona Góra and its graves was mostly dated to the second half of the fifth century BC and, consequently to the Hallstatt D/La Tène A period

(LEWCZUK, 2004). The site of Kozów is culturally affiliated to the so-called Białowice (Billendorf) Group, whereas the sites of Starosiedle and Sękowice are affiliated to the Górzycza (Göritz) Group. Chronological differences between them are, however, less than 100 years. Roughly speaking, the pottery ensembles unearthed in these three sites are dominated by large storage vessels, sometimes with ornament of cordons, notched rims or incised decorations; bowls of various sizes, generally plain with smoothed or polished/burnished surfaces or decorated with incisions; and handle dippers with incised decorations most of the times. Large storage vessels are more numerous in the stronghold, whereas the amount of bowls is higher in both the cult site and the cemetery. A specific form, known previously mostly from cemeteries, but unexpectedly found in great amounts in one of the wells of Kozów, were small black polished bowls with *omphalos* (navel) in the bottom, evidently used for special purposes, contrary to other forms of bowls and to large cooking and storage vessels from the settlement at Starosiedle. Their provenance has been of special importance for understanding the socio-cultural context of the site. Number of other vessels in the material from Kozów was minimal. In the case of Sękowice, the pottery ensemble was dominated by decorated amphorae used as cremation urns but, because of their museum value, they could not be sampled for the present study.

The archaeometric study here undertaken has been useful to reconstruct technology and production patterns of pottery of Early Iron Age communities settled in Western Poland since, up to now, little was known about pottery-making of such chronology in this region.

2 – MATERIALS AND ANALYTICAL TECHNIQUES

2.1 – Pottery and raw clay samples

A total of 39 potsherds (15 from Starosiedle, 14 from Kozów, and 10 from Sękowice) plus 3 modern raw clay samples (2 from Starosiedle and 1 from Kozów) were selected to undertake the study. The sampling of potsherds encompassed the three main typological shapes and the three surface appearances mentioned above. The two clay sediments from Starosiedle were gathered approximately 1.5 km NW from the site, within an area valued by the modern villagers as a source of good clay, whereas the clay sediment from Kozów was taken from one of the clay levels of the archaeological excavation. Clay samples were modelled into small briquettes in the laboratory and, after dried at 80 °C for 120 min, they were fired in an electric tubular kiln up to 850 °C, with a constant flow of nitrogen (N_2/H_2 90:10 vol %) to simulate the predominant non-oxidising conditions observed in most of the potsherds. After an annealing period of 120 min, the temperature was raised at a heating rate of 10 °C/min. Maximum temperature was only maintained for 15 min. Then, the kiln was left to cool down slowly in a closed condition.

2.2 – Characterization and statistical techniques

Both pottery and raw clay samples were analyzed through the following characterization techniques: thin-section petrographic examination, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray fluorescence (XRF) spectrometry.

Thin-sections were cut perpendicularly to the rim of potsherds. Petrographic examinations were accomplished with a Kyowa Bio-Pol 2 polarizing light microscope. Micrographs from thin-sections were recorded with a Leica DFC480 camera. XRD analyses were carried out with a PANalytical X'Pert-MPD unit using $K\alpha$ of copper radiation (1.54056 Å), under set conditions of 45 kV and 40 mA. Diffractograms were

obtained between $2\theta = 5-60^\circ\text{C}$. SEM observations were undertaken on fresh fractures coated with gold-palladium with a Hitachi S-3400-N microscope (CCHS-CSIC Madrid), using acceleration voltages of 15 kV. Chemical analysis by XRF was carried out by a PANalytical Axios wavelength dispersed X-ray spectrometer equipped with a tube of rhodium. Powder bulk samples for XRD and XRF analyses were prepared by grinding the body of the potsherds, with their most external surfaces removed to avoid contaminations, in an agate mortar. For XRF analyses, pressed boric acid pellets, using a mixture of n-butylmethacrylate and acetone (10:90 wt %) as binding medium, were prepared. Finally, chemical data obtained by XRF were submitted to multivariate statistical techniques such as cluster and principal components analysis (BAXTER, 1994), using the Systat v. 10.2 package. Oxide concentrations were transformed into log base 10 values to compensate for large magnitudes of difference between major and minor elements (BISHOP & NEFF, 1989). Among the 17 oxides determined by XRF, statistical analyses were undertaken using only 10 oxides due to missing values in some of the samples. XRF was conducted on 31 potsherds and the 3 clays.

3 – RESULTS AND DISCUSSION

3.1 – *Thin-section petrographic study*

The petrographic examination of samples from the stronghold of Starosiedle revealed the presence of a single and poorly sorted fabric for all the potsherds, independently of their typology or surface treatment. It was composed of abundant large sub-rounded to sub-angular inclusions disseminated throughout a fine-grained clay matrix. In general, clay matrices showed a high birefringence without evidences of vitrification. They exhibited abundant, long, and elongated macro-pores, sometimes parallel oriented to the surfaces. The clay matrices presented a wide variability of colours from black or grey to black/brownish or grey/brownish transitions. The large inclusions are composed mainly of polycrystalline fragments of granitic rocks, whose mineralogy was quartz, two kinds of feldspars (microcline and plagioclase) and, occasionally, amphibole and mica (biotite) (Fig. 2A). These minerals occurred both as individual crystals (derived from the granitic rock) and as crystals within the granitic rock fragment. The sub-angular morphology and the large size (up to 3 mm in some cases) of granitic inclusions strongly suggest that they could have been intentionally crushed and added to the clay matrix. In addition, some predominantly monocrystalline quartz inclusions not higher than 1.5 mm exhibited very rounded edges (Fig. 2B), which could indicate a glacial origin for clay deposits used as clay base for making this pottery, since such deposits usually show that mechanical rounding.

With the exception of one sample from a large storage vessel from Kozów, in which some organic matter remains were observed, all the potsherds from both Kozów and Sękowice sites presented the same fabric observed in the Starosiedle samples, no matter their typology or surface treatment. However, some small mineralogical differences were detected. The potsherds from Kozów barely showed amphibole crystals, either within the granitic fragments (Fig. 2C) or as individual crystals in the matrix. Moreover, they also presented some chlorite crystals (Fig. 2D), which were only detected in samples from this cult site. As far as Sękowice potsherds are concerned, they also showed large and probably intentionally added inclusions of granitic rocks (Fig. 2E), as well as smaller and very rounded monocrystalline quartz inclusions (Fig. 2F). Amphibole crystals were similar to those observed in the Starosiedle samples.

Finally, the petrographic examination of modern raw clay briquettes fired in the laboratory showed abundant and detrital quartz inclusions, some of them with mechanical rounded edges as those observed in archaeological potsherds (Fig. 2G-H). In addition, small inclusions of microcline and plagioclase feldspar

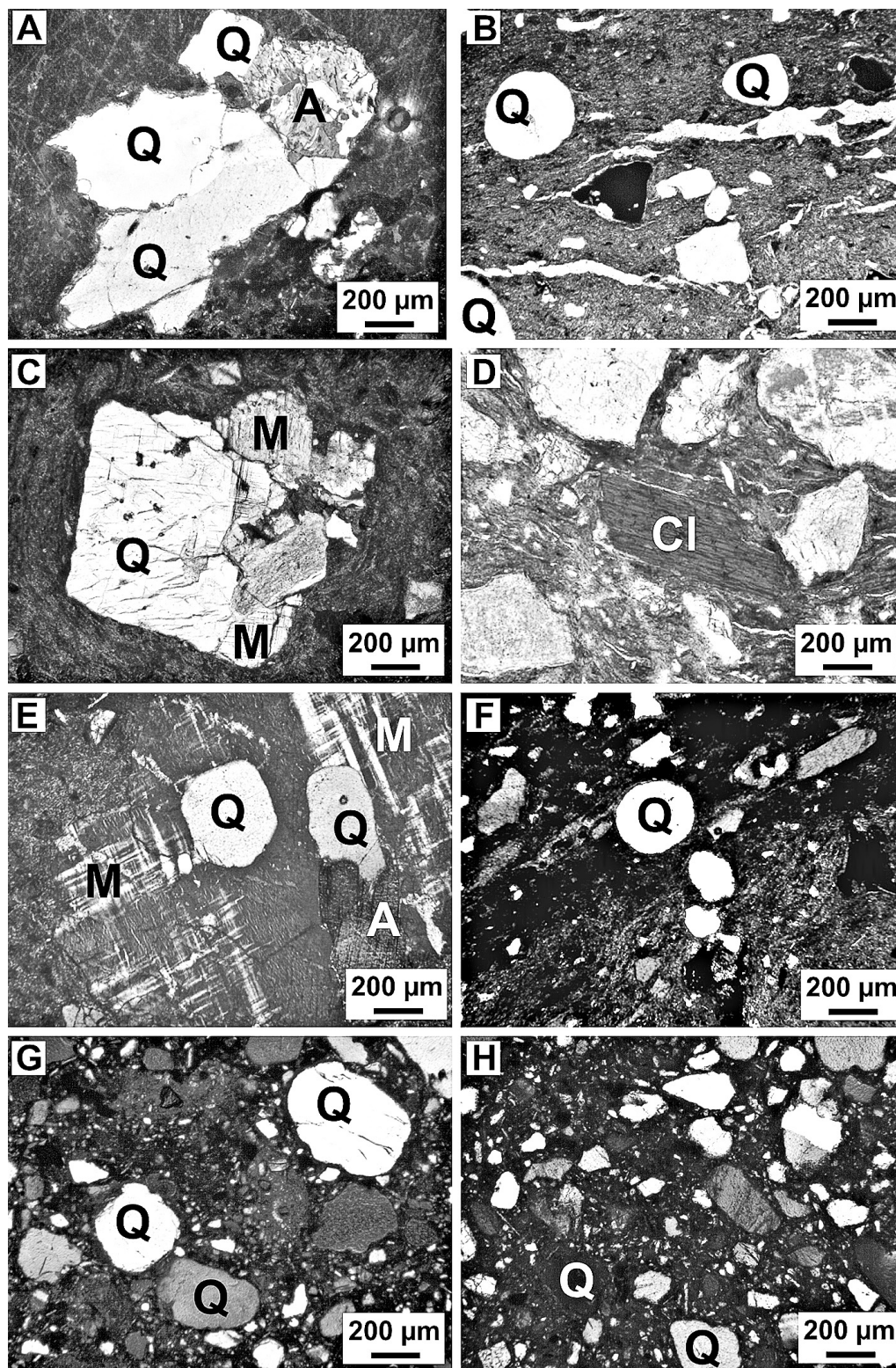


Figure 2 – Thin-section micrographs. Crossed nicols except B and D which were taken with one nicol. A-B) Potsherds from Starosiedle. C-D) Potsherds from Kozów. E-F) Potsherds from Sękowice. G) Raw clay 2 from Starosiedle fired at 850 °C. H) Raw clay from Kozów fired at 650 °C. A Amphibole. Cl Chlorite. M Microcline (K-feldspar). Q Quartz.

crystals were also identified in the raw clays. These observations indicated that there were clays with similar mineralogical features in the region. Consequently, a probable local provenance could be suggested for most of the pottery here analyzed.

3.2 – *Mineralogical phases and equivalent firing temperatures*

The XRD results were in agreement with petrographic observations and, likewise, they did not show any difference on the basis of typology or surface treatment of pottery. The main phases detected were those associated with granitic inclusions, namely quartz and feldspars (microcline and plagioclase). The secondary phases determined were, on the contrary, those related to the clay matrix. Thus, illite was detected in all the samples. However, some important differences were found. Several potsherds from Starosiedle showed the clay mineral kaolinite (Fig. 3A), whereas some potsherds from Kozów presented chlorite (Fig. 3B). One of the modern raw clays gathered from the vicinity of Starosiedle also showed kaolinite (Fig. 3C), whereas the raw clay taken from Kozów also presented chlorite (Fig. 3D). These data therefore suggest two outstanding points. The first one is that pottery from Starosiedle can be characterized by the presence of kaolinite (not detected in samples of any other site) and, the second one, that pottery from Kozów can be characterized by the presence of chlorite (neither detected in samples of other sites). Additionally, kaolinite was only detected in the raw clay from Starosiedle, whereas chlorite was only present in that from Kozów, which both suggest a probable local origin from pottery of each site, since both pottery ensembles can be clearly separated from mineralogical data. The XRD determinations confirmed, for the rest, the presence of amphibole in potsherds from Starosiedle (Fig. 3E) and Sękowice (Fig. 3F), which was already identified by thin-section petrography.

The presence of illite, kaolinite and chlorite phases in most of the potsherds studied suggests a relatively low range of firing temperatures for this kind of pottery. Thermal decomposition of kaolinite begins at 550 °C, that of chlorite at 650 °C, and that of illite at 850 °C approximately (MAGGETTI, 1982; RICE 1987). The raw clay briquettes from Starosiedle and Kozów fired in the laboratory up to 850 °C did not present kaolinite and chlorite reflections and only some residual reflections corresponding to the illite phase, which means that the pottery analyzed was not fired at a temperature as high as 850 °C. Overall the equivalent firing temperature can be therefore established between 700 and 750 °C as much, since the majority of the samples still presented well defined illite reflections. The presence of weak reflections of kaolinite and chlorite in some samples from Starosiedle (Fig 3A) and Kozów (Fig. 3B) respectively, may indicate that, in some cases, the firing could barely reached 600 or 650 °C. SEM data also agreed with a general low firing temperature since, on the whole, layered microstructures observed can be associated to a non-vitrification state.

3.3 – *Chemical and statistical analyses*

A cluster analysis, not shown here for space reasons, using the centroid clustering method on a matrix of Euclidean distances firstly classified the samples into two groups and three outliers. The same structure showed a principal components analysis undertaken later from a variance-covariance matrix. The compositional distinctiveness of these two groups is illustrated in Fig. 4, which displays sample scores and group membership, with respect to the first two components. Both components summarized 78.2% of the total variation in the data (62.2% the first one and 16.0% the second). The concentration of iron, potassium, manganese and magnesium oxides on the one hand, and titanium and silicon oxides on the other, were key values that revealed the largest separation among the two groups. The plot also shows three unassigned or outlier samples. Means

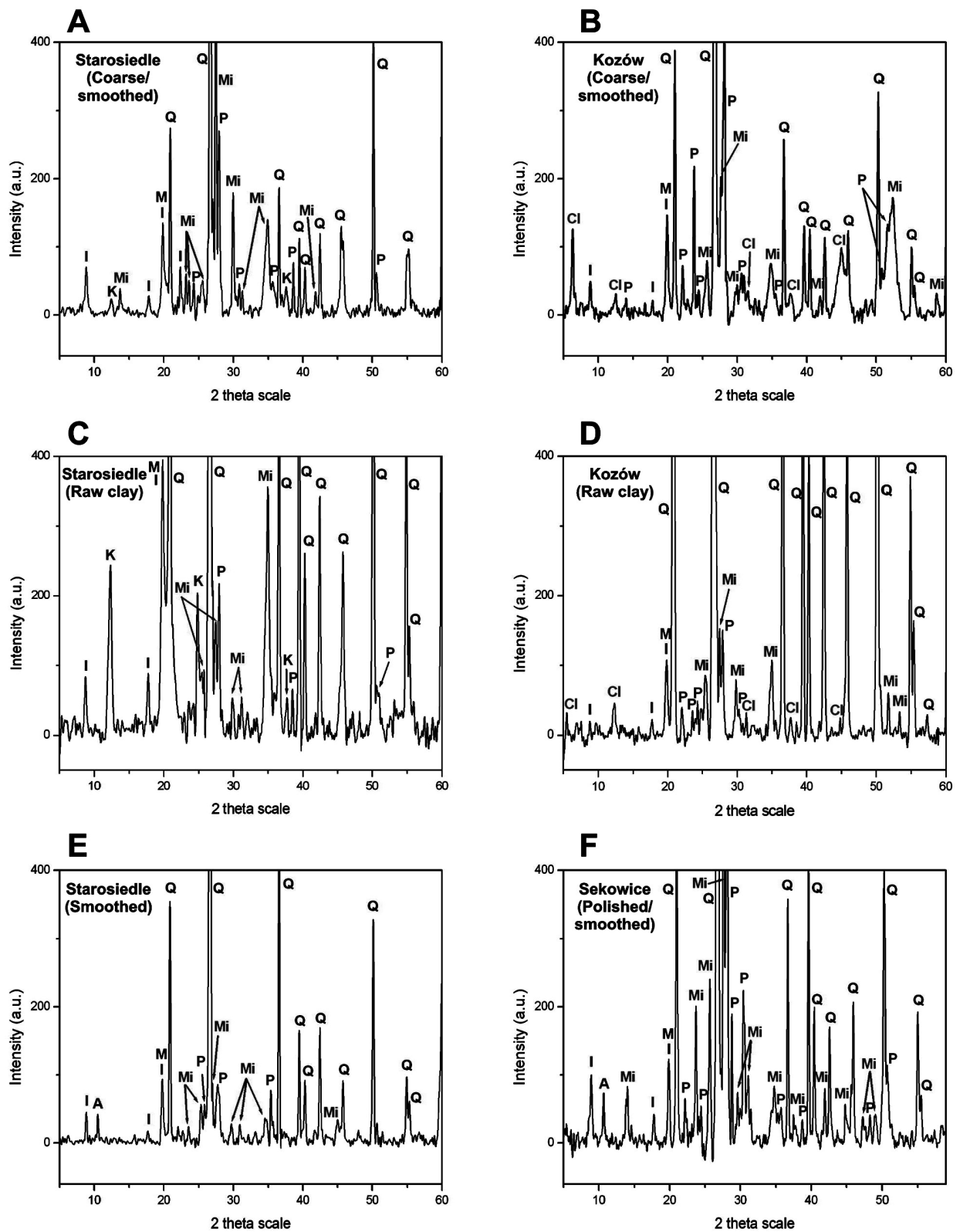


Figure 3 – X-ray diffractograms from potsherds and raw clays. A Amphibole, Cl Chlorite, I Illite, K Kaolinite, M Mica, Mi Microcline (K-feldspar), P Plagioclase (Na feldspar), Q Quartz.

and standard deviations of both groups, as well as composition of the three outliers are presented in Table 1. All the pottery analyzed can be considered as non-calcareous since the concentration of calcium oxide was lower than 5 wt %.

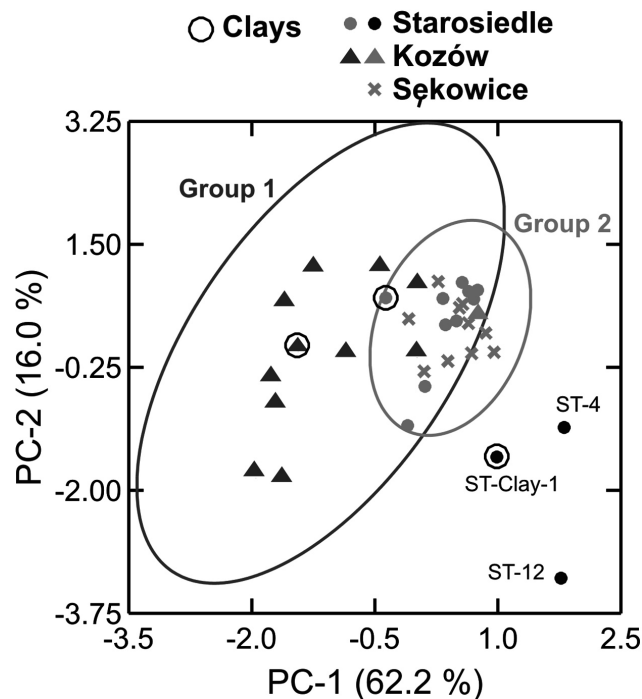


Figure 4 – Plot of the first two components derived from principal components analysis of XRF data (n = 34). The ellipses represent the 95% confidence level for membership in each group. ST Samples from Starosiedle.

Table 1 – Means and standard deviations (SD) of groups derived from statistical analyses of XRF data and composition of outliers (wt %).

Oxide	Group 1 (n = 11)		Group 2 (n = 20)		Outliers (n = 3)		
	Mean	SD	Mean	SD	ST-Clay-1	ST-4	ST-12
Na ₂ O	0.48	0.22	0.63	0.17	0.29	0.58	0.54
MgO	1.04	0.55	1.39	0.40	0.97	1.16	0.38
Al ₂ O ₃	20.66	3.48	20.49	1.20	14.86	19.59	30.33
SiO ₂	70.37	5.18	65.06	1.91	76.05	63.65	56.00
K ₂ O	2.87	0.56	3.47	0.60	2.28	2.17	1.51
CaO	0.63	0.30	0.80	0.25	0.47	1.44	0.88
TiO ₂	1.08	0.25	0.93	0.09	0.69	0.93	0.85
MnO	0.02	0.01	0.06	0.02	0.16	0.24	0.34
Fe ₂ O ₃	2.80	1.11	7.10	0.73	4.18	10.16	9.11
BaO	0.05	0.01	0.07	0.02	0.05	0.08	0.06

The Group 1 is composed of 11 samples and is characterized for having lower contents of sodium, magnesium, potassium, calcium, manganese, and iron oxides than the Group 2. Except one sample belonging to a large storage vessel assigned to the Group 2, all the samples from Kozów, including the raw clay gathered in the site and the potsherd with organic matter remains, were associated to the Group 1. This fact is in

agreement with both petrographic and XRD data (presence of chlorite and absence of amphibole in comparison with samples from the other two sites) and implies that pottery from Kozów was probably locally made with a base clay very similar to that taken in this work. On the contrary, the Group 2 is composed of 20 samples and is characterized for having lower concentrations of mainly silicon and titanium oxides than the Group 1. In this Group 2 they are assigned 8 potsherds from Starosiedle, one of the two raw clays gathered in its vicinity, one sample from Kozów and the 10 potsherds analyzed from Sękowice. The pottery from Starosiedle and Sękowice was grouped together, which means that it is not possible to chemically distinguish both productions. This is partially in agreement with both petrographic and XRD data since, even though both productions showed amphibole crystals in thin-section, only potsherds from Starosiedle presented kaolinite by XRD. In any case, the pottery from Starosiedle and Sękowice can be chemically distinguished from the pottery of Kozów. Additionally, the presence within this group of one of the raw clay samples from Starosiedle may indicate that pottery of this settlement was probably elaborated also with local clays.

Finally, one of the two clays together with two potsherds from Starosiedle (a bowl and a large storage vessel) were classified as outliers, which suggest that some of the pottery made in Starosiedle could have been manufactured from other local clays still not sampled or, perhaps, that some minor pottery from Starosiedle were brought from other sites rather than Kozów or Sękowice.

4 – CONCLUSIONS

The archaeometric study of a representative set of potsherds from three almost coeval but functionally distinct sites (the stronghold of Starosiedle, the ceremonial place of Kozów, and the cemetery of Sękowice), has been useful to reconstruct the technology and the production patterns of pottery of Early Iron Age communities settled in the “Stary Kraj” (The Old Country) region of Western Poland. Resulting data indicated the sharing of a single technological tradition among the three sites, despite important formal, stylistic and functional differences of pottery vessels, with no particular specialization concerning the functionality of each site, since no particular differences on the basis of typology or surface treatment of pottery were found. This tradition is characterized by the general use of local non-calcareous illitic clays in which an important amount of crushed polycrystalline fragments of granitic rocks were intentionally added as temper. Deliberate addition of non-plastic granitic fragments is suggested by their large size and sub-angular morphology. Such addition would produce a sort of ceramic composite which would improve mechanical properties of ceramic vessels, thereby increasing their toughness. Most of the pottery analyzed was fired under predominantly reducing conditions at relatively low temperatures between 700 and 750 °C, even though in some cases the presence of kaolinite and chlorite reflections might indicate a lower temperature of 600 or 650 °C as much.

Some compositional differences were determined in the ceramic materials analyzed according to the archaeological site in which they were unearthed. The pottery from Starosiedle showed illitic-kaolinitic clays and the presence of amphibole; the pottery from Kozów exhibited illitic-chloritic clays and the absence of amphibole; whereas the pottery from Sękowice present only illitic clays, without kaolinite or chlorite clay minerals, and a higher presence of amphibole crystals. Overall resulting data indicated a local origin for the pottery of each site and, consequently, the emergence of a pottery production pattern characterized by the presence of differentiated productions in each settlement site but within a single technological tradition. The pottery was produced and consumed in each own settlement and was scarcely distributed to other sites, even to cult sites as that of Kozów.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research has been carried out within the framework of bilateral projects of cooperation CSIC-PAN (Refs. 2006PL0011, 2008PL0012, and 2010PL0003). The authors also acknowledge partial funding of the program Consolider Ingenio 2010 (Ref. TCP CSD2007-00058) from the Spanish Ministry of Science and Innovation, as well as professional support of the TechnoHeritage Network. The authors thank also the archaeological museum at Świdnica near Zielona Góra (Muzeum Archeologiczne Środkowego Nadodrza) for the help in obtaining samples of pottery from Sękowice.

REFERENCES

- BAXTER, M. J. (1994) – *Exploratory multivariate analysis in archaeology*. Edinburgh: Edinburgh University Press.
- BISHOP, R. L. & NEFF, H. (1989) – Compositional data analysis in archaeology. In: ALLEN, R. O. (Ed.), *Archaeological Chemistry IV*. Washington D.C.: Advances in Chemistry Series 220, the American Chemical Society, p. 57-86.
- GARCÍA-HERAS, M.; AGUA, F.; VILLEGAS, M. A.; KOBYLIŃSKA, U. & KOBYLIŃSKI, Z. (2008) – Archaeometric study of pottery from the Early Iron Age stronghold at Starosiedle (Lubuskie Province, western Poland). *Archaeologia Polona* 46, p. 173-193.
- GARCÍA-HERAS, M.; VILLEGAS, M. A.; KOBYLIŃSKA, U.; KOBYLINSKI, Z.; TRĄBSKA, J. & PAWLIKOWSKI, M. (in press) – Archaeometric study of pottery from the site of Starosiedle (Gubin, Poland). In *Starosiedle in the Lebus Land: Prehistoric and Early Medieval settlement in the light of the Polish-German excavation 2001-2004*. Warsaw.
- KOBYLIŃSKA, U.; KOBYLIŃSKI, Z. & NEBELSICK, L. D. (2008) – Starosiedle – an Early Iron Age stronghold in western Poland. 80 years after. *Coalition. Electronic Newsletter* 16, p. 2-7.
- LEWCZUK, J. (2004) – *Sękowice, gmina Gubin, stanowisko 8: cmentarzysko ciałopalne kultury tu yckiej ze starszego okresu przedrzymskiego*. Zielona Góra: Lubuskie Towarzystwo Naukowe.
- MAGGETTI, M. (1982) – Phase analysis and its significance for technology and origin. In: OLIN, J. S.; FRANKLIN, A. D. (Eds.), *Archaeological Ceramics*. Washington D.C: Smithsonian Institution Press, p. 121-133.
- NEBELSICK, L. D. & KOBYLIŃSKI, Z. (in press) – “Skarb z Vetersfelde”, czyli skarb z Kozowa: śledztwo archiwalne.
- RICE, P. M. (1987) – *Pottery analysis: a sourcebook*. Chicago: Chicago University Press.
- SCHUCHARDT, C. (1926) – Witzen und Starzeddel, zwei Burgen der Lausitzer Kultur. *Praehistorische Zeitschrift* 17, p. 184-201.

ESTUDIO ANALÍTICO DE UN CONJUNTO DE VIDRIOS PROCEDENTES DEL YACIMIENTO DE LA VILLA DE EL SAUCEDO UTILIZANDO LAS TÉCNICAS SEM-EDX Y LIBS

P. C. Gutiérrez¹, A. García¹, E. Catalán¹, A. Pardo², R. Castello² & J. Barrio¹

Resumen

Un conjunto de vidrios procedentes del yacimiento arqueológico de El Saucedo (Talavera la Nueva, Toledo) han sido analizados utilizando las técnicas SEM-EDX y LIBS. Nuestro estudio ha permitido clasificar la mayor parte de los fragmentos como vidrios sódico-cálcicos, mientras que las muestras para decoración parietal pertenecen a los potásico-cálcicos.

El estudio de los vidrios de El Saucedo muestra una de las aplicaciones que el laboratorio del SECYR viene realizando con la técnica LIBS en diferentes materiales de interés arqueológico. LIBS es una técnica relativamente novedosa en el campo de la arqueometría y en el presente estudio se demuestra su utilidad en la identificación de los elementos que componen el vidrio.

Palabras clave: Arqueometría, Villa romana de El Saucedo, SEM-EDX, LIBS, vidrios antiguos

Abstract

A set of ancient glass recovered in the archaeological site of El Saucedo (Talavera la Nueva, Toledo) has been analyzed using SEM-EDX and LIBS techniques. The fragments correspond mainly to soda-lime-silica glasses while those samples for parietal decoration correspond to potash-lime-silica glass.

This study of ancient glasses represents one of the applications that the SECYR laboratory has been carrying out with the LIBS technique on several materials with archaeological importance. LIBS is a novel technique in the field of the archaeometry and its potential for the identification of the major elements in the glass has been demonstrated.

Keywords: Archaeometry, Roman villa of El Saucedo, SEM-EDX, LIBS, ancient glasses

1 – INTRODUCCIÓN

El enclave arqueológico de El Saucedo, situado en el Conventus Emeritensis, se encuentra en la vega derecha del Tajo, a unos 5 km aguas abajo de Talavera de la Reina, la antigua Caesarobriga, junto al arroyo Baladíes o Albaladiel, dentro del municipio y comarca de Talavera de la Reina. Además de las estructuras arquitectónicas, entre los hallazgos arqueológicos se pueden citar monedas, piezas de cerámica, objetos metálicos (SASSE *et al.* 1995, p 165-187) y fragmentos de vidrio.

Desde el punto de vista arqueológico Cabello Briones, 2008 y Bendala *et al.* (1998), entre otros, han trabajado sobre el yacimiento y algunos de los materiales recuperados. Por su parte, Torrecilla (2000, p. 361-387 y

¹Servicio de Conservación, Restauración y Análisis Científicos del Patrimonio Arqueológico (SECYR), Departamento de Prehistoria y Arqueología, UAM, 28049 Madrid, España. secyr@uam.es

²Departamento de Prehistoria y Arqueología, UAM, 28049 Madrid, España. anaisabel.pardo@uam.es; raquel.castelo@uam.es

2001, p. 323-349) ha realizado estudios formales y cronológicos sobre vidrios encontrados y Barrio (2002) trata el deterioro de dichos vidrios y propone criterios de intervención en este tipo de materiales.

Por otro lado, la utilización de técnicas analíticas para el estudio del Patrimonio Cultural se ha venido implementando en los estudios arqueológicos desde hace ya bastante tiempo, sin embargo, resulta remarcable la continua incorporación de nuevas técnicas al área de la arqueometría. Un ejemplo claro lo muestra la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), con la cual es posible realizar el análisis elemental de una muestra de una forma rápida, sin ningún tratamiento previo del objeto y en ciertas condiciones, casi no destructiva.

El Servicio de Conservación, Restauración y Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico (SECYR) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) cuenta con un equipo para aplicar la técnica LIBS, como herramienta de apoyo a toda la comunidad científica, en materia de conservación, restauración y análisis de piezas de valor arqueológico.

En el presente trabajo se pretende incorporar información analítica referente a la composición elemental de los fragmentos de vidrio del yacimiento de El Saucedo, haciendo uso de la microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX, del inglés Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X ray Spectroscopy) y, a su vez, evaluar la aplicabilidad de la técnica LIBS en estos materiales.

Desde otra perspectiva, si bien es cierto que existen numerosos estudios analíticos de vidrios antiguos a nivel internacional, para el caso de la Península la situación no es la misma y por ello, es necesario recolectar datos analíticos para este tipo de materiales.

2 – METODOLOGÍA

2.1 – Muestras

Las muestras analizadas han sido recolectadas en diferentes campañas de excavación realizadas entre los años 2003 y 2006 y representan las épocas Bajoimperial y Altoimperial. Presentan coloraciones verdosas de aspecto traslúcido y transparente, y la mayoría de los vidrios revela un grado de deterioro moderado mientras que otros exhiben costras de corrosión o irisaciones.

En general las muestras corresponden a fragmentos de vidrio, a excepción de la cuenta de vidrio con decoración central de trama de rombos (337), los fragmentos de placa de vidrio utilizadas para decoración parietal (339, 341 y 351), la tesela opaca de contorno irregular (342), y la cuenta de collar de pasta vítrea (348).

2.2 – Técnicas analíticas

2.2.1 – SEM-EDX

La composición elemental de los 19 fragmentos de vidrio se determinó con la técnica SEM-EDX (Tabla 1). Las medidas se realizaron en la Unidad de Microscopía del SIDI², haciendo uso del Microscopio Electrónico de Barrido Philips XL30, acoplado al analizador EDAX DX4i.

Con el objetivo de distinguir entre la capa de corrosión y la matriz del vidrio, de los fragmentos se cortaron pequeños trozos de material (unos cuantos mm²) que fueron luego embutidos en una resina, pulidos con lijas de carburo de silicio (SiC) de diferente tamaño de grano, pulidos con alúmina y finalmente lavados varias veces para eliminar los restos de alúmina. Las cuentas y las teselas se analizaron sin ningún tratamiento previo.

²<http://www.uam.es/investigacion/servicios/sidi/especifica/barrido.html#top>

Tabla 1 – Composición química determinada con la técnica SEM-EDX. Los valores se expresan en % en peso. El error asociado a las medidas es de entorno al 20%.

Muestra	Color	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
<i>fragmentos de vidrio</i>													
335	incolore	17.32	-	2.44	72.80	-	-	0.69	0.39	6.35	-	-	-
336	negro	8.15	2.33	6.53	64.14	4.12	-	0.84	0.88	5.29	7.70	-	-
338t	incolore	15.57	1.56	3.17	71.52	-	-	0.66	0.33	6.28	-	-	0.90
338v	verde	16.67	1.72	2.88	70.04	-	-	0.62	-	5.10	0.77	-	2.19
340	verde	15.95	2.27	2.25	70.95	-	-	0.65	0.22	5.12	0.69	-	1.88
343	verde	17.52	2.59	3.27	66.43	-	-	0.69	0.28	5.82	0.92	0.53	1.94
344	verde	19.10	3.39	3.33	65.75	-	-	0.53	0.24	4.91	0.57	0.50	1.67
345	incolore	17.60	1.83	2.39	71.98	-	-	0.56	0.22	5.41	-	-	-
346	verde	17.58	1.90	2.59	70.22	-	-	0.67	0.16	5.34	0.42	-	1.12
347	verde	15.32	1.80	2.21	71.63	-	-	0.48	0.46	7.13	0.34	-	0.63
349	verde	17.53	1.86	2.68	70.08	-	-	0.73	0.20	5.76	0.20	-	0.96
350	incolore	16.53	-	2.02	75.31	-	-	0.77	0.29	5.08	-	-	-
353	verde	15.79	1.66	2.98	72.23	-	-	0.61	0.42	6.30	-	-	-
<i>placas de vidrio para decoración parietal</i>													
339	verde	-	2.92	7.02	77.14	-	-	-	10.93	0.87	1.12	-	-
341	incolore	1.88	2.80	4.68	81.39	-	-	-	6.83	1.27	1.15	-	-
351	verde	1.46	2.50	3.56	77.60	-	-	-	8.63	5.58	0.67	-	-
<i>cuentas y tesela</i>													
337	verde	4.47	2.61	11.39	72.17	-	-	1.26	3.74	3.17	1.20	-	-
342	verde	-	1.78	15.06	76.14	-	0.44	-	0.72	5.04	0.82	-	-
348		-	-	-	46.28	-	-	-	-	53.72	-	-	-

2.2.2 – LIBS

Para las medidas con LIBS se utilizó el segundo armónico (566 nm) del láser Q-Switch de Nd:YAG. Las condiciones de la cámara (Andor i-star) fueron repetibles para todas las medidas. El retardo fue de 3.6 microsegundos, la anchura de medición de 500 nanosegundos, la ventana de observación se eligió con una red de difracción de 1200 y el rango analizado fue de 300 a 430 nm. Los espectros fueron registrados acumulando la señal obtenida con diez disparos láser sobre la zona del fragmento donde previamente se había cortado el trozo de vidrio, permitiendo así el análisis de la matriz del material (sin presencia de corrosión). Con esta técnica se analizaron todos los fragmentos de vidrio y las placas de vidrio para decoración parietal 339 y 351.

3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición elemental de los fragmentos de vidrio, determinada con la técnica SEM-EDX se muestra en la Tabla 1. Por su parte, con la técnica LIBS se identificaron los elementos Na (330 nm), Ca (316 nm, 318 nm, 393 nm, y 396 nm), Si (386 nm), Al (308 nm y 309 nm) y K (404 nm) en todas las muestras estudiadas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, es posible clasificar los **fragmentos de vidrio** como del tipo *sódico-cálcico*, vidrios típicos de la época romana. Los niveles de K_2O y MgO por debajo del 1.5% infieren el uso de natrón como agente fundente en vez de cenizas de planta (FREESTONE, 2006, p. 201-210), la presencia de elementos como Fe, Ti y Al, determinada con ambas técnicas, se relaciona con la utilización de arena con impurezas de ilmenita ($FeTiO_3$) y feldespatos (GOFFER, 2007, p. 111-134) y, los altos contenidos de MgO sugieren la utilización de dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) como agente estabilizante o bien una impureza de la arena.

Por su parte, las **placas de vidrio** usadas en decoración parietal muestran una composición muy diferente a la de los fragmentos de vidrio. En la Tabla 1 se evidencia que las composiciones de K_2O y de MgO son elevadas, mientras que los niveles Na_2O resultan ser muy bajos. Estos resultados indicarían que el material de partida utilizado como agente fundente serían cenizas de madera. Este tipo de vidrio se conoce como *potásico-cálcico* y se comienza a producir a partir de la época medieval tardía, después del siglo X, con cenizas de roble, haya, abedul y helechos (GRATUZE, 2004).

De la composición de la **cuenta verde** (337) y la **tesela** (342) se puede deducir que éstas pueden haber sido fabricadas por reciclado, una práctica muy frecuente en época bajoimperial. Finalmente, la **cuenta de collar** 348, no parece ser de material vítreo.

En materia de aditivos, la coloración verdosa se puede atribuir a las impurezas de Fe presentes en la arena y no a la adición intencional de algún mineral de hierro, a excepción del fragmento de color negro oscuro 336, el cual presenta altos niveles de hierro (7.7%). Por otro lado, para la muestra de coloración verde 347, con la técnica LIBS se detectaron picos de baja intensidad a 324,7 nm y 327 nm asignados al cobre. Dicho elemento pudo haber sido añadido a los ingredientes de partida para darle coloración al vidrio o puede ser una impureza.

4 - CONCLUSIONES

Por medio del estudio analítico de los fragmentos de vidrio provenientes del yacimiento de El Saucedo se ha determinado que corresponden a vidrios *sódico-cálcicos*, encajando así en el patrón de los vidrios romanos. Por su parte, los vidrios utilizados como decoración parietal pertenecen a los *potásico-cálcicos*.

La utilización de la técnica LIBS en el estudio de vidrios antiguos resultó útil en la identificación de los componentes principales de los fragmentos (Na, Al, Si, Ca y K), impurezas de la arena (Ti, Fe) y aditivos usados como colorantes o decolorantes (Mn y Cu).

Aunque la técnica LIBS posee límites de detección mejores que la técnica SEM-EDX (p. ej. con la primera fue posible la identificación del cobre en la muestra 347, mientras que con la segunda no), la ausencia de un método de cuantificación preciso para la determinación de la composición química, limita su aplicación en el campo de la arqueometría. No obstante, a día de hoy, varios grupos de investigación, incluido el SECYR, se encuentran trabajando sobre esta problemática.

REFERENCIAS

- BARRIO, J. (2002) – Aspectos de la investigación analítica sobre el deterioro y los criterios de intervención en los vidrios romanos de la villa de El Saucedo (Talavera de la Reina, Toledo). *Actas del I Congreso del GEIIC*. Valencia, p. 343-349.
- BENDALA GALÁN, M.; CASTELO RUANO, R. & ARRIBAS DOMÍNGUEZ, R. (1998) – La Villa romana de El Saucedo (Talavera la Nueva, Toledo). *Madrider Mitteilungen* 39. Heidelberg, p. 299-310.

- CABELLO BRIONES, A. (2008) – *Moneda e historia en tierras de Talavera de la Reina. Los hallazgos monetarios del yacimiento de El Saucedo (Talavera la Nueva, Toledo)*. Talavera de la Reina.
- FREESTONE, I. C. (2006) – Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective. In: *Geomaterials in Cultural Heritage*. Geological Society of London Special Publication 257, p. 201-216.
- GOFFER, Z. (2007) – *Archaeological Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, p. 111-134.
- GRATUZE, B. & JANSSENS, K. (2004) – Provenance analysis of glass artefacts. In: JANSSENS, K. & VAN GRIEKEN, René (Eds.), *Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*. Amsterdam: Elsevier, p. 663-712.
- SASSE, B.; CASTELO RUANO, R. & RAMOS SAINZ, M. (1995) – Las placas de cinturón múltiple hispanovisigodas a propósito de la hallada en Saucedo, Talavera la Nueva, Talavera de la Reina (Toledo). *Archivo Español de Arqueología* 68 (171-172), p. 165-187.
- TORRECILLA AZNAR, A. (2000) – Los vidrios romanos de la villa de El Saucedo (Talavera la Nueva, Toledo). *Actas do 3.º Congresso de Arqueologia Peninsular* 6, p. 361-387.
- TORRECILLA AZNAR, A. (2001) – Los vidrios romanos de la villa de El Saucedo (Talavera la Nueva, Toledo). *Jornadas sobre el vidrio en la España Romana*. La Granja, p. 323-349.

CERÁMICA COMÚN Y CAMPANIFORME EN VALENCINA DE LA CONCEPCIÓN (SEVILLA): INDAGANDO SU PROCEDENCIA A TRAVÉS DEL ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO

Nuno Inácio¹, Francisco Nocete¹, José M. Nieto², Pedro López Aldana³, Ana Pajuelo³,
Moisés R. Bayona¹ & Daniel Abril¹

Resumen

Las excavaciones arqueológicas que se han desarrollado en el casco urbano de Valencina de la Concepción han identificado un importante contexto arqueológico donde destaca la gran concentración de cerámica campaniforme. El estudio arqueométrico de recipientes de cerámica común y decorados campaniformes, su contrastación con la geología regional y con sedimentos previamente recogidos ha permitido identificar las posibles áreas de aprovisionamiento de materia prima arcillosa.

Palabras clave: Cerámica, Campaniforme, Arqueometría, Producción, Procedencia

Abstract

The archaeological survey developed in prehistoric settlement of Valencina de la Concepción allowed us to recognize an important archeological context where stands a large concentration of beaker pottery. The archaeometric study of common and beaker pottery and its comparison with the regional geology and sediments previously collected has identified the possible areas of clay raw material supply.

Keywords: Pottery, Bell Beaker, Archaeometry, Production, Provenance

1 – INTRODUCCIÓN

Las excavaciones del solar nº 14/18 de la calle Trabajadores, situado en el sector central del yacimiento prehistórico de Valencina de la Concepción (Fig. 1), han aportado evidencias de una ocupación masiva del espacio, que se distingue de otras áreas sociales del poblado por un registro arqueológico donde destaca la inusitada concentración de cerámica campaniforme, hecho que hasta ahora no había sido referenciado, toda vez que su presencia se limitaba a la de algunos fragmentos hallados de forma fortuita a nivel superficial, en antiguas excavaciones de urgencia asociadas a contextos espaciales y estratigráficos inciertos o en ámbitos funerarios (VARGAS, 2004). Además de los vasos campaniformes lisos, se han documentado las siguientes temáticas decorativas: cerámica decorada según el estilo “Marítimo”; cerámica decorada según el estilo puntillado geométrico y cerámica decorada según el estilo puntillado geométrico asociados a pequeñas estampillas.

¹Departamento de Historia I, Universidad de Huelva. nuno.inacio@dhis1.uhu.es

²Departamento de Geología, Universidad de Huelva.

³Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Sevilla.



Fig. 1 – Localización del yacimiento de Valencina de la Concepción.

Para evaluar los patrones productivos del componente alfarero y las estrategias de aprovisionamiento de materia prima, se han seleccionado, para su análisis arqueométrico, un conjunto de 23 muestras incluyendo recipientes de cerámica común y campaniforme (Tabla 1).

Tabla 1 – Muestras de cerámica seleccionadas para el estudio arqueométrico.

Nº	Forma	Volume	Obs.
NFI-253	Vaso Campaniforme		Sin decoración
NFI-254	Vaso Campaniforme		Decoración campaniforme geométrica
NFI-255	Amorfo decorado		Decoración campaniforme geométrica
NFI-256	Amorfo decorado		Decoración campaniforme estilo “Marítimo”
NFI-257	Morfotipo cerrado	> 50	Decoración impresa
NFI-258	Amorfo decorado		Decoración campaniforme geométrica y impresa
NFI-259	Amorfo decorado		Decoración campaniforme geométrica
NFI-260	Vaso Campaniforme		Sin decoración
NFI-261	Vaso	> 10	
NFI-262	Fuente	2.2	
NFI-263	Carenada	0.7	
NFI-264	Olla	> 8	

Tabla 1 – Muestras de cerámica seleccionadas para el estudio arqueométrico.

Nº	Forma	Volume	Obs.
NFI-265	Fuente	0.7	
NFI-266	Plato	1.9	
NFI-273	Fuente	3.5	
NFI-274	Cuenco/Vaso	3.6	
NFI-275	Fuente	1.8	
NFI-276	Morfotipo Cerrado	> 35	
NFI-277	Vaso	1.6	
NFI-278	Fuente	3.6	
NFI-279	Fuente	>5	
NFI-280	Olla	12.2	
NFI-281	Olla	2.9	

2 – CONTEXTO GEOLÓGICO

El entorno más inmediato de Valencina de la Concepción se encuentra dominado por formaciones sedimentarias terciarias (CEIA, 1985) con excepción de los rellenos cuaternarios asociados al río Guadalquivir y a sus afluentes principales, como la Ribera de Huelva y Guadiamar (Fig. 2).

Dadas sus características, en la serie miocénica, se pueden discriminar, a grandes rasgos, tres litofacies: margas azules, tramo de alternancia entre margas arenosas y arenas y, finalmente, limos arenosos amarillos. A rasgos generales, se tratan de arenas, margas, margas arenosas, arcillas, limos y limos arenosos, color gris azulado a amarillo, con una composición mineralógica genérica de cuarzo, calcita, dolomita feldespatos y filosilicatos (GALÁN & PÉREZ, 1989).

Los depósitos cuaternarios están asociados principalmente al Guadalquivir y a sus principales afluentes. Están constituidos mayoritariamente por gravas con cantos, arenas más o menos limosas y limos arcillosos, con gran variación granulométrica. La composición mineralógica general está constituida por cuarzo, como mineral predominante, calcita, dolomita, feldespatos y filosilicatos. Como minerales pesados se han identificado goethita, magnetita, ilmenita, epidota, andalucita, zircón, turmalina, biotita, granate, piroxenas y anfíboles. En este punto, habría que referir la presencia significativa de materiales que proceden del macizo ibérico que afloran en el norte de la provincia de Sevilla y que resultan de la erosión superficial de las rocas que componen la Faja Pirítica (SÁEZ *et al.*, 1999) y el Batolito de la Sierra Norte de Sevilla (ROSA, 1992). Esta última serie está constituida por tres grupos principales de rocas: rocas básicas (gabros y dioritas anfibólicas) y ultrabásicas; rocas ácidas (monzogranitos con granate, granitos y granitoides subvulcánicos; rocas intermedias (tonalitas y granodioritas).

3 – METODOLOGÍA

Las determinaciones químicas fueron realizadas en el *Acme Analytical Laboratories Ltd* (Vancouver, Canadá), siguiendo los criterios metodológicos descritos en Cichella, De Vivo & Lima (2005). Los elementos mayoritarios fueron analizados por ICP-OES en un espectrómetro *Jarrel Ash Atomcomp 975* y los análisis de elementos traza fueron analizados por ICP-MS en un espectrómetro *Perkin Elmer Elan 6000*.

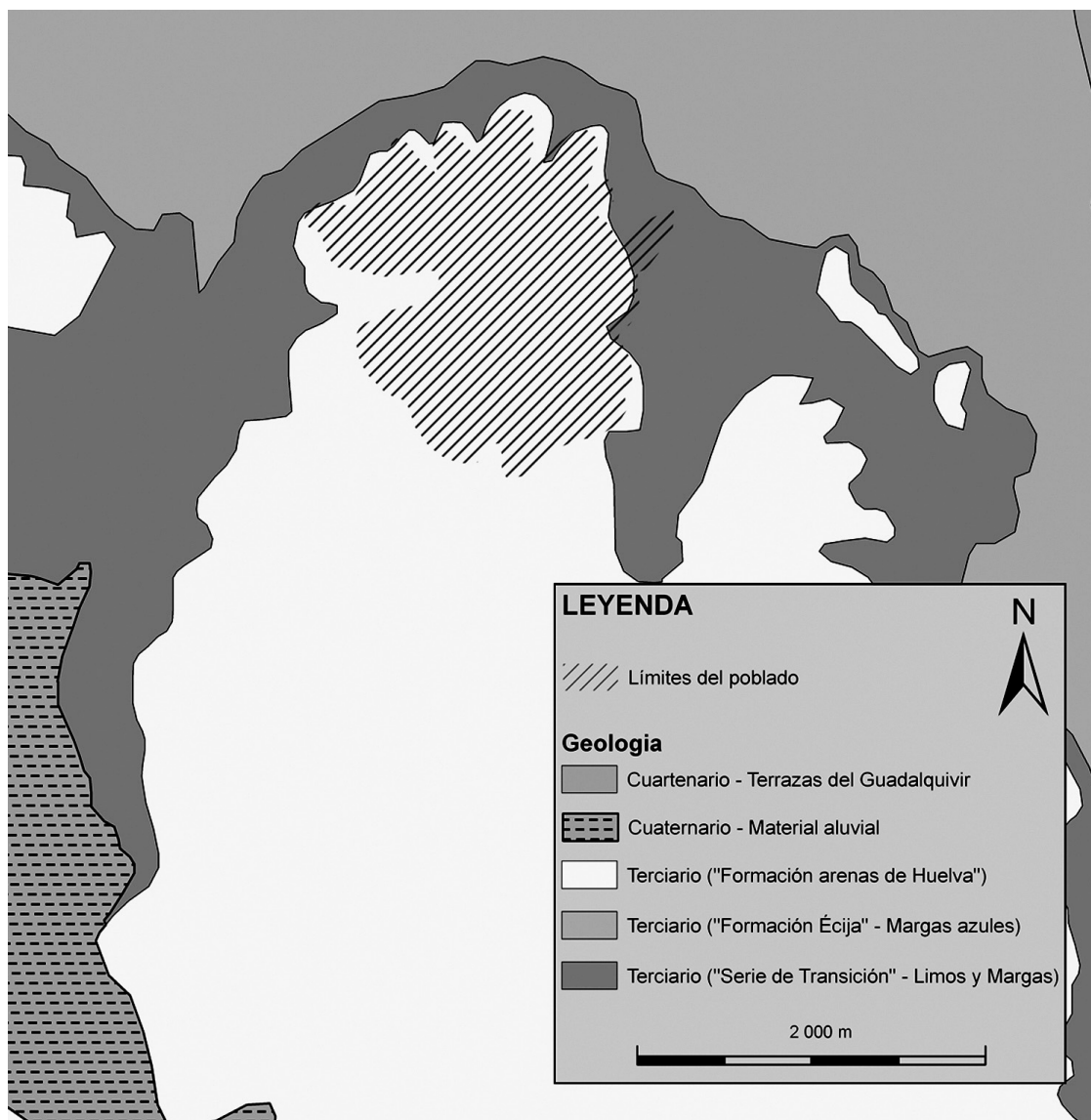


Fig. 2 - Esquema simplificado del entorno geológico de Valencina de la Concepción.

Paralelamente, se ha realizado un examen petrográfico empleando un microscopio óptico NIKON ECLIPSE LV00POL según el modelo desarrollado por otros autores (FREESTONE, 1991; FREESTONE, 1995; WHITBREAD, 1989; WHITBREAD, 1995). Los resultados han sido completados mediante análisis mineralógico obtenido a partir de difractogramas de rayos X en un difractorómetro *BRUKER*, modelo *D8 Advance*. Las condiciones particulares de trabajo fueron las siguientes: rango de oscilación de 3° - 65°, velocidad de exploración de 2° por minuto, con potencia del tubo de Rx de 1200 W (40 Kv * 30 mA) y radio de trabajo de 250 mm.

5 - RESULTADOS

Para el tratamiento estadístico de los datos composicionales proporcionados por el análisis de ICP-MS e ICP-OES se ha utilizado la transformación logarítmica de razones centrados (CLR) (AITCHISON, 1986;

BUXEDA, 1999 y 2008). En el dendograma (Fig. 3) se puede observar la existencia de tres grupos bien diferenciados y la presencia de tres muestras que se comportan en el gráfico como posibles *outliers* (NFI-255, NFI-76 y NFI-279).

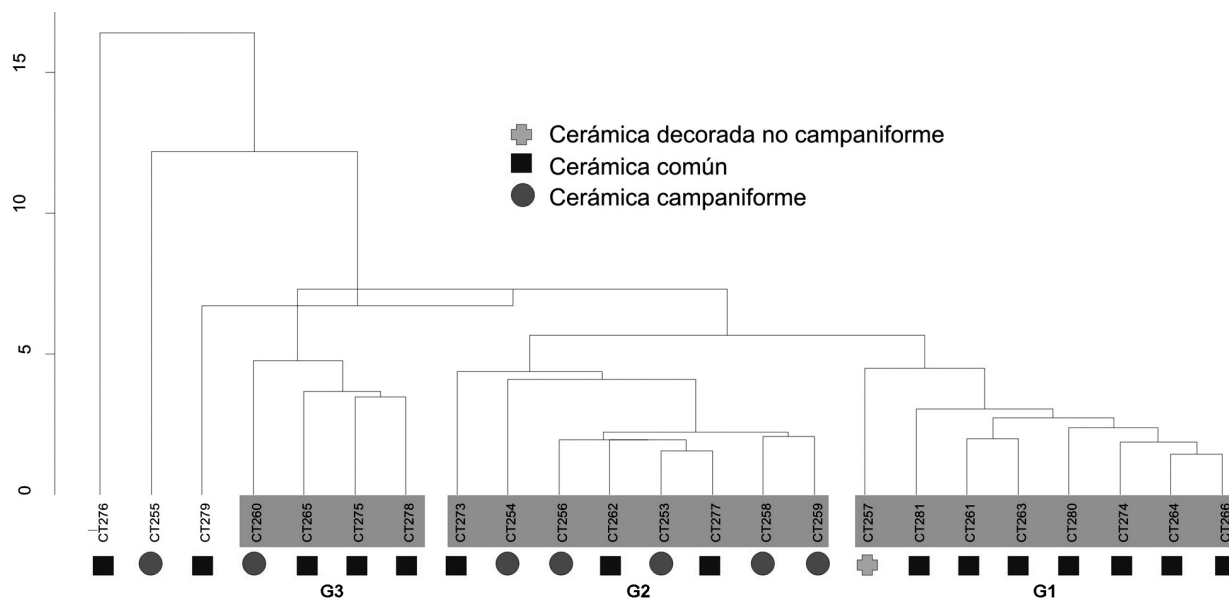


Fig. 3 – Dendrograma extraído del análisis *cluster* de las 23 muestras de cerámica, utilizando la distancia euclídea al cuadrado como método de similitud y el algoritmo *centroid* como método de agrupación.

5.1 – Grupo 1

El Grupo 1 está compuesto por ocho muestras y se discrimina marcadamente de los restantes grupos, presentando los valores más elevados del conjunto en SiO_2 , Ba, Hf, Ni, Rb, Zr, LILE y TRACE, y los valores más inferiores en CaO, Pb, Sr y Zn.

El análisis de los difractogramas obtenidos por DRX, ha identificado una composición muy homogénea, con cuarzo, plagioclasas, feldespatos alcalinos y filosilicatos como fases mineralógicas mayoritarias presentes en todas las muestras, además de anfíboles y, en algunas, calcita.

Los miembros de este grupo presentan en general elevados índices de empaquetamiento, con un contenido en inclusiones que oscila entre el 25% y 35% (Figs. 4 y 5). La fracción gruesa está constituida fundamentalmente por cuarzo mono y policristalino, plagioclasas, rocas plutónicas y, en menor proporción, fragmentos de roca metamórfica, anfíboles, feldespatos alcalinos, opacos, micas, piroxenos, caliza micrítica y chamota, con tamaños máximos que oscilan entre 1,6 mm y 5,3 mm.

El Grupo 2 está compuesto por ocho muestras y presenta los valores más elevados del conjunto en CaO, As, Cu, Nb, Sr, Sr, Th, U, Zr, HFS y ΣREE (sumatorio de tierras raras), y los valores más reducidos en SiO_2 , Al_2O_3 , FeO_3 , Na_2O , Co, Ga, Sc, V e Y. Se trata de recipientes con un contenido en CaO que oscila entre 7,6% y 14,1%, lo que sugiere la utilización de arcillas carbonatadas.

El análisis de los difractogramas obtenidos por DRX ha identificado una composición muy homogénea, con cuarzo, plagioclasas, calcita y filosilicatos como fases mineralógicas mayoritarias presentes en todas las muestras, y feldespatos alcalinos, dolomita, piroxenos (diópsido) y gehlenita en algunos casos.

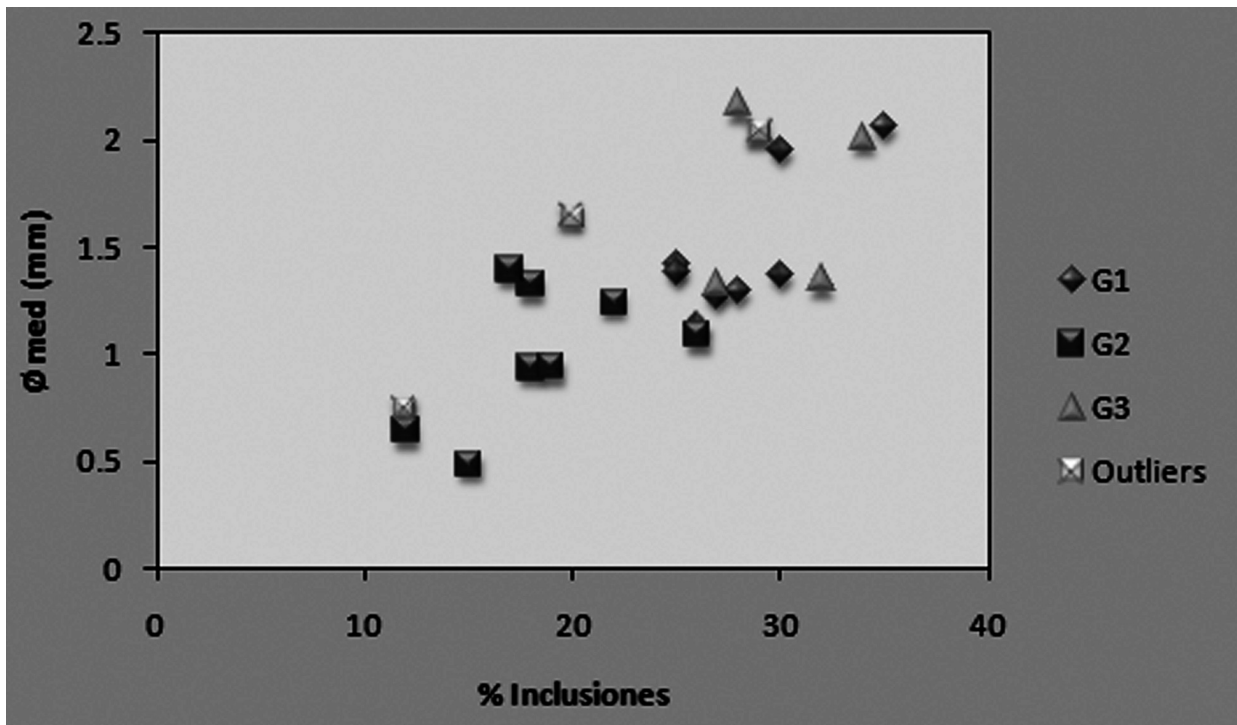


Fig. 4 - Análisis textural según los identificados en el análisis químico: relación entre porcentaje y diámetro medio de inclusiones.

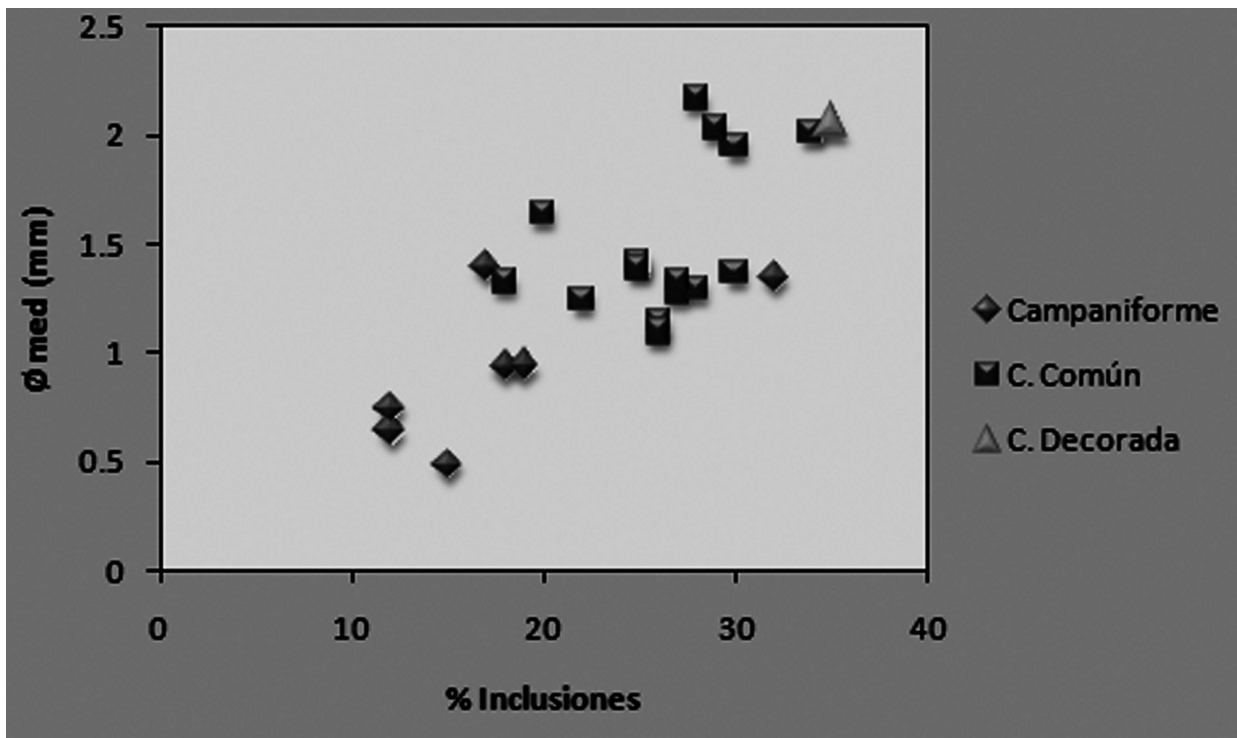


Fig. 5 - Análisis textural según las tipologías analizadas: relación entre porcentaje y diámetro medio de inclusiones.

5.2 – Grupo 2

Los miembros de este grupo presentan en general menores índices de empaquetamiento, con un contenido en inclusiones que oscila entre el 12% y 26% (Figs. 4 y 5). La fracción gruesa está constituida fundamentalmente por cuarzo, calcarenitas y calcita, y en menor proporción plagioclasas, feldespatos alcalinos, bioclastos, caliza micritica, fragmentos de roca plutónica, fragmentos de roca metamórfica, opacos, micas, anfíboles y chamota, con morfología de tendencia subredondeada a subangular, con tamaños máximos que oscilan entre 1 mm y 3,2 mm.

5.3 – Grupo 3

El grupo 3 se diferencia de los restantes por presentar los valores más elevados del conjunto en Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , TiO_2 , MnO , Co , Ga , Pb , Sc , V y Zr , y valores inferiores en As , Ba , Cs , Hf , Nb , Ni , Rb , Th , U , $LILE$, HFS y ΣREE .

El análisis de los difractogramas obtenidos por DRX apunta hacia una composición muy homogénea de todos los recipientes, con cuarzo, plagioclasas, filosilicatos y anfíboles como fases mineralógicas mayoritarias presentes en todas las muestras. Hay que destacar que la intensidad de los picos adscritos a los anfíboles es más elevada que en las muestras del grupo 1. Además, se han registrado evidencias de feldespatos alcalinos y trazas de piroxenos en algunas muestras.

Desde el punto de vista petrográfico, las muestras de este grupo presentan porcentajes elevados de empaquetamiento al igual que ocurre con el grupo 1, con un contenido en inclusiones que oscila entre el 27% y 34% (Figs. 4 y 5). La fracción gruesa está constituida fundamentalmente por cuarzo y en menor proporción plagioclasas, anfíboles, feldespatos alcalinos, fragmentos de roca plutónica y opacos, con morfología de tendencia angular a subangular y tamaños máximos que oscilan entre 1,91 mm y 3,25 mm.

5.4 – Outliers

Una primera observación del conjunto manifiesta que las tres muestras presentan un elevado contenido en SiO_2 , superior al 60%, y concentraciones reducidas en los restantes óxidos, con especial énfasis en CaO que no sobrepasa en ningún caso niveles o índices del 3%.

La muestra NFI-255 presenta una composición química donde se observa un enriquecimiento en SiO_2 , Co , Cu , Ni , Y , Zr y ΣREE . Desde el punto de vista mineralógico, el análisis por DRX ha identificado un predominio de cuarzo, además de filosilicatos, y trazas de plagioclasas y feldespatos alcalinos. Se ha identificado una matriz arcillosa con una fracción fina y gruesa (12%) casi exclusivamente constituida por cuarzo, pequeñas concentraciones o concentraciones reducidas de plagioclasas y feldespatos alcalinos y ausencia de litoclastos, minerales carbonatados o ferromagnesianos.

El individuo cerámico NFI-276 se diferencia por presentar elevados contenidos en SiO_2 , K_2O , Cs , Ga , Rb , Th , ΣREE , un empobrecimiento en REE ligeras y una marcada anomalía negativa de Eu . Las fases mineralógicas representadas en el difractograma son cuarzo, plagioclasas, feldespatos alcalinos y filosilicatos en una proporción equitativa. El análisis petrográfico, por su parte, ha identificado un elevado índice de empaquetamiento (29%) y una matriz con inclusiones de cuarzo, plagioclasas, feldespatos alcalinos y fragmentos de roca con textura granítica.

Por último, la muestra NFI-279 presenta algunas similitudes con el grupo 1, tanto a nivel composicional como mineralógico. No obstante, se diferencia por exhibir valores elevados de Na_2O , Nb, Pb, Sr, Zn, y los valores más reducidos en ΣREE . Presenta una matriz arcillosa con un contenido de inclusiones del 20%, constituida por cuarzo y menores porcentajes de feldspatos alcalinos, plagioclasas, fragmentos de rocas graníticas y ausencia de minerales ferromagnesianos.

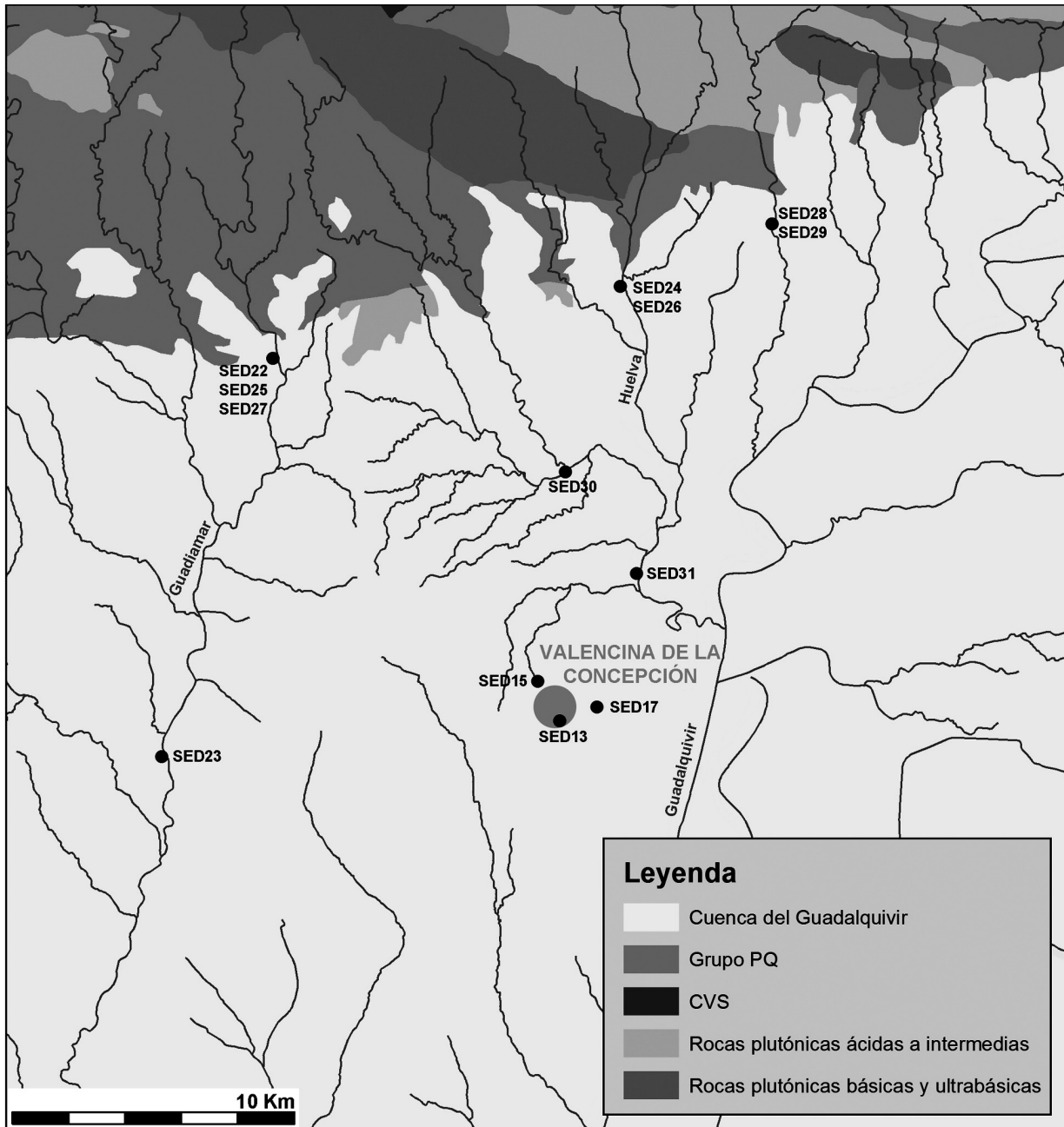


Fig. 6 – Esquema geológico del bajo Guadalquivir y localización de las muestras de sedimento analizadas.

6 – PROCEDENCIA

Con el objetivo de evaluar las posibles fuentes de aprovisionamiento de materia prima arcillosa, se ha procedido a la recogida, en el entorno del poblado, de 13 muestras de sedimentos susceptibles de haber sido empleados en la manufactura cerámica (SED-13, SED-15, SED-17, SED-22, SED-23, SED-24, SED-25, SED-26, SED-27, SED-28, SED-29, SED-30 y SED-31). Las muestras SED-13, SED-15 y SED-17, recogidas en el propio suelo del yacimiento, no han sido incluidas en el análisis estadístico por evidenciar elevados contenidos en CaO, descartando así el aprovisionamiento local de materia prima arcillosa (Fig. 6).

El examen preliminar del dendograma resultante del análisis *cluster* permite observar la existencia de similitudes entre sedimentos y recipientes (Fig. 7). Las muestras SED-24 y SED-26, recogidas en la ribera de Huelva a la altura de Guillena, se encuentran asociadas a los individuos pertenecientes al grupo 1 mientras que las muestras SED-28, SED-30 y SED-31 presentan semejanzas composicionales con los individuos englobados en el grupo 2. Finalmente, las muestras SED-22 y SED-25, procedentes del Guadiamar, se asocian con los miembros del grupo 3. Las muestras consideradas como *outliers* (NFI-255, NFI-276 y NFI-279) no han podido adscribirse a ningún grupo, tal y como ha ocurrido con las muestras de sedimento SED-23 y SED-27.

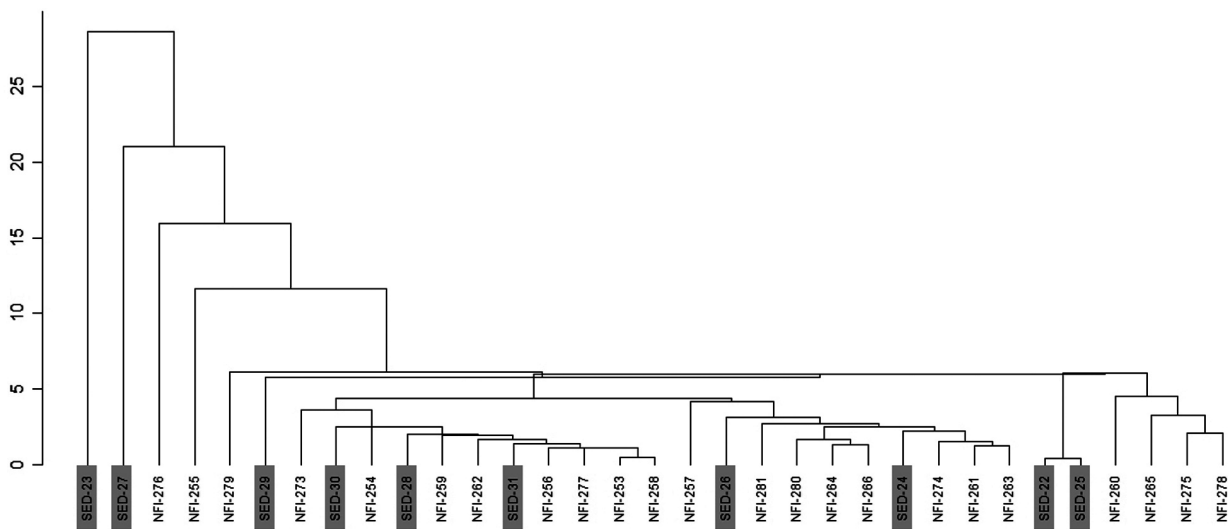


Fig. 7 – Dendograma extraído del análisis *cluster* de las 23 muestras de cerámica en comparación con las muestras de sedimento, utilizando la distancia euclídea al cuadrado como método de similitud y el algoritmo *centroid* como método de agrupación.

7 – CONCLUSIONES

Los datos aportados por esta investigación permiten establecer algunas conclusiones preliminares sobre la organización interna de la producción alfarera:

– El análisis arqueométrico señala la existencia de una producción diferenciada entre cerámica común y cerámica campaniforme.

– Sin embargo, cuando son comparadas con la geología regional y con los sedimentos analizados, los datos sugieren un origen comarcal de la arcilla utilizada en la manufactura de recipientes cerámicos, aspecto que ya había sido señalado por otros autores (GONZÁLEZ VÍLCHEZ *et al.*, 1999).

– Asimismo, ha sido constatado que los grupos definidos en el análisis estadístico corresponden a distintas áreas de aprovisionamiento que se han podido localizar con alguna precisión. En términos generales, para la manufactura de recipientes de cerámica común se han utilizado preferencialmente arcillas procedentes de dos áreas ubicadas al norte: área de Guillena y área de Aznalcollar/Gerena. Una tercera área de aprovisionamiento, más cercana al yacimiento prehistórico y asociada a los recipientes decorados campaniformes, corresponde a los terrenos aluviales asociados a la ribera de Huelva.

REFERENCIAS

- AITCHISON, J. (1986) – *The Statistical Analysis of Compositional Data*. London: Chapman and Hall.
- BUXEDA i GARRIGÓS, J. (1999): Alteration and contamination of archaeological ceramics: the perturbation problem. *Journal of Archaeological Science* 26, p. 295-313.
- BUXEDA i GARRIGÓS, J. (2008) – Revisiting the compositional data. Some fundamental questions and new prospects in Archaeometry and Archaeology. *Proceedings of CODAWORK'08, The 3rd Compositional Data Analysis Work*. University of Girona, p. 1-8
- CICHELLA, D.; DE VIVO, B. & LIMA, A. (2005) – Background and baseline concentration values of elements harmful to human health in the volcanic soils of the metropolitan and provincial areas of Napoly (Italy). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 5, p. 29-40
- CONSEJERÍA DE ECONOMÍA E INDUSTRIA DE ANDALUCÍA (1985) – *Mapa Geológico Minero de Andalucía*. Sevilla: Junta de Andalucía.
- FREESTONE, I. C. (1991) – Extending ceramic petrology. *Recent Developments in Ceramic Petrology*. British Museum Occasional Paper 81, p. 399-410.
- FREESTONE, I. C. (1995) – Ceramic Petrography. *American Journal of Archaeology* 99, p. 111-115.
- GALÁN, E. & PÉREZ, J. L. (1989) – *Geología de Sevilla y alrededores y características geotécnicas de los suelos del área urbana*. Sevilla. Ayuntamiento de Sevilla.
- GONZÁLEZ VILCHEZ, M. C.; GARCÍA RAMOS, G.; GONZÁLEZ RAMOS, F.; GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, M. & FERNÁNDEZ GÓMEZ, F. (1999) – Estudio Arqueométrico de un Conjunto de Piezas Cerámicas del Yacimiento Arqueológico Valencina de la Concepción (Sevilla). In: CAPEL, J. (Coord.), *Arqueometría y Arqueología*. Universidad de Granada, p. 69-76
- ROSA, J. (1992) – *Petrología de las rocas básicas y granitoides del batólito de la Sierra Norte de Sevilla*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
- SÁEZ, R.; PASCUAL, E.; TOSCANO, M. & ALMODÓVAR G. M. (1999) – The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34, p. 549-570.
- VARGAS, J. M. (2004a) – *Carta Arqueológica Municipal de Valencina de la Concepción*. Sevilla: Junta de Andalucía (Consejería de Cultura; Monografía de Arqueología).
- 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*, p. 127-138.
- WHITBREAD, I. K. (1995) – *Greek transport amphorae. A petrological and archaeological study*. Fitch Laboratory Occasional Paper 4. Exeter: The British School at Athens.

PRODUCCIÓN Y PROCEDENCIA DE LA CERÁMICA DEL POBLADO DE CABEZO JURÉ (ALOSNO, HUELVA, ESPAÑA): ANÁLISIS ARQUEOMÉTRICO

Nuno Inácio¹, Francisco Nocete¹, José M. Nieto², Reinaldo Sáez², Moisés R. Bayona¹ & Daniel Abril¹

Resumen

En este trabajo se evalúa el componente alfarero en una comunidad minera y metalúrgica del III milenio A.N.E. Los resultados del análisis químico, mineralógico y petrográfico de muestras de cerámica y su comparación con sedimentos recogidos en el entorno del poblado ha permitido constatar la utilización de materia prima local para la manufactura de los recipientes cerámicos.

Palabras clave: Cerámica, Arqueometría, Producción, Aprovisionamiento

Abstract

In this paper we assess the pottery production in a mining and metallurgical community of the third millennium BCE. The results of chemical, mineralogical and petrographic analysis of pottery samples and their relation with sediment samples previously collected in the vicinity of the settlement, has revealed the use of local raw materials.

Keywords: Pottery, Archaeometry, Production, Provenance

1 - INTRODUCCIÓN

Las excavaciones arqueológicas que se han desarrollado en el yacimiento de Cabezo Juré (Alosno, Huelva) han documentado un contexto arqueológico que fue el efecto de una comunidad tecnológica y socialmente especializada en la metalurgia del cobre durante el 3100-2300 A.N.E. (NOCETE, 2004 y 2006; NOCETE *et al.*, 2011) (Fig. 1).

La cerámica recuperada sigue los patrones formales de la cerámica del III milenio A.N.E. en el Sur de la Península Ibérica. Para evaluar los patrones productivos de este componente alfarero y las estrategias de aprovisionamiento de materia prima de esta comunidad, se han seleccionado, para su análisis arqueométrico, un conjunto de 30 recipientes representativos de la variabilidad morfológica (platos, fuentes, cuencos, vasos, ollas, recipientes de almacenamiento, etc.).

2 - CONTEXTO GEOLÓGICO

El yacimiento de Cabezo Juré, situado a tan sólo 3 km al sudeste del distrito minero de Tharsis, se ubica en plena Faja Piritica Ibérica, una de las provincias metalogenéticas más importantes del mundo, con una de las mayores concentraciones de sulfuros masivos (SÁEZ *et al.*, 1999) (Fig. 2).

¹Departamento de Historia I, Universidad de Huelva. nuno.inacio@dhis1.uhu.es)

²Departamento de Geología, Universidad de Huelva.

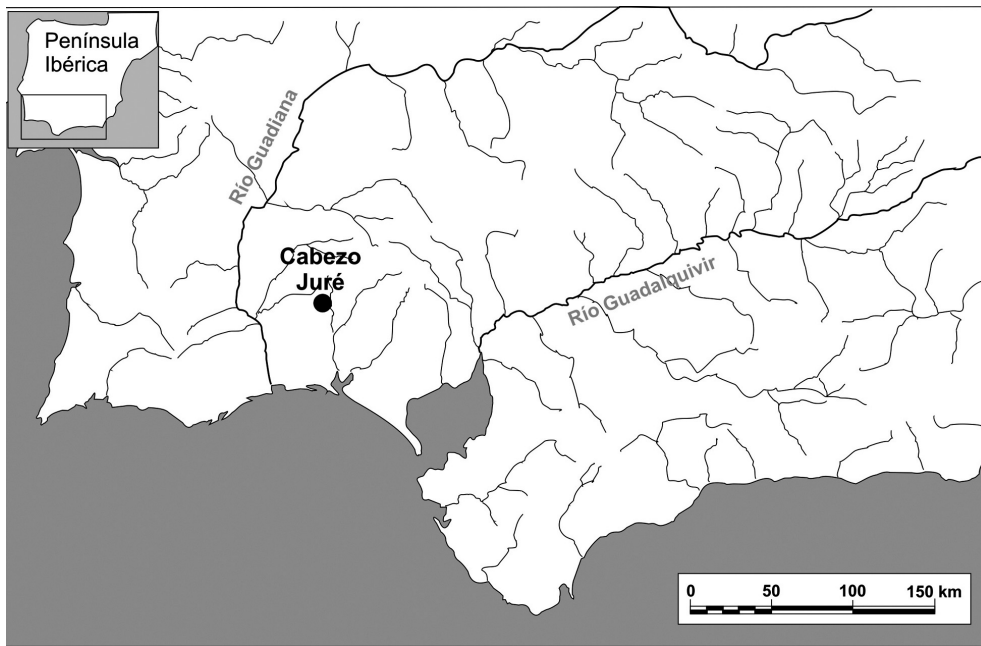


Fig. 1 - Localización del yacimiento de Cabezo Juré.

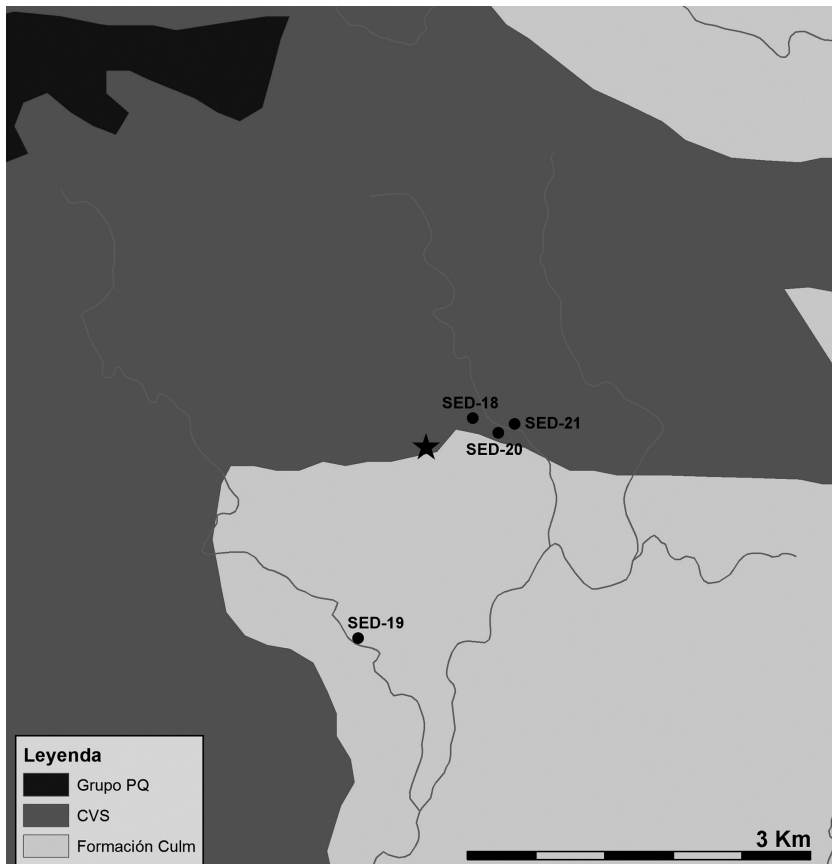


Fig. 2 - Esquema simplificado del entorno geológico de Cabezo Juré y localización de las muestras de sedimento analizadas.

Al oeste del yacimiento afloran las rocas más antiguas de la secuencia, que se agrupan en el denominado Grupo PQ, pertenecientes del Devónico Medio al Superior. Consiste en una monótona secuencia detrítica con alternancia de pizarras, areniscas, cuarcitas y, en algunas áreas, lentejones de carbonatos en el nivel superior, marcando el límite entre el Grupo PQ y el Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) suprayacente.

El Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) incluye una compleja secuencia volcánica máfica-félsica intercalada con pizarras y algunos sedimentos detríticos, volcánoclasticos y químicos, datada del Famenniense superior a Viseense medio-superior. En líneas generales, se han distinguido tres episodios volcánicos de carácter ácido (esencialmente riolitas y dacitas) y dos de vulcanismo básico (basaltos), intercaladas por series vulcánico-sedimentarias. En el entorno de Cabezo Juré, en el cierre oriental del anticlinorio de Puebla de Guzmán, estas unidades se encuentran bien individualizadas.

Por último, al sudeste del yacimiento, representando la cima de la secuencia paleozóica, aflora la unidad denominada Grupo Culm, depositada sobre el CVS y compuesta por una serie monótona de pizarras, grauwacas, areniscas y litoarenitas.

5 – METODOLOGÍA

Las determinaciones químicas fueron realizadas en el *Acme Analytical Laboratories Ltd* (Vancouver, Canadá), siguiendo los criterios metodológicos descritos en Cichella, De Vivo y Lima (2005). Los elementos mayoritarios fueron analizados por ICP-OES en un espectrómetro *Jarrel Ash Atomcomp 975* y los análisis de elementos traza fueron analizados por ICP-MS en un espectrómetro *Perkin Elmer Elan 6000*.

Paralelamente, se ha realizado un examen petrográfico empleando un microscopio óptico NIKON ECLIPSE LV00POL según el modelo desarrollado por otros autores (FREESTONE, 1991; FREESTONE, 1995; WHITBREAD, 1989; WHITBREAD, 1995). Los resultados han sido complementados mediante análisis mineralógicos obtenidos a partir de difractogramas de rayos X en un difractómetro *BRUKER*, modelo *D8 Advance*. Las condiciones particulares de trabajo fueron las siguientes: rango de oscilación de 3° - 65°, velocidad de exploración de 2° por minuto, con potencia del tubo de Rx de 1200 W (40 Kv * 30 mA) y radio de trabajo de 250 mm.

6 – RESULTADOS

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 centrados (CLR) (AITCHISON, 1986; BUXEDA, 1999, 2008). El P_2O_5 y el Cu han sido excluidos del análisis estadístico por la contaminación de origen tafonómico o por procesos post-deposicionales que manifiestan (COLLOMB & MAGGETTI, 1996; FREESTONE, MEEKS & MIDDLETON, 1985; KLEIN *et al.*, 2004, MARITAN & MAZZOLI, 2004).

En el análisis estadístico se puede observar la existencia de tres grupos bien diferenciados y la presencia de tres muestras que tiene un comportamiento en el gráfico como posibles *outliers* (NFI-224; NFI-228; NFI-233) (Fig. 3).

6.1 – Grupo 1

El Grupo 1 lo forman cinco muestras y presenta valores elevados de SiO_2 y reducidos en los restantes óxidos. Con respecto a los elementos traza, exhibe valores elevados de HFS (Hf, Nb, Ta, Th, U y Zr), As, Ba y valores más reducidos de TTE (Co, Cu, Ni, V, Zn), Cs, Ga, Ni, Sr y Sc. En relación a las tierras raras (REE), presenta el sumatorio más elevado de estos elementos.

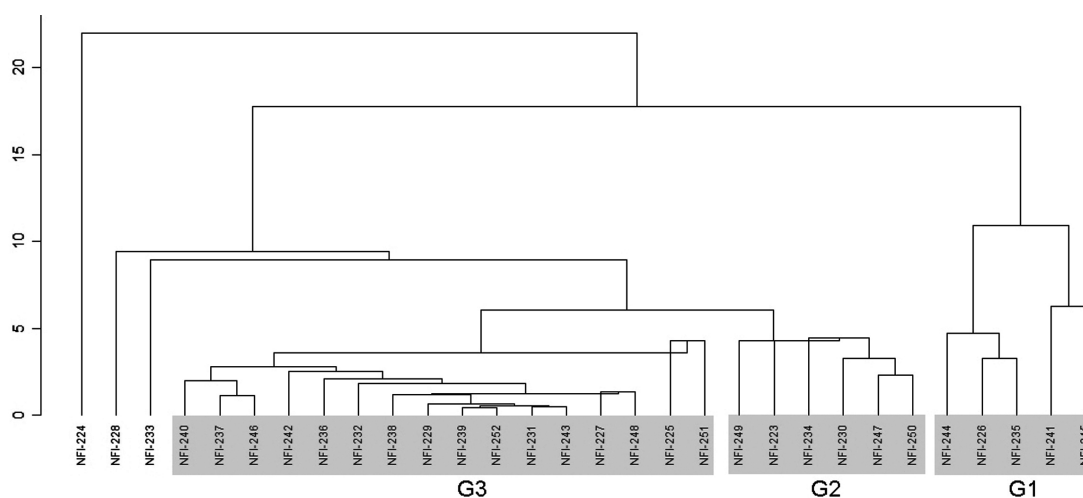


Fig. 3 – Dendrograma extraído del análisis *cluster* de las 30 muestras de cerámica, utilizando la distancia euclídea al cuadrado como método de similitud y el algoritmo *centroid* como método de agrupación.

Los difractogramas procedentes del análisis mineralógico han identificado una composición muy homogénea, con cuarzo, plagioclasas y filosilicatos como fases mineralógicas mayoritarias y porcentajes importantes de feldespatos alcalinos en algunas muestras.

El contenido en inclusiones oscila entre el 10% y el 22%. Todas las muestras tienen una fracción fina constituida por cuarzo de tendencia subangular y subredondeado y, en menor número, plagioclasas y laminillas de filosilicatos (biotita y moscovita). La fracción gruesa está constituida fundamentalmente por cuarzo (monocristalino) y en menor proporción por feldespatos alcalinos y fragmentos de rocas metamórficas de tendencia subangular a subredondeada, con tamaños medios entre 0,42 mm. y 1,41 mm. Además, se han podido reconocer fenocristales de plagioclasas, micas (biotita y moscovita), óxidos de Fe y Ti (opacos), zircones y fragmentos de cuarzo criptocristalino. Este grupo se diferencia por su textura, sobre todo respecto al tamaño de las inclusiones en la matriz, presentando un tamaño medio inferior.

6.2 – Grupo 2

El Grupo 2 está formado por seis ejemplares que manifiestan nítidas diferencias respecto al Grupo 1 y, a su vez, afinidades composicionales con el Grupo 3 (ver *infra*). Presentan, en general, valores reducidos de Na_2O y contenidos elevados en K_2O , Cs, Th, U y en ΣREE en comparación con el Grupo 3 pero exhiben todos ellos, asimismo, una marcada anomalía positiva de Eu.

La observación de los difractogramas procedentes de este grupo ha identificado filosilicatos, cuarzo y plagioclasas como fases mineralógicas mayoritarias. Los feldespatos alcalinos están presentes residualmente. Las muestras NFI-223 y NFI-249, que se alejan de los restantes miembros en el dendrograma, exhiben picos de piroxenos y anfíboles respectivamente.

Desde el punto de vista petrográfico, todas las muestras presentan en general una matriz ópticamente activa, fina a laminar con algunos grumos arcillosos, poco depurada y de color marrón rojizo a marrón oscuro o grisáceo. Desde el punto de vista textural se han podido diferenciar dos grupos. Así, las muestras NFI-247 y NFI-249 manifiestan un contenido en inclusiones alrededor del 8%, con una fracción gruesa con inclusiones que no sobrepasan los 1,3 mm de diámetro máximo y una fracción fina rica en cuarzo y plagioclasas. Las restantes presentan una textura con inclusiones de mayor tamaño, hasta 3,75 mm, y porcentajes que varían

entre el 11% y el 19%. Dominan las inclusiones de cuarzo, roca metamórfica (filita y fragmentos con textura pizarrosa) y plagioclasas, y menores contenidos en cuarzo criptocristalino y óxidos.

6.3 – Grupo 3

El Grupo 3 está constituido por 16 muestras y presenta una composición química homogénea. En comparación con el Grupo 2, éste presenta valores más reducidos en SiO_2 , K_2O , Pb, Rb, Th y U, y valores elevados de NaO_2 , Cs, Ni, Sr, Sc y V. Con respecto a las tierras raras, los individuos de este grupo presentan los valores más bajos de su sumatorio, una marcada anomalía positiva de Eu y un empobrecimiento general en tierras raras ligeras.

Desde el punto de vista mineralógico se observa una gran homogeneidad con un predominio de filosilicatos, cuarzo y plagioclasas. Éstas manifiestan porcentajes más elevados que las de los grupos anteriores y, en algunos casos, incluso en mayor proporción que los del cuarzo. Además se han detectado feldespatos alcalinos, hematites y trazas de minerales ferromagnesianos.

El análisis petrográfico ha permitido observar un grupo muy heterogéneo desde el punto de vista textural, con un contenido en inclusiones entre el 6% y el 24%, y diámetros medios con valores entre 0,83 mm y 2,94 mm. La mayoría de las muestras de este grupo presentan una fracción fina rica en cuarzo, plagioclasas y, en algunos casos, micas, opacos, rocas metamórficas y cuarzo criptocristalino. La composición de la fracción gruesa, a pesar de las nítidas diferencias entre muestras, se presenta genéricamente constituida por fragmentos de roca metamórfica y, en menor proporción, cuarzo monocristalino, policristalino y criptocristalino.

6.4 – Outliers

En este conjunto se incluyen tres muestras que no han podido ser asignadas a ninguno de los grupos definidos por los análisis *cluster*. La muestra NFI-233 presenta una composición química compatible con los grupos 2 y 3 aunque manifiesta valores reducidos de Nb, Ni, Pb, V, Y, Zr y, sobre todo, un sumatorio elevado de tierras raras. Además, presenta un leve empobrecimiento en tierras raras ligeras y anomalía positiva de Eu. El individuo NFI-228 también presenta una composición con algunas similitudes con los Grupos 2 y 3, aunque con valores elevados de Nb, Ni, Pb, Zn y ΣREE . Sin embargo, manifiesta una débil anomalía positiva de Eu (Tabla 6.3).

La muestra NFI-224, correspondiente al único vaso campaniforme documentado en todo el yacimiento, presenta una composición química y mineralógica diferente a la de todo el muestreo, por lo que debemos considerar la posibilidad de un origen distinto. Exhibe valores reducidos de SiO_2 , HFS, Pb y ΣREE y elevados de Fe_2O_3 , CaO, Na_2O , TiO_2 , TTE, Sr, Sc y V. Las fases mineralógicas identificadas son las plagioclasas, filosilicatos y, en menor contenido, cuarzo y anfíbol, además de trazas de feldespatos alcalinos. El análisis petrográfico ha identificado una fracción gruesa constituida predominantemente por rocas ígneas de textura diabásica (plagioclasas y piroxenos) y plagioclasas con un tamaño máximo de 1,8 mm. Asimismo, aunque en menor proporción, se encuentran presentes inclusiones de cuarzo, rocas metamórficas y anfíbol.

7 – PROCEDENCIA

Desde el punto de vista mineralógico y litológico, todas las muestras presentan características compatibles con la geología del entorno más inmediato al yacimiento. La presencia de cuarzo, plagioclasas, filosilicatos, óxidos de hierro, anfíboles, zircones, pero, sobre todo, la abundancia de fragmentos de rocas metamórficas y metasedimentarias (cuarcitas, filitas, pizarras, etc.) en todas las muestras, comunes y relacionadas con el

metamorfismo regional del Complejo Volcánico Sedimentario de la Faja Pirítica, señalan el empleo de sedimentos procedentes de la alteración superficial de estas rocas.

La muestra NFI-224 manifiesta una mineralogía y litología distinta, con predominio de plagioclasas y fragmentos de rocas básicas, señalando una fuente de aprovisionamiento alternativa. La materia prima utilizada para la manufactura de este recipiente (*campaniforme*) podría tener su origen en las formaciones de rocas diabásicas pertenecientes al Complejo Volcánico y Sedimentario que afloran al oeste del yacimiento. Éstas corresponden a diabasas con texturas ofíticas finas compuestas por clinopiroxeno (augita), plagioclasas, anfíbol (hornablenda) y biotita.

No obstante, y con el objetivo de evaluar las posibles fuentes de aprovisionamiento de materia prima arcillosa, se procedió a la recogida en el entorno del poblado de cuatro muestras de sedimentos susceptibles de haber sido empleados en la manufactura cerámica (SED-18, SED-19, SED-20 y SED-21) (Fig. 2).

El resultado del análisis estadístico de la composición química de recipientes de cerámica y sedimentos permite observar la existencia de algunas similitudes entre las muestras de sedimento y los recipientes de cerámica. La muestra SED-19 se encuentra asociada a los individuos pertenecientes a los Grupos 2 y 3, mientras que la muestra SED-18 presenta semejanzas composicionales con los individuos englobados en el Grupo 1 (Fig. 4).

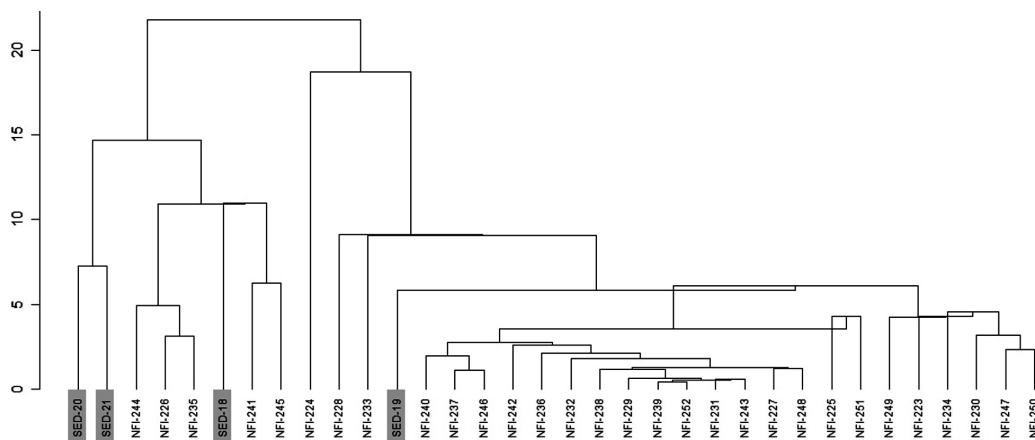


Fig. 4 – Dendrograma extraído del análisis *cluster* de las 30 muestras de cerámica en comparación con las cuatro muestras de sedimento, utilizando la distancia euclídea al cuadrado como método de similitud y el algoritmo *centroid* como método de agrupación.

No obstante, se ha comprobado cómo resulta especialmente significativa la interpretación de los contenidos en tierras raras. Los contenidos en tierras raras presentan ventajas en relación a la utilización de otros elementos químicos, ya que poseen una gran resistencia al fraccionamiento durante la meteorización, diagénesis o sedimentación, bajos índices de volatilización durante la cocción del recipiente cerámico y menor probabilidad de contaminaciones externas, siendo por tanto muy útiles para la determinación del origen de la materia prima empleada (TAYLOR & MCLENNAN, 1985; CONDIE, 1991; ROLLINSON, 1993; COGSWELL, NEFF & GLASCOCK, 1996).

El diagrama multielemental del primer grupo de recipientes manifiesta algunas similitudes con las muestras de sedimento SED-18, SED-20 y SED-21, mientras que la muestra SED-19 es la única que exhibe un diagrama de distribución de tierras raras compatible con los individuos de cerámica de los Grupos 2 y 3 y algunos *outliers* (NFI-228 y NFI-233) (Fig. 5).

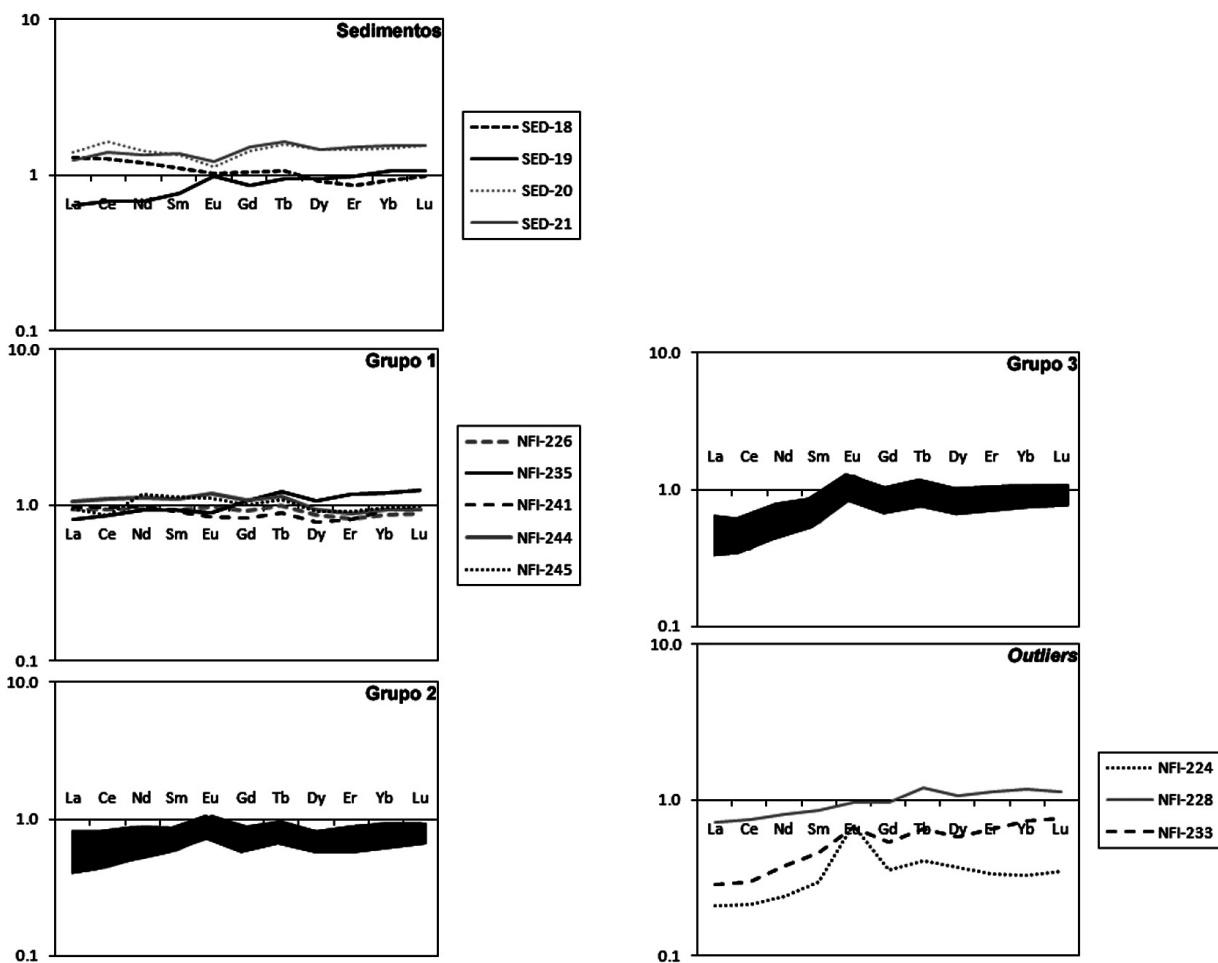


Fig. 5 – Diagramas de tierras raras normalizado frente al NASC.

8 – CONCLUSIONES

Los resultados arqueométricos indican la utilización de, al menos, dos fuentes de aprovisionamiento con características mineralógicas y químicas distintas, explotadas ininterrumpidamente durante toda la secuencia cronológica del yacimiento arqueológico de Cabezo Juré.

Su comparación y contrastación de los datos proporcionados por el análisis de sedimentos recuperados en el entorno geológico, sugiere la utilización de arcillas locales, fácilmente accesibles en el entorno inmediato al asentamiento. En este sentido, los datos aportados por el análisis estadístico y por la observación del comportamiento de tierras raras de las muestras de cerámica y sedimentos estudiados, indican que el origen de la arcilla utilizada en la manufactura de recipientes cerámicos del poblado de Cabezo Juré es de ámbito local.

La información aportada sugiere que la actividad alfarera se desarrolló a la escala doméstica, con una producción autosuficiente, dónde la dedicación al trabajo nunca sobrepasó la esfera del tiempo parcial. Ello permite inferir que, al contrario que la actividad minera y metalúrgica, ésta nunca alcanzó niveles de especialización e intensificación ni se organizó bajo una división técnica y social del trabajo.

REFERENCIAS

- AITCHISON, J. (1986) – *The statistical analysis of compositional data*. London: Chapman and Hall.
- BUXEDA i GARRIGÓS, J. (1999): Alteration and contamination of archaeological ceramics: the perturbation problem. *Journal of Archaeological Science* 26, p. 295-313.
- BUXEDA i GARRIGÓS, J. (2008) – Revisiting the compositional data. Some fundamental questions and new prospects in Archaeometry and Archaeology. *Proceedings of CODAWORK'08, The 3rd Compositional Data Analysis Work*. University of Girona, p. 1-8
- CICHELLA, D.; DE VIVO, B. & LIMA A. (2005) – Background and baseline concentration values of elements harmful to human health in the volcanic soils of the metropolitan and provincial areas of Napoly (Italy). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 5, p. 29-40
- COGSWELL, J. W.; NEFF, H. & GLASCOCK, M. D. (1996) – The Effect of Firing Temperature on the elemental Characterization of Pottery. *Journal of Archaeological Science* 23, p. 183-287.
- COLLOMB, P. & MAGGETTI, M. (1996) – Dissolution des Phosphates presents dans céramiques contaminées. *Revue d'Archéométrie* 20, p. 69-75.
- CONDIE, K. C. (1991) – Another look at rare earth elements in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, p. 2527-2531.
- FREESTONE, I. C. (1991) – Extending ceramic petrology. *Recent Developments in Ceramic Petrology*. British Museum Occasional Paper 81, p. 399-410.
- FREESTONE, I. C. (1995) – Ceramic Petrography. *American Journal of Archaeology* 99, p. 111-115.
- FREESTONE, I. C.; MEEKS, N. D. & MIDDLETON, A. P. (1985) – Retention of phosphate in buried ceramics. An electron Microbeam approach. *Archaeometry* 27 (2), p. 161-177.
- KLEIN, M.; JESSE F.; KASPER, H. U. & GÖLDEN, A. (2004) – Chemical characterization of ancient pottery from Sudan by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Electron Microprobe Analyses (EMPA) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). *Archaeometry* 46 (3), p. 339-356.
- MARITAN, L. & MAZZOLI, C. (2004) – Phosphates in Archaeological Finds: Implications for Environmental Conditions of Burial. *Archaeometry* 46 (4), p. 673-683.
- NOCETE, F. (Coord.) (2004) – *ODIEL: Proyecto de Investigación Arqueológica para el análisis de la desigualdad social en el Suroeste de la Península Ibérica*. Sevilla: Junta de Andalucía (Consejería de Cultura; Monografías de Arqueología, 19).
- NOCETE, F. (2006) – The first specialised copper industry in the Iberian peninsula: Cabezo Juré (2900-2200 BC). *Antiquity* 80, p. 646-654.
- NOCETE, F.; SÁEZ, R.; BAYONA, M. R.; PERAMO, A.; INÁCIO, N. & ABRIL, D. (2011a) – 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* 38, p. 3278-3295.
- ROLLINSON, H. (1993) – *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman.
- SÁEZ, R.; PASCUAL, E.; TOSCANO, M. & ALMODÓVAR G. M. (1999) – The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita* 34, p. 549-570.
- TAYLOR, S. R. & MCLENNAN, S. M. (1985) – *The Continental Crust: its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. London: Blackwell Scientific Publications.
- 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*, p. 127-138
- WHITBREAD, I. K. (1995) – *Greek Transport Amphorae. A Petrological and Archaeological Study*. Fitch Laboratory Occasional Paper 4. Exeter: The British School at Athens.

METALURGIA PRE-ISLÁMICA EN MARRUECOS: NUEVOS ANÁLISIS Y VALORACIÓN COMPARATIVA CON LA METALURGIA DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

Ignacio Montero Ruiz¹, Youssef Bokbot², Mercedes Murillo-Barroso¹ & Marc Gener Moret¹

Resumen

Se presentan nuevos análisis sobre la composición de metales de distintas cronologías pre-islámicas de yacimientos de Marruecos. La técnica empleada es la espectrometría por fluorescencia de rayos X (ED-XRF). Destaca el elevado número de objetos manufacturados en cobre sin alear, incluso en periodos más recientes, aunque también se detectan bronce y latones.

Palabras clave: Arqueometalurgia, Bronce, Cobre arsenicado, Latón, XRF

Abstract

We present a new set of elemental analysis from several pre-Islamic archaeological sites in Morocco, using non-destructive ED-XRF techniques. The main feature is the high number of objects made of unalloyed copper, even in recent periods when bronze alloy is usual. Some copper-tin and brass alloys have been detected.

Keywords: Archaeometallurgy, Bronze, Arsenical Copper, Brass, XRF

1 – INTRODUCCIÓN

Las investigaciones sobre metalurgia antigua en Marruecos, y de manera más general en el Magreb, han sido muy escasas la fecha. Los principales resultados fueron obtenidos por investigadores franceses, y en especial por J. Bourhis (1983) del laboratorio de antropología de la Universidad de Rennes, aunque en el caso de las piezas marroquíes fueron publicadas en trabajos firmados por Souville (1966). Grebenart (1988) recopiló todos los datos disponible hasta ese momento, pudiéndose mencionar como los análisis más antiguos los publicados por Bourguignat (1868, p. 35) sobre adornos de las sepulturas megalíticas de Roknia en Argelia. Los 3 análisis realizados señalaban la aleación intencional de cobre con estaño. También cabe destacar la publicación de Souville (1969-70) sobre un asa de la necrópolis megalítica de Tayardit (Marruecos) por su orientación comparativa con materiales semejantes de Ampurias (España) y Enserune (Francia). Los análisis de las tres piezas mostraban una aleación similar de bronce muy plomados, con porcentajes bajos de estaño.

A partir de la década de 1990 solo podemos añadir dos trabajos con datos nuevos sobre metales de Marruecos. Por un lado los restos metalúrgicos recuperados en las campañas de excavación en Lixus (FERRER,

¹Instituto de Historia, CCHS-CSIC. C/ Albasanz 26-28. 28037-Madrid. ignacio.montero@cchs.csic.es; mercedes.murillo@cchs.csic.es; marc.gener@cchs.csic.es

²Institut National des Sciences de l'Archéologie et du Patrimoine (INSAP). bokbotyoussef@yahoo.fr

2005), que identifican también la aleación de cobre con estaño, y por otro el estudio de los metales romanos de Tamusida aplicando nuevas técnicas de análisis como la Difracción de Neutrones (GLIOZZO *et al.*, 2010).

Dentro de este reducido panorama se enmarcan los nuevos análisis de materiales Pre-Islámicos realizados en el Proyecto Conjunto CSIC/CNRST (2009MA0003).

2 - TÉCNICA DE ANÁLISIS

Los análisis se han realizado mediante espectrometría por fluorescencia de rayos X (ED-XRF) con un espectrómetro METOREX X-MET 920MP con detector de Si (Li) y fuente de Americio 241, instalado en el Museo Arqueológico Nacional (Madrid, España), y con un rango de energías entre 0-40 KeV. Los tiempos de adquisición se fijaron en 150 sg y los resultados presentados en la Tabla 1 van expresados, normalizados, en% en peso. Los cálculos se han realizado a partir de la calibración del equipo usando una amplia variedad de patrones certificados de distintos metales y aleaciones.

Tabla 1 – Análisis ED-XRF de metales de Marruecos. Valores expresados en % en peso.

Análisis	Tipo	Cron.	Yacimiento	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb
PA14094	Anilla abierta	H	Bouïa	0,11	99,4	nd	0,39	nd	0,07	nd	nd
PA14095	Colgante	H	Bouïa	0,16	99,5	nd	nd	nd	0,06	nd	0,27
PA14096	Anillo de cinta	H	Bouïa	0,22	99,3	nd	nd	nd	0,06	nd	0,39
PA14090	Punta Palmela	CAL	Cueva d'Aïn Smen	0,12	99,3	nd	0,46	nd	nd	nd	nd
PA14091	Aguja Cabeza	H	Cueva d'Aïn Smen	0,03	99,3	nd	nd	nd	0,15	0,095	0,47
PA4086	Fíbula omega	P-I	Daya Chiker	nd	98,9	nd	nd	0,12	nd	0,8	0,88
PA14084	Recipiente	P-I	Foum Larjam	0,18	82,4	nd	nd	0,014	17,0	nd	0,34
PA14085	Brazalete	P-I	Foum Larjam	0,17	70,8	28,1	nd	0,172	0,15	0,145	0,53
PA14097	Aplique hemisférico	P-I	Foum Larjam	0,28	96,3	nd	nd	0,276	1,7	0,096	1,31
PA14088	Punta Palmela	CAL	Ifri n'Amr o'Moussa	0,12	99,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PA14089	Punzón	CAL	Ifri n'Amr o'Moussa	0,17	98,2	nd	1,59	nd	nd	nd	nd
PA14093	Barrita plomo larga	CAL	Ifri n'Amr o'Moussa		nd			nd	nd	tr	99,9
PA14092	Barrita plomo corta	CAL	Ifri n'Amr o'Moussa		nd			nd	nd	tr	99,9

nd = no detectado; tr = trazas. Límite de detección para Ag y Sb = 0,001; límite de detección para el resto de elementos = 0,01. Cron. = Cronología (H = Edad del Hierro; CAL = Calcolítico; P-I = Pre-Islámico)

Para evitar los efectos de la pátina, cada pieza fue sometida a una limpieza mecánica con lija esmeril de grano fino hasta visualizar el núcleo metálico en un área normalmente superior a los 25 mm², o de su anchura completa en piezas como varillas con medidas inferiores a 5 mm. En algunos casos se hicieron análisis de pátina para observar posibles enriquecimientos superficiales, pero esos resultados no se presentan en la Tabla 1.

Los elementos considerados presentan un límite de detección teórico de 10 ppm para plata (Ag) y antimonio (Sb) cuantificadas a partir de la línea K α , y de 100 ppm para el resto. Sin embargo, la experiencia señala que valores inferiores a 0,1% para níquel (Ni) y Zinc (Zn) son difíciles de conseguir por los efectos de ruido de fondo en esa zona del espectro y su proximidad a las líneas del cobre, elemento mayoritario. El plomo y el arsénico se cuantifican a partir de las líneas L β y K β respectivamente.

3 – MATERIALES ESTUDIADOS

3.1 – Calcolítico

Ifri n'Amr o'Moussa es una cueva localizada a las orillas del río Beht que presenta restos de habitación y enterramientos humanos (BOKBOT & BEN-NÇER 2008). Durante las excavaciones de 2005 a 2010 se ha recuperado una abundante industria ósea y cerámica vinculada a la Cultura campaniforme (estilo internacional). Los elementos metálicos de base cobre son una punta Palmela y un punzón (Fig. 2.1 y 2.2). La punta Palmela es un cobre muy puro, mientras que el punzón es un cobre arsenicado (1,56% As). También hay dos barritas de plomo, elementos que no tienen paralelos en la Península Ibérica y podrían ser intrusiones.

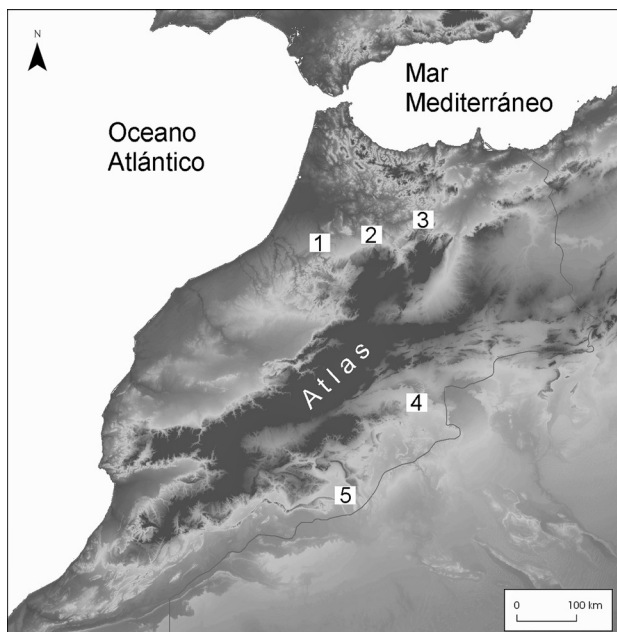


Fig. 1 – Localización geográfica de los yacimientos analizados: 1 - Ifri n'Amr o'Moussa; 2 - Cueva d'Ain Smen; 3 - Daya Chiker; 4 - Bouïa; 5 - Foum Larjam.

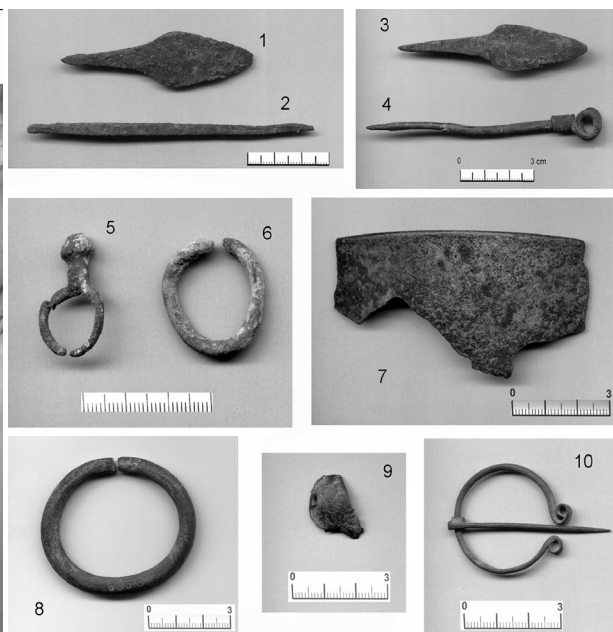


Fig. 2 – Objetos de metal de yacimientos de Marruecos analizados en este trabajo: 1 y 2 - Ifri n'Amr o'Moussa; 3 y 4 - Cueva d'Ain Smen; 5 y 6 - Bouïa; 7-9 - Foum Larjam; 10 - Daya Chiker.

La cueva de Aïn Smen se sitúa a 5 km al sur de Fez. En la cueva, según Souville (1989), solo se documentaron restos arqueológicos de una sola ocupación humana fechada en el Calcolítico. Entre los materiales destaca la cerámica campaniforme. Los metales conocidos son una punta Palmela y un alfiler o aguja con el ojal formado por enrollamiento del alambre (Fig. 2.3 y 2.4), que ya fueron analizados por Bourhis (1983). Aunque ambas piezas son de cobre sin alear, la tipología de la aguja no corresponde a una cronología Calcolítica como proponía Souville (1989), sugiriendo paralelos en el Próximo Oriente. Nuestros conocimientos no nos permiten identificar ninguna pieza similar en ese ámbito geográfico, aunque sí existen alfileres de cabeza enrollada, pero que nada tienen que ver con la configuración del ejemplar que ahora tratamos. El paralelo más concreto y cercano es una pieza recuperada en la tumba 40 de La Loma de Boliche (Cuevas de Almanzora, Almería) publicada originalmente por Siret (1906) y recientemente valorada por Lorrio (2008, p. 90-91) en su estudio de las tumbas del Bronce Final de la Colección Siret. La forma de doble bucle de la cabeza de la aguja es idéntica, y solo se diferencian por la terminación: en punta de la de Aïn Smen y en cucharilla en la de Boliche. En consecuencia, y

como veremos más adelante, la ausencia de una aleación con estaño no es criterio para clasificar cronológicamente el metal, y proponemos una asignación de la I Edad del Hierro (siglo VII a.C.) para esta pieza.

3.2 – *Edad del Hierro*

En el Jbel Bouïa (en la llanura de Tafilalet) se localizan alrededor de 1.200 túmulos de diferente tipología. Los materiales analizados corresponden a un colgante de cabeza esferoidal (Fig. 2.5) típico de producciones del inicio de la Edad del Hierro en la Península Ibérica (siglos VII-VI a.C.) (RAFEL, 1997), un anillo de cinta y una anilla abierta (Fig. 2.6) también habituales en este periodo. Los análisis señalan que las tres piezas son de cobre sin alear, y solamente la anilla abierta lleva algo de arsénico (0,39%).

Esta ausencia de aleación es especialmente llamativa en el colgante, al tratarse de un tipo de objeto de tipología claramente relacionada con modelos orientales. En la Península Ibérica este tipo de objeto es bien conocido y contamos con datos comparativos especialmente del área del Bajo Ebro, y del yacimiento de Sant Jaume donde se ha recuperado un molde para su manufactura (GARCÍA i RUBERT *et al.*, 2007). Las 4 piezas analizadas, 2 de Sant Jaume y 2 de Milmalda (MONTERO RUIZ, 2008) son principalmente bronce plomados, aunque una de las de Milmalda contiene solo 1,6% Pb y debería clasificarse como bronce binario.

También de cobre sin alear son los fragmentos indeterminados analizados por el laboratorio de Rennes de los yacimientos de Bouïa, Sidi Slimane y Erfoud (SOUVILLE 1966, p. 277). Solo en Bouïa hay documentada una pieza de bronce (14% Sn) (GREBENAR 1988, p. 67), aunque otras piezas sin posición estratigráfica de Achakar (Tanger) son nuevamente de cobre sin alear.

3.3 – *Túmulos Pre-Islámicos*

Los materiales de este periodo pertenecen principalmente al yacimiento de Foum Larjam, una gran necrópolis tumular localizada en el Oued Dra. Se han analizado tres piezas de distinta tipología: un borde de recipiente (Fig. 2.7), un brazalete abierto con decoración (Fig. 2.8) y un aplique fragmentado (Fig. 2.9). La primera de ellas es un bronce binario de buena calidad, mientras que el brazalete es un latón (28,1% Zn) con impurezas de antimonio y plata. El aplique podría corresponder a una mezcla de metal reciclado por los contenidos bajos de estaño (1,7%) y plomo (1,3%).

Del túmulo 4 de Daya Chiker en el Atlas septentrional se ha estudiado una fíbula en omega (Fig. 2.10). La cronología de estas sepulturas es amplia, pero la tipología de los materiales ayuda a su encuadre, como en el caso de esta fíbula en omega con remates en voluta (tipo Fowler B o Ponte B51/1d) que se fecha en el siglo I a.C.-I d.C. y es típica del área atlántica (PONTE, 2006). Esta cronología es coincidente con la fecha de C14 disponible del túmulo. La fíbula es de cobre, a diferencia de las conocidas en la Península Ibérica que suelen ser de bronce y ya de latón en algunos tipos a partir del siglo I d.C.

4 – VALORACIONES COMPARATIVAS

En este breve repaso a los metales recuperados en yacimientos de Marruecos podemos destacar dos cuestiones. Por un lado los materiales Calcolíticos vinculados al Campaniforme se manufacturan en cobre o cobre arsenicado como es también habitual en la Península Ibérica y especialmente en su mitad meridional, donde la aleación con estaño aparece con cierto retraso. La disponibilidad de minerales de cobre en Marruecos, en áreas no lejanas a la aparición de estas piezas, en especial las puntas Palmela, obliga a profundizar en la posibilidad de su manufactura local, y a no considerarlas necesariamente piezas importadas desde la Península Ibérica

(SOUVILLE 1998). Por otro lado la manufactura en cobre sin alear de tipos de objetos de tipología claramente ajena al mundo indígena como pueden ser el caso del colgante de cabeza esférica de Bouïa o la fibula en omega de Daya Chiker sugieren que esos recursos locales pudieron estar en explotación y suministrar el metal. Lo que es evidente es que no podemos considerarlos objetos importados, ya que en otros territorios su manufactura habitual es en bronce. Un ejemplo de esa esperable similitud compositiva la tenemos en el asa de Tayardit (bronce plomado), o en los objetos de la ciudad romana de Tamsuda.

La incidencia del mundo colonial fenicio y posteriormente del romano parece tener poca penetración en territorios del interior de Marruecos, ya que apenas detectamos metales aleados con estaño en necrópolis tumulares como Bouïa, en la que predominan los cobres sin alear. De manera contemporánea, la manufactura de bronce en la colonia de Lixus está atestiguada arqueológicamente (FERRER, 2005). La fibula en omega de Daya Chiker señalaría de nuevo la existencia de relaciones limitadas: se conoce el tipo de objeto, pero se manufactura en cobre sin alear. Estas poblaciones indígenas, en la periferia del mundo colonial mediterráneo (fenicio y romano) parecen estar al margen del suministro de estaño.

Resulta evidente que es necesario incrementar el número de piezas analizadas para confirmar o matizar estas primeras valoraciones, pero no parece casual que los datos disponibles hasta la fecha, tanto los publicados por Souville y Bourhis, como los analizados en este trabajo presenten la misma tendencia de un elevado número de metales de base cobre sin alear.

REFERENCIAS

- BOKBOT, Y. & BEN-NÇER, A. (2008) – Découvertes campaniformes récentes dans les plateaux de Zemmour (Maroc). Actes du Meeting Annuel “Archéologie et Goblets”: Bell Beaker in every day life. Italie, Florence-Siena-Villanueva sul Clisi, 12-15 Mai 2006. *Millenni, Studi di Archeologia preistorica* 6, collection du Musée et Institut Fiorentino de Préhistoire. Florence, p. 327-330.
- BOURGUIGNAT, J. R. (1868) – *Souvenirs d'une Exploration Scientifique dans le Nord de L'Afrique. Vol. 4: Histoire des Monuments Mégalithiques de Roknia*. Paris: Challamel.
- BOURHIS, J. R. (1983) – Résultats des analyses d'objets en cuivre, bronze, laiton et des résidus de métallurgie antique en Afrique. Métallurgies africaines. In: ECHARD, N., *Métallurgies africaines. Nouvelles contributions. Mémoires de la Société des africanistes*. Paris, p. 127-152.
- FERRER, M. A. (2005) – El trabajo del metal. En: ARANEGUI, C. (Ed) – Lixus-2 ladera sur. Excavaciones arqueológicas marroco-españolas en la colonia fenicia. Campañas 2000-2003. *Saguntum* Extra-6, p. 263-268.
- GARCIA I RUBERT, D.; GRACIA ALONSO, F.; MONTERO RUIZ, I.; MORENO MARTÍNEZ, I. & ROVIRA HORTALÀ, M. C. (2007) – Estudio de composición mediante ED-XRF de materiales metálicos del asentamiento Protohistórico de Sant Jaume Mas D'en Serrà (Alcanar, Montsià, Tarragona). In: MOLERA, J.; FARJAS, J.; ROURA, P. & PRADELL, T. (Eds.): *Avances en Arqueometría 2005. Actas del VI Congreso Ibérico de Arqueometría*. Girona, p. 145-152.
- GLIOZZO, E.; ARLETTI, R.; CARTECHINI, L.; IMBERTI, S.; KOCKELMANN, W. A.; MEMMI, I.; RINALDI, R. & TYKOT, R. H. (2010) – Non invasive chemical and phase analysis of Roman bronze artefacts from Thamusida (Morocco). *Applied Radiation and Isotopes* 68, p. 2246-2251.
- GREBENART, D. (1988) – *Les premiers métallurgistes en Afrique occidentale*. Paris: Éditions Errance.
- LORRIO, A. (2008): *Querénima. El Bronce Final del Sureste de la Península Ibérica*. Biblioteca Archaeologica Hispana 27. Madrid: Real Academia de la Historia.

- MONTERO RUIZ, I. (2008) – “Análisis de composición de materiales metálicos de la necrópolis de Milmalda. In: GRAELLS i FABREGAT, R. – *La necrópolis protohistórica de Milmalda (Vimbodí, Conca de Barberà, Tarragona). Un exemple del m'n funerari català durant el tànsit entre els segles VII i VI aC*. Hic et nunc 5. Institut Català de Arqueologia Clàssica, p. 135-138.
- PONTE, S. (2006) – *Corpus Signorum das fibulas proto-históricas e romanas de Portugal*. Coimbra: Caleidoscópio.
- RAFEL, N. (1997) – Colgantes de bronce paleoibéricos en el N.E. de la Península Ibérica. Algunas reflexiones sobre las relaciones mediterráneas. *Pyrenae* 28, p. 99-117.
- SIRET, L. (1906) – *Villaricos y Herrerías. Antigüedades púnicas, romanas, visigóticas y árabes. Memoria Descriptiva e Histórica*. Madrid: Real Academia de la Historia.
- SOUVILLE, G. (1966) – Récentes analyses d'objets en métal trouvés au Maroc. *Compte rendu de la XVIII^e Session du Congrès Préhistorique de France*. Paris: Société Préhistorique Française, p. 275-279.
- SOUVILLE, G. (1969-70) – Análisis espectrográficos de asas de jarras de bronce de Ampurias, Enserune y Tayardit (Marruecos). *Ampurias* 31-32, p. 307-310.
- SOUVILLE, G. (1989) – Présence du chalcolithique au Maroc central. *B.C.T.H.S.* (n.s.), 20-21 (1984-1985), p. 7-15.
- SOUVILLE, G. (1998) – Contacts et échanges entre la péninsule Ibérique et le Nord-Ouest de l'Afrique durant les temps préhistoriques et protohistoriques. *Comptes-rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres* 142, p. 163-177.

ANÁLISIS DE PIEZAS DE VIDRIO PROCEDENTES DE LA EXCAVACIÓN *MERCADO DEL BORNE* DE BARCELONA

Sonia Murcia-Mascarós^{1*}, Clodoaldo Roldán¹, Francesca Montagner², Ignasi Domench Vives^{3**}
& Lidia Font⁴

Resumen

El objetivo de este trabajo ha sido determinar la tipología de vidrio de una selección representativa de fragmentos de piezas de vidrio procedente de la excavación arqueológica del Mercado del Borne en el antiguo centro histórico de Barcelona, facilitadas por el Museo de Historia de la Ciudad de Barcelona.

Desde el siglo XII al XVIII el centro comercial, político y económico de la ciudad se encontraba en la zona del Borne, por lo que al ser destruida durante la Guerra de Sucesión entre las Casas de los Austria y los Borbón en 1714, quedaron sepultadas grandes cantidades de restos de la vida cotidiana del siglo XVIII en Barcelona. Se han hallado muchas piezas de vidrio, de las que se ha hecho una selección de las más representativas para su análisis. Estas han sido analizadas con una técnica no destructiva, la espectroscopia de fluorescencia de rayos X de energía dispersada (EDXRF) y con otra destructiva, la espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Estilísticamente las piezas son a la “manera veneciana” y a la “manera bohemia”, sin embargo, el acabado y la calidad de las mismas se asemeja más a un material de origen catalán. Este trabajo ofrece la posibilidad de una confirmación de dichas hipótesis a partir de datos analíticos.

Palabras clave: vidrio catalán, técnica de relleno, EDXRF portátil

Abstract

The aim of this study was to determine the type of glass of a representative selection of glass pieces from the archaeological excavation of the Borne Market in the old historic center of Barcelona, provided by the Historical Museum of the City of Barcelona.

From the XIIth to the XVIIIth century the commercial, political and economic development of the city was in the Borne area. During the War of Succession between the Royal Houses of Austria and Borbón in 1714, this area was destroyed and a large amount of debris of everyday life in eighteenth century was buried. We have made a selection of the most representative pieces for analysis. These were analyzed with a non-destructive technique, fluorescence spectroscopy of scattered X-ray energy (EDXRF) and other destructive, optical emission spectroscopy inductively coupled plasma (ICP-OES).

Stylistically, the pieces are the “Venetian way” and “Bohemian fashion”, however, the finish and the quality of them is closer to Catalan origin item. This work offers the possibility of a confirmation of these hypotheses from analytical data.

Keywords: Catalan glass, filling technique, portable EDXRF

¹Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Valencia ICMUV. C/ Catedrático José Beltrán, 2. 46980 Paterna (Valencia).
*sonia.mascaros@uv.es; **domenechvi@diba.cat

²Departamento de Ciencias Moleculares y Nanosistemas, Universidad Ca' Foscari de Venecia. Calle Larga S. Marta, 2137. 30123 Venecia.

³Conservador del Museu Cau Ferrat. C/ Davallada, 12, 3^a. 08870 Sitges (Barcelona).

⁴Museu d'Història de Barcelona. C/ Baixada de Llibreteria, 7. 08002 Barcelona.

1 – INTRODUCCIÓN

Este trabajo parte del estudio de los vidrios encontrados en las doce excavaciones realizadas en el barrio de la Ribera de Barcelona, entre los años 1992 y 2008 y custodiados en el Museo de Historia de la Ciudad de Barcelona (MHUBA). Los vidrios extraídos, corresponden en su mayoría a niveles de los siglos XVI hasta la segunda década del siglo XVIII. Esta cronología final tiene un techo exacto, entre los meses de abril de 1717 y enero de 1718, cuando los vecinos de esta zona de la ciudad fueron obligados a demoler sus casas para crear un espacio de seguridad entre la ciudad y la nueva ciudadela militar, construida después de la derrota de la ciudad en la Guerra de Sucesión.

En los niveles estratigráficos superiores se exhumaron unos fragmentos de copa, en forma de balaustre morfológicamente alejados de las copas de producción catalana del siglo XVII. Aparte de las diferencias formales, se observó también una cierta diferencia en la naturaleza material del vidrio, de un gran efecto cristalino y de paredes gruesas moldeadas, como aquellos producidos en Bohemia, lo que generó la hipótesis de su origen catalán, pero imitando materiales y formas de procedencia centro europea (DOMÈNECH, 2004)

Hasta este momento la producción de vidrio en Cataluña siempre ha estado vinculada a la manera veneciana (RODRÍGUEZ, 2000), en sus pastas y en sus procesos de formación y decoración, a pesar de suponer que hacia 1700 en Cataluña se empezó a imitar puntualmente la producción bohemia (DOMÈNECH, 2011). Al mismo tiempo era bien conocida la existencia de una importante importación a España de vidrios bohemios a partir del último cuarto del siglo XVII. Este fenómeno era el resultado del abandono del gusto por el vidrio a la *Façon de Venise* y la eclosión del cristal bohemio como novedad.

A partir de dicha suposición, se planteó el estudio analítico similar al realizado precedentemente (MURCIAMASCARÓS, 2009) de un conjunto de vidrios, fundamentalmente balaustres de copas claramente realizados a la manera veneciana y aquellos que sospechábamos eran realizados según la nueva moda imperante, una desconocida hasta ahora, *manera bohemia*.

2 – METODOLOGÍA

Para el análisis no destructivo y sin toma de muestra, directamente sobre las piezas, se ha empleado un equipo portátil desarrollado por el ICMUV, con la siguiente configuración: tubo de rayos X con ánodo de plata y detector de Si-PIN refrigerado por efecto Peltier, con resolución de 170eV (FWHM @ 5.9 keV). Los análisis se han llevado a cabo en 3 puntos diferentes, a 30 kV, 3 μ A y 300 s. Muestra a 18 mm y a 45° respecto al haz incidente, haz colimado perpendicular de \varnothing 3 mm. El análisis espectral se ha realizado con el software “WinQxas” de la “IAEA” (CAPOTE, 2000). Debido al pequeño coeficiente de correlación para algunos elementos, no es posible cuantificar pero sí evaluar adecuadamente la composición de los vidrios.

El análisis cuantitativo se ha realizado con un Espectrómetro ICP-OES Optima 3300 DV Perkin Elmer, disolviendo fragmentos de algunas muestras, de unos 6mm².

3 – RESULTADOS

El análisis ED-XRF permite realizar estudios comparativos de las áreas de los picos de diversos elementos químicos presentes en el vidrio, ya que en el espectro XRF estos valores están relacionados con la cantidad del elemento correspondiente (FERRERO, 2002). De estos datos es posible realizar una división de las piezas en dos grupos: el de las cuatro piezas BH e I, y el de las siete piezas B y F (Fig. 1).

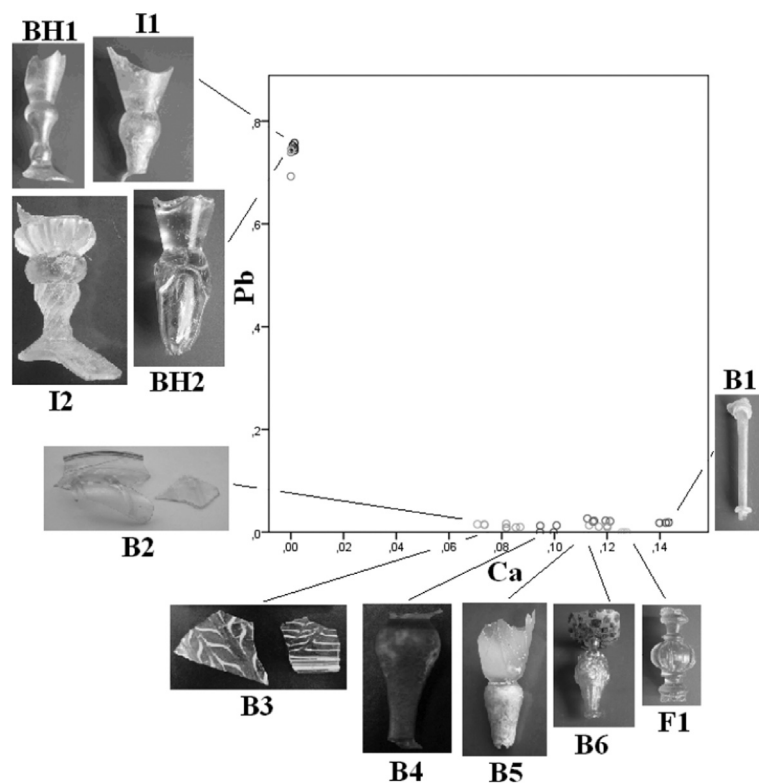


Fig. 1 – Relación de áreas de los picos de Pb respecto a los de Ca, datos obtenidos con ED-XRF de las piezas analizadas. Los balaustres de copa, B4 y B5, presentan un relleno opaco que también ha sido analizado y que confiere una coloración rojiza brillante a su interior.

El primer grupo se caracteriza por la presencia de plomo y la casi ausencia de calcio. Elementos ambos característicos de los vidrios a la manera inglesa y bohemia del siglo XVII. El segundo grupo presenta características más variadas por lo que es posible hacer distinciones entre las 7 piezas que lo integran.

En la Fig. 2 se relacionan las cantidades relativas de Ca frente a Sr. Estos elementos están relacionados con el tipo de arena empleada como fuente de silicio, y por ello presentan una correlación lineal ya que ambos elementos se encuentran presentes al mismo tiempo y en la misma relación en un mismo tipo de arena. Se pueden distinguir tres tipos de arenas, y por lo tanto en su elaboración se habrían empleado arena de tres fuentes diferentes o al menos tres arenas purificadas siguiendo tres criterios diferentes.

El resultado del análisis destructivo y cuantitativo se muestra en la Fig. 3, donde se observa que la tendencia y las agrupaciones de valores coinciden con las observadas en la Fig. 2, aunque aportan información adicional (SMIT, 2004). Por ejemplo, las cantidades inferiores a 0.35% de SrO indican el empleo de arenas de origen continental. Por ello es posible afirmar que las piezas I y BH son de origen inglés y bohémio. Por el contrario, las piezas F1, B1, B6 han sido obtenidas empleando arenas costeras. Sin embargo, no es posible asegurar el origen de las arenas empleadas en la elaboración de las piezas B4 y B5.

Sin embargo, los elevados valores de Fe_2O_3 y TiO_2 confirman la escasa pureza de las arenas empleadas en estas dos piezas. Además, la pequeña cantidad de MnO , 0.6%, determinada en las piezas B4 y B5, indica que éste no ha sido empleado como decolorante del hierro.

En relación a los fundentes, las piezas I y BH presentan elevada cantidad de K_2O (entre 4 y 9%) y pequeñas cantidades de óxidos de Mg y Na (0.3-0.04%), características de los vidrios ingleses y bohemos. El resto de piezas tienen como fundente principal el Na_2O (13-18%).

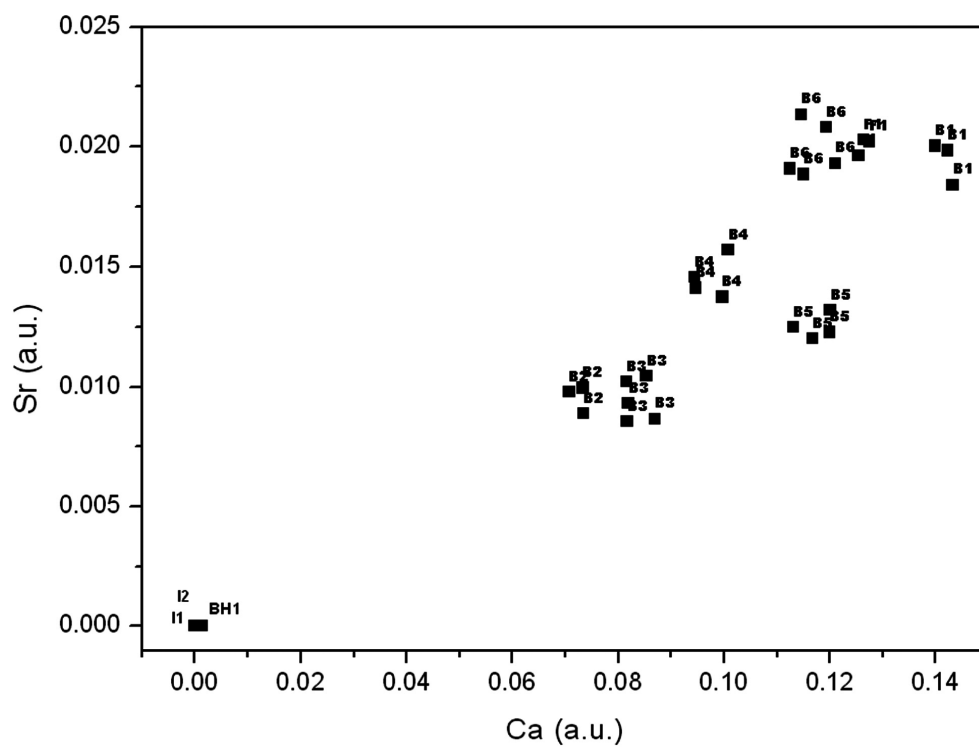


Fig. 2 – Relación de áreas de los picos de Sr respecto a los de Ca, datos obtenidos con ED-XRF.

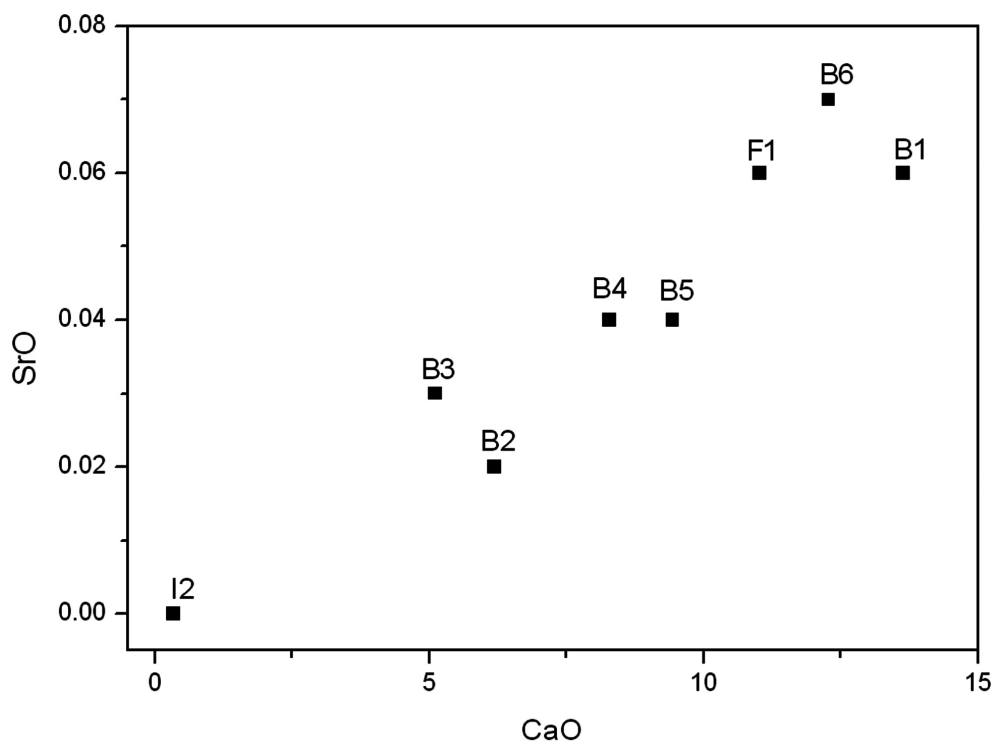


Fig. 3 – Relación de porcentajes en peso de oxido de estroncio y oxido de calcio presente en los vidrios analizados. Valores obtenidos mediante ICP-OES.

También se han comparado los valores correspondientes a las impurezas mayoritarias, Fe y Mn con las obtenidas en análisis del mismo tipo, de vidrios venecianos del siglo XV al XVII (VERITÁ, 2002). El resultado se muestra en la Fig. 4. Los vidrios venecianos aparecen separados en tres grupos según la pureza de sus materias primas. Se puede observar que la composición de los vidrios F1 y B1 coincide con la de vidrios venecianos de buena calidad. Sin embargo, los vidrios B2 a B6 han sido elaborados con materias primas de menor calidad.

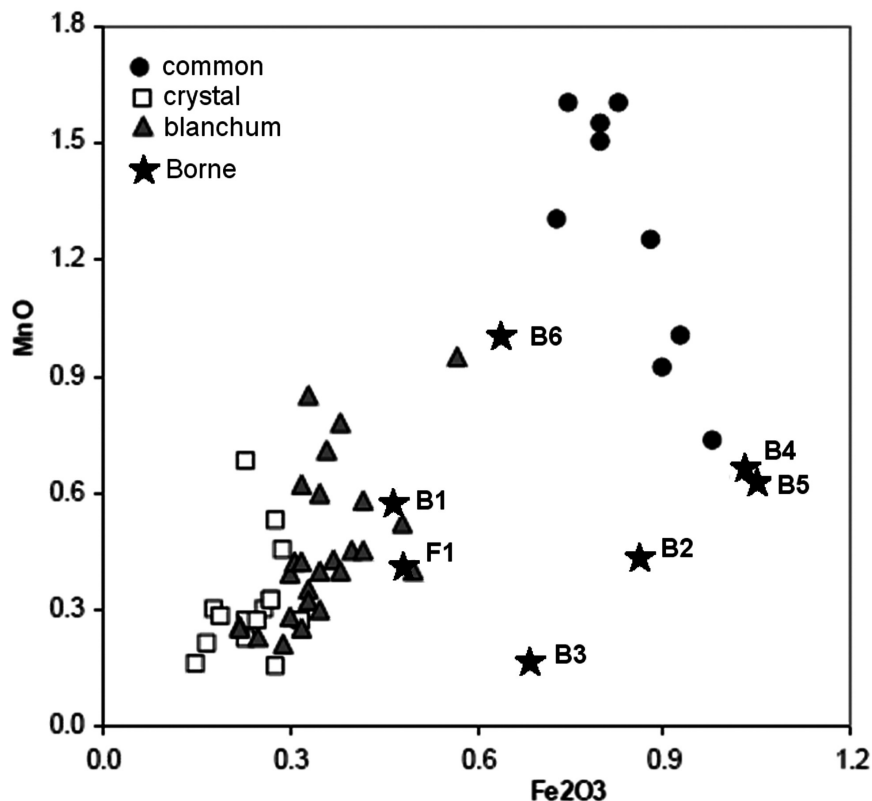


Fig. 4 – Relación de porcentajes en peso de Fe₂O₃ y MnO presente en los vidrios del segundo grupo y de vidrios venecianos. Valores obtenidos mediante ICP-OES.

Estos valores demostrarían que excepto las piezas B1 y F1, las demás han sido realizadas con materias primas menos elaboradas, probablemente de origen local del área catalana, a pesar de tener una estética de la “moda” de cada momento.

4 – CONCLUSIONES

De las once piezas analizadas ha sido posible confirmar que solo dos piezas tienen la calidad de las piezas venecianas, caracterizado por la pureza de las materias primas de sus componentes. De las demás, cuatro son a la manera inglesa y bohemia, ya que el elemento mayoritario en su composición es el plomo, aunque de factura catalana. Y el resto de las piezas se ha identificado como piezas catalanas no solo por su composición, más o menos purificada, si no también por la técnica de elaboración. Entre estas destacan las piezas B4 y B5 en las que se ha empleado una técnica de relleno característico catalán y único, que les confiere un aspecto metálico dorado debido a la presencia de cobre.

REFERENCIAS

- CAPOTE, R.; LÓPEZ, E. & MAINEGRA, E. (2000) – *WinQXAS manual* (Quantitative X-ray analysis system for windows).
- DOMÈNECH, I. (2011) – El vidrio español de los siglos XVI al XVIII. In: PHILIPPART, J. P. & MERGENTHALER, M. (Eds.), *Frágil transparencia: vidrios españoles de los siglos XVI al XVIII*. Lieja: Verlag J. H. Röhl, p. 19-63.
- DOMÈNECH, I. (2004) – Spanish Façon de Venise Glass. In: PAGE, J. A. (Ed.), *Beyond Venice: Glass in Venetian Style, 1500-1750*. Corning (NY): The Corning Museum of Glass, p. 84 -113
- FERRERO, J. L.; ROLDÁN, C.; JUANES, D.; ROLLANO, E. & MORERA, C. (2002) – Analysis of pigments from Spanish works of art using a portable EDXRF spectrometer. *X-ray Spectrom* 31, p. 441-447.
- MURCIA-MASCARÓS, S.; ROLDÁN, C.; FALOMIR, C.; DOMENECH, I.; CARRERAS, J. & IBÁÑEZ, R. (2009) – Non-destructive analysis of enamelled 'façon-de-Venise' glass discovered in Morella (Castelló, Spain). In: JANSSENS, K. (Ed.), *Proceeding international congress Association Internationale pour l'Histoire du Verre Conference*. Publisher: VUB University Press, Belgium. ISBN-978 90 5487 6182. P. 493-499.
- RODRÍGUEZ, J. (2000). Los vidrios esmaltados catalanes (siglos XVI y XVII). *Espacio, Tiempo y Forma*. Madrid, p. 85-133.
- SMIT, Z.; JANSSENS, K.; SCHALM, O. & KOS, M. (2004) – Spread of façon-de-Venise glassmaking through central and western Europe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 213, p. 717-722.
- VERITÀ, M.; RENIER, A. & ZECCHIN, S. (2002) – Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian Lagoon. *Journal of Cultural Heritage* 3, p. 261-271.

PRODUCCIÓN Y CIRCULACIÓN DE ROCAS VERDES Y SUS PRODUCTOS EN EL SW PENINSULAR: EL CASO DE ANTA GRANDE DO ZAMBUJEIRO

Carlos P. Odrizola¹, Rui Mataloto², Jesús Moreno-García³, Rodrigo Villalobos-García⁴
& José María Martínez-Blanes⁵

Resumen

En este trabajo abordamos, a partir del estudio de unos casos concretos, la problemática de la presencia de las cuentas de collar de piedras verdes en la Prehistoria Reciente del SW peninsular. Para ello, hemos realizado una investigación arqueométrica (XRD, XRF) de cuentas de collar procedentes de varias construcciones megalíticas y poblados que comparamos con las fuentes de aprovisionamiento y minas de variscita de Pico Centeno (Encinasola, Huelva) y Palazuelo de las Cuevas (Zamora). Los resultados provisionales más destacables, en torno a los que planteamos la discusión, es que durante el III milenio ANE en el Sur peninsular se emplearon diversas materias primas (variscita, moscovita, talco y clorita) para la manufactura de elementos de adorno y su inclusión en redes de circulación “productos exóticos” y otros elementos a escala regional y suprarregional.

Palabras clave: Variscita, Procedencia, Edad del Cobre, Iberia, XRF, XRD

Abstract

In this work we focus on the general problems concerning SW Iberia Late Prehistory Green beads distribution. To accomplish this task we have characterised via XRF and XRD Green beads coming from megalithic structures and settlements and compared them with mineral data coming from Pico Centeno and Palazuelo de las Cuevas mining complexes. This study has shown that raw material selection during III millennium BCE for bead working in SW Iberia accounts several minerals (variscite, muscovite, talc, chlorite, ...) which are exchanged as exotics in a regional and supra-regional scale.

Keywords: Variscite, Source, Copper Age, Iberia, XRF, XRD

1 – INTRODUCCIÓN

Los elementos de adorno elaborados sobre rocas verdes se documentan en la mayoría de los monumentos megalíticos de Europa Occidental, desde el Neolítico hasta la Edad de Bronce: *i.e.* Bretaña, Bourgogne, Auvergne, Midi francés, Alentejo, Estuario del Tajo, Trás-os-Montes, Cataluña, Aragón, País Vasco, Galicia, Castilla y León, Andalucía Occidental, etc. Destacando por su coloración verdosa, textura suave y naturaleza semitranslúcida. El término más usado para clasificarlos ha sido el de *calaita*, desde su utilización por Damour

¹Dpto. de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Sevilla. codrizola@us.es

²Câmara Municipal de Redondo. rmatamoto@gmail.com

³Arqueas Gestión Integral del Patrimonio. arqueas@gmail.com

⁴Dpto. de Prehistoria, Arqueología, Antropología Social y Ciencias y Técnicas Historiográficas. Universidad de Valladolid. rodrigovillalobosgarcia@gmail.com

⁵Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Centro mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla. blanes@icmse.csic.es

(1865) para referirse al fosfato de aluminio hidratado en el que estaban realizadas las cuentas de collar verdes aparecidas en las excavaciones del Túmulo de Tumiac (Arzon, Francia). Dicha terminología había sido definida previamente por Plinio el Viejo (23-79 AD), en su *Historia Naturalis*, para designar a todas las piedras verdes con brillo. Lacroix (1893-1910) determina en 1896 la fórmula oficial de la variscita $[\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, nombre con el que a partir de ese momento se conoce este mineral verde. Desde entonces y hasta nuestros días los términos *calaita* y *variscita* ha sido utilizados genéricamente para referirnos, en términos arqueológicos, a las cuentas de collar verdes. La variscita, a nivel geológico, es un aluminofosfato hidratado ortorrómbico cuya fórmula general es $[\text{MPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, donde $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}$ etc.

El desconocimiento de fuentes europeas de variscita unido a los postulados historicistas dominantes hizo que a principios del siglo XX se ubicase el origen de las cuentas bretonas en Próximo Oriente, donde se habían localizado minas de turquesas y de otros aluminofosfatos. Posteriormente con el descubrimiento los afloramientos de variscita de Montebras (Creuse, Francia) se establecería en esta región el origen de las cuentas registradas en las tumbas megalíticas de Francia (BALAGNY, 1939).

A principios de la década de 1970, momento en el que se dieron a conocer las mineralizaciones de variscita de Palazuelo de las Cuevas (Zamora, España) (ARRIBAS *et al.*, 1971), las cuentas de collar de variscita de las construcciones megalíticas del golfo de Morbihan pasaron a tener su origen en dicha comarca zamorana. Ello llevó a plantear la existencia de una red de intercambio de larga distancia que funcionó a lo largo de toda Europa Occidental. Hasta entonces, las investigaciones sobre los sistemas de circulación e intercambio de estos productos eran muy limitadas.

Los posteriores descubrimientos de los afloramientos de variscita de Pannacé (Loire-Atlantique, Francia) y de las minas neolíticas de Can Tintorer, en Gavá, Barcelona (ALONSO *et al.*, 1978; BOSCH *et al.*, 1996; VILLALBA, 2002) reabrieron el debate acerca de los orígenes de la variscita en Europa, su producción y distribución, contribuyendo a ello los descubrimientos de nuevas mineralizaciones de aluminofosfatos en diversas regiones y las minas de Pico Centeno (Encinasola, Huelva) (NOCETE & LINARES, 1999).

Los afloramientos de variscita en Europa occidental son escasos. Actualmente se conocen ocho áreas con afloramientos de variscita: Pannacé (Loire-Atlantique, Francia), Montebras (Creuse, Francia), Sarrabús (Cerdeña), Palazuelo de las Cuevas (Aliste, Zamora), Tras-os-Montes (Bragança, Portugal), Punta Corbeiro (Sanxenxo, Pontevedra), Can Tintorer (Gavá, Barcelona) y Pico Centeno (Encinasola, Huelva). Por otro lado, hasta el momento, sólo se conocen dos explotaciones mineras: Can Tintorer, entre el V-III milenios a.n.e., y Pico Centeno, localizadas en la Península Ibérica (Fig. 1).

La escasez de fuentes de variscita contrasta fuertemente con la abundancia de cuentas de collar de variscita en el registro arqueológico del V-II milenio a.n.e. y hace que *a priori* se pueda considerar relativamente fácil la aplicación del postulado de procedencia para inferir un origen cierto de las cuentas de collar de variscita. Aunque esta tarea no resulta tan fácil y presenta numerosas complicaciones:

1. La primera que nos encontramos es el uso de los términos *variscita* y/o *calaita* para referirse a las cuentas verdes. Recientes análisis arqueométricos están mostrando que no todas las rocas verdes utilizadas en la elaboración de elementos de adorno estaban manufacturadas con variscita y que, por tanto, la explotación e intercambio contempla una mayor diversidad de materias primas: estrengita, moscovita, clorita, sericita, talco, turquesa, etc. (EDO *et al.*, 1995; POZO *et al.*, 2002; VILLALBA, 2002; QUERRÉ *et al.*, 2007, 2008).

2. Que los análisis y caracterización de las fuentes de aprovisionamiento se ha realizado de manera asistemática y de forma puntual, con lo que no existen análisis exhaustivos de las fuentes. Ello conlleva que la aplicabilidad del paradigma de procedencia (WEIGAND *et al.*, 1977) quede aún por confirmarse para las variscitas, ya que en la mayoría de los casos no se ha medido la variabilidad natural de las fuentes que se comparan con los productos.

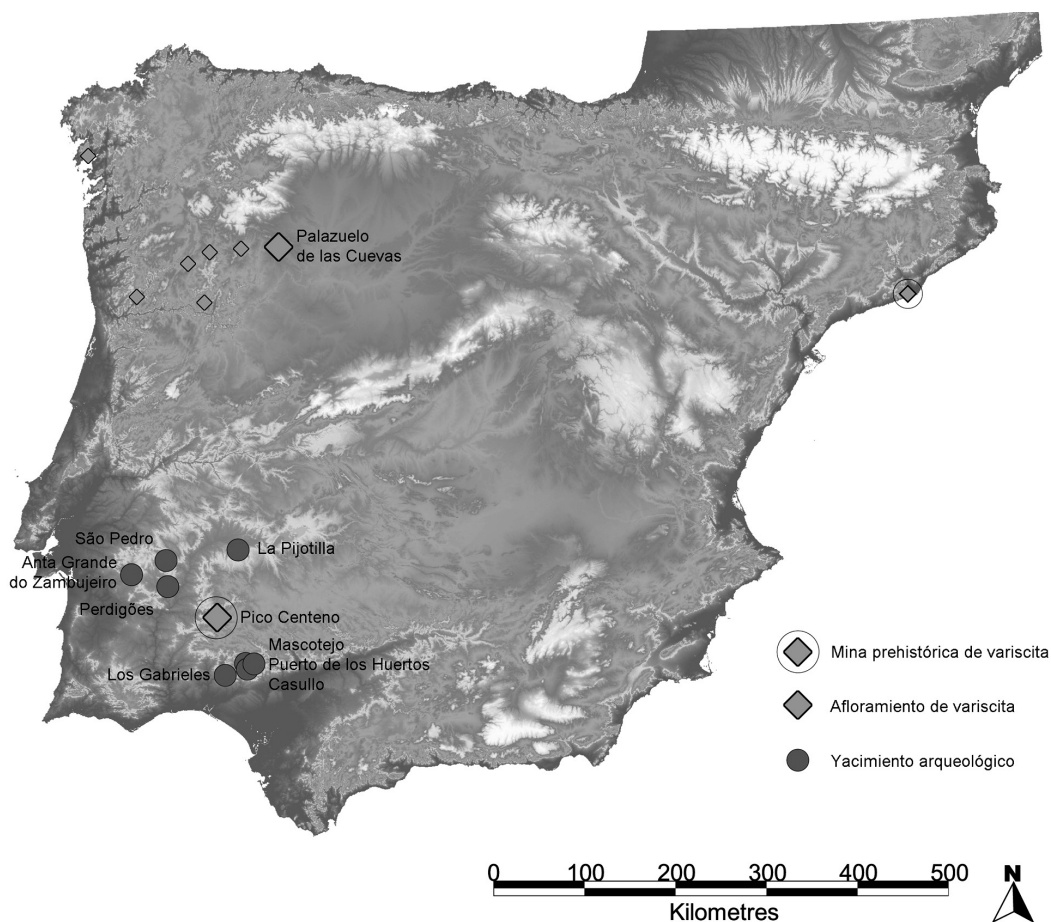


Fig. 1 – Localización de los afloramientos de variscita peninsulares, las minas prehistóricas de variscita y los ajuares estudiados.

A este respecto recientes análisis arqueométricos (ODRIOZOLA *et al.*, 2010c) han puesto en duda la utilidad del uso de Cr y V como discriminadores del origen de las variscitas europeas dada la alta variabilidad natural apreciada para estos elementos en el complejo minero de Pico Centeno.

3. Asumir que el modelo *down-the-line* de Renfrew (1977) es el aplicable cuando hablamos de intercambios. Hipótesis que si bien es cierta para algunos materiales necesita de varios factores de corrección a tener en cuenta como es el carácter ‘exótico’ de este mineral, que conlleva sin lugar a dudas a parámetros de uso y posesión disimétricas en el seno de las comunidades. Esto explicaría la escasez de estos materiales en los ajuares funerarios de un determinado tipo de tumbas y por otro lado las grandes concentraciones, *i.e.* dolmen de Alberite (Villamartín, Cádiz), con 110 cuentas de collar de variscita (RAMOS MUÑOZ & GILES 1996), o la necrópolis de Perdigões (Reguengos de Monsaraz, Alentejo), que acumula cerca de 3000 cuentas de collar (VALERA *et al.*, 2002; ODRIOZOLA *et al.*, 2010b).

En todo caso, la investigación sobre la explotación y distribución de los elementos de adorno es una cuestión compleja que precisa de la caracterización sistemática de las fuentes explotadas y de bases de datos de análisis de los productos. Trabajos recientes (LINARES CATELA & ODRIOZOLA, 2011; ODRIOZOLA *et al.*, 2010a, 2010b, 2010c) han aportado nuevos datos que redundan en este debate y favorecen una línea de discusión acerca de la procedencia y de las redes de circulación de cuentas de collar de piedras verdes a partir del estudio del complejo minero de Pico Centeno y de diferentes contextos arqueológicos del SW peninsular.

En este trabajo se pretende por tanto, ahondar en la caracterización de los filones y minas de variscita y en una óptima utilización del paradigma de procedencia basado en características reconocibles a nivel mineralógico que puedan estar relacionadas con la particular paragénesis de cada afloramiento. Ello conducirá a una certera caracterización del origen de los productos recuperados en los ajuares funerarios de los sepulcros prehistóricos de Europa Occidental y a la determinación de las posibles rutas de circulación de materiales ‘exóticos’ acontecidas durante la Prehistoria Reciente. Como punto de partida compararemos los últimos datos obtenidos en la caracterización del Complejo Minero de Pico Centeno (ODRIOZOLA *et al.*, 2010c) y del afloramiento de variscita de Palazuelo de las Cuevas con las cuentas de collar aparecidas en los ajuares funerarios de La Pijotilla, Perdigões y Anta Grande do Zambujeiro.

2 – EL CONTEXTO ARQUEOLÓGICO DE LAS CUENTAS ANALIZADAS

Para este trabajo, se han analizado 277 cuentas y/o fragmentos de cuentas que componen el ajuar funerario de Anta Grande do Zambujeiro (Fig. 2) y 2 cuentas de São Pedro, y se han comparado con los datos existentes de las minas de Pico Centeno, La Pijotilla y Perdigões (ODRIOZOLA *et al.*, 2010c), así como con nuevos datos procedentes de 48 muestras de variscita geológica de Palazuelo de las Cuevas.

2.1 – Anta Grande do Zambujeiro

El Anta Grande do Zambujeiro se localiza en pleno Alentejo Central, *c.* 12 km al sudeste de la ciudad de Évora en las inmediaciones de la aldea de Valverde, presentando las siguientes coordenadas 38° 32' 15"; 8° 0' 47".

Anta Grande do Zambujeiro es sin lugar a dudas el monumento megalítico más grande Portugal y uno de los más grandes de la Península Ibérica.

La sepultura de Anta Grande do Zambujeiro es, a nivel formal, muy similar a las más típicas del Alentejo, constituida por una cámara poligonal compuesta por siete ortostatos (5,7m × 5,5m) y cubierta por una gran losa. Su corredor es largo (8,8m × 2,8m), relativamente bajo, con pilares de apoyo que soportan el peso del ortostato de cubrición que subdividen el corredor en dos en el acceso a la cámara (SOARES & SILVA, 2010). El acceso al monumento estaría precedido de un atrio, junto al que se erigía una enorme estela de granito. Todo el conjunto estaba unificado en un enorme túmulo de *c.* 50 m de diámetro y 9 m de altura.

Anta Grande do Zambujeiro fue descubierta y excavada intensamente entre 1964-1968 por Henrique Leonor Pina y a día de hoy no existe publicación alguna referente al hallazgo y su excavación. Durante las campañas realizadas por Pina, el megalito fue vaciado casi por completo y se dejó al descubierto su estructura.

Anta Grande do Zambujeiro fue sometida a una segunda fase de intervenciones en 1985 y 1987 por el MAEDS, cuyos resultados han sido publicados recientemente (SOARES & SILVA, 2010). Durante esta fase se realizaron una serie de pequeños sondeos en el interior de la cámara, el corredor y en el área adyacente a la gran estela en el atrio del monumento.

La última fase de intervenciones sobre Anta Grande do Zambujeiro se llevó a cabo a principio los años 1990 por parte de Rui Parreira con la intención de comprender la estructura constructiva y realizar un estudio para su salvaguarda (SANTOS, 2009).

La ausencia de estudios detallados de la estratigrafía del monumento imposibilita el análisis pormenorizado de los conjuntos y de la organización estratigráfica del ajuar. Disponemos tan sólo de algunos breves apuntes acerca del posicionamiento relativo de los materiales más destacados.

Dichos ajuar se encuentra depositado en el Museo de Évora, que nos ha brindado la posibilidad de estudiar este conjunto de cuentas de collar gracias a la bondad y amabilidad de su conservador, el Dr. Antonio Alegria, a quién desde este momento agradecemos su disposición y ayuda.

El sepulcro parece haber tenido un primer momento de utilización, *a priori* a finales del IV milenio ane, el cual quedó sellado por la ruptura hacia el interior de la cámara del ortostato C2. En este estrato, según las descripciones de Henrique Leonor Pina a Vera Leisner (KALB, 1987; SOARES & SILVA, 2010), los materiales documentados serían microlitos, industria lítica pulimentada y cuentas de collar verdes, destacando la ausencia de cerámicas (SANTOS, 2009). A día de hoy, resulta imposible saber si las cuentas de collar verde proceden exclusivamente de este nivel o si por el contrario aparecen en diversos niveles.

Sobre el ortostato quebrado y caído se desarrolló una larga secuencia de ocupación correspondiente al III milenio ane y caracterizada por la presencia de pequeños recipientes cerámicos decorados con oculados, puntas de flecha, placas de pizarra, etc. En los niveles superiores de la cámara se detectó un relleno de la Edad del Bronce (PARREIRA, 1996; SANTOS, 2009).

La cronología tardía dentro del III milenio ane, indicada por la presencia de láminas de oro, aparentemente campaniformes, ha sido confirmada recientemente por la obtención de una fecha de radiocarbono publicada, procedente de una fosa en el exterior del monumento (SOARES & SILVA, 2010).

2.2 – São Pedro

El poblado de São Pedro se localiza en un cerro destacado sobre su entorno junto a la localidad de Redondo, Évora. Uno de nosotros (R.M.) desarrolló en este lugar una extensa intervención arqueológica que supuso la excavación integral de un área de unos 2000 m² (MATALOTO, 2010; MATALOTO *et al.*, 2007; MATALOTO *et al.*, 2009). Estos trabajos permitieron determinar que el cerro fue ocupado entre fines del IV milenio ane y la mayor parte del III milenio ane, a través de una compleja secuencia ocupacional jalonada por la construcción y derrumbe de varios conjuntos estructurales. Han sido identificados cinco momentos de ocupación marcados por la presencia o ausencia de grandes estructuras perimetrales de fortificación.

A un primer momento, aparentemente abierto y caracterizado por estructuras de materiales perecederos que ha sido fechado a fines del IV milenio ane (Fase I), le sucede una gran fase constructiva en la que se incluye una primera muralla de planta poligonal con espesos torreones hacia el exterior, probablemente correspondiente al primer cuarto del III milenio ane (Fase II). En esta segunda fase, además, se han documentado en el área central dos grandes estructuras de tipo torre. Parece seguirla una nueva fase de ocupación abierta desarrollada tras el abandono y desmantelamiento de gran parte de las estructuras anteriores (Fase III).

Una vez más, tras esta última en la que no fueron registradas estructuras perimetrales, aparece un nuevo momento de ocupación caracterizado por una pequeña muralla de planta circular con torreones semicirculares hacia el exterior, edificada durante el segundo cuarto del III milenio ane (Fase IV). Era menos potente que la Fase II y encerraba un área bastante más reducida. En su interior aparecen, de igual modo, dos grandes torres circulares, las cuales ocupaban gran parte del espacio fortificado. El poblado, según los abundantes vestigios de cabañas, se extendió principalmente hacia el exterior de esta muralla.

Tras el abandono de la fortificación se da una nueva fase de ocupación abierta ya en época campaniforme (Fase V), caracterizada por la presencia de un conjunto de cabañas levantadas sobre zócalo de piedra.

Las dos pequeñas cuentas de piedra verde recuperadas en São Pedro proceden, desgraciadamente, de los niveles superficiales revueltos, por lo que nos resulta imposible asociarlas a cualquiera de las fases de ocupación.

2.3 – La Pijotilla

La Pijotilla es un recinto de fosos que cuenta con 3 fosos concéntricos, un foso de cierre perimetral de hasta 1 km de radio (HURTADO, 1986) y dos fosos concéntricos más al interior. Entre el segundo y tercer foso, se localiza la zona de necrópolis y las tumbas T1 y T3, construidas muy cercanas y compartiendo un corredor de acceso, generando una planta en forma de V. Estas tumbas están excavadas en el sustrato calizo, teniendo un corredor dividido en tramos y cámara circular subterránea con cubierta definida por una pequeña cúpula de mampostería, alcanzando 16,50 m la T1 y 11 m la T3. En el interior de la T3 se identificaron 300 individuos con ajuar individualizado distribuidos en varias unidades estratigráficas formadas por el uso continuo de la tumba, contándose con dos dataciones radiocarbónicas, que sitúan la estructura en la primera mitad III milenio a.n.e (HURTADO *et al.* 2000). Así la UE 18 de la base de la tumba arrojó una datación de 2890-2618 cal BC 2σ (ODRIOZOLA *et al.*, 2008). La datación radiocarbónica de una unidad superior, la UE 15 proporcionó una cronología de 2872-2571 cal BC 2σ (HURTADO, 1991). Del mismo modo se ha datado por termoluminiscencia el vaso 15 de la UE 16, que ha proporcionado una fecha de 2716 ± 96 BC (ODRIOZOLA *et al.*, 2008).

Los ajuares funerarios de la T3 son muy variados, estando compuestos por recipientes cerámicos de diversas morfologías, betilos de caliza, ídolos de distinta tipología y materia prima (antropomorfos en cerámica, sobre hueso largo, sobre falanges), un cuchillo de cobre, vasos de hueso decorados, puntas de flecha, láminas de sílex, punzones de hueso, hachas pulimentadas, escoplos, una alabarda de caliza, ‘bastones de mando’, laminillas de cristal de roca, espátulas de pizarra, conchas marinas, restos de animales y cuentas de collar. Con respecto a los elementos de adorno se localizaron hasta 700 cuentas, elaboradas en caliza, pizarra, conchas marinas y 3 de piedras verdes, predominando en número las pequeñas discoidales de caliza (HURTADO *et al.*, 2000).

2.4 – Povoado dos Perdígões

En el complejo arqueológico de Perdígões, un recinto de fosos de 16 hectáreas, se localiza una necrópolis compuesta por varios sepulcros delimitada en el extremo Este del sitio (LAGO *et al.* 1998). Las cuentas analizadas proceden de las Tumbas 1 y 2.

La Tumba 1 se define como una estructura semisubterránea excavada en la roca compuesto por tres elementos diferenciados: atrio, corredor y cámara circular de 3,5 m de diámetro, compuesto por lajas de pizarra de revestimiento de las paredes. La Tumba 2 presenta similitudes formales y constructivas, presentando un gran atrio elipsoidal y cámara circular de 3 m de diámetro. En los atrios se recuperaron materiales (vasos de caliza, puntas de flecha, vasos cerámicos pequeños, alabardas, etc.) que formaban ofrendas estructuradas. En las cámaras se han documentado abundantes restos óseos de individuos acompañados de sus ajuares, como consecuencia de un uso intensivo de este espacio funerario con recurrentes deposiciones humanas secundarias. Entre los objetos destacan recipientes cerámicos, vasos de caliza, alabardas y cuchillos de sílex, puntas de flecha, artefactos de hueso (alfileres, pulseras, ídolos falanges, “báculo”), elementos de marfil, ídolos placa, figuras zoomórficas y cuentas de collar de piedras verdes (VALERA *et al.*, 2002). Entre las dos tumbas se han registrado en torno a 3000 cuentas de collar, siendo la mayoría elaboradas en piedras verdes.

2.5 – Las minas de variscita de Pico Centeno (Encinasola, Huelva)

Pico Centeno se localiza en el término municipal de Encinasola, al Noroeste de la provincia de Huelva, en el margen derecho del río Murtigas, quedando enmarcado por este curso de agua al Sur y el arroyo del Cadaval

al Norte (Fig. 3). En este lugar y su entorno próximo se encuentran diversas mineralizaciones de aluminofosfatos asociadas a materiales silíceos silúricos del Sinforme de Terena, correspondientes a la Unidad de Sierra de la Lapa, Dominio Barranco-Hinojales de la Zona de Ossa-Morena (IGME 1974, IGTE 1994), prolongándose hacia Portugal, dentro del término de Barrancos.

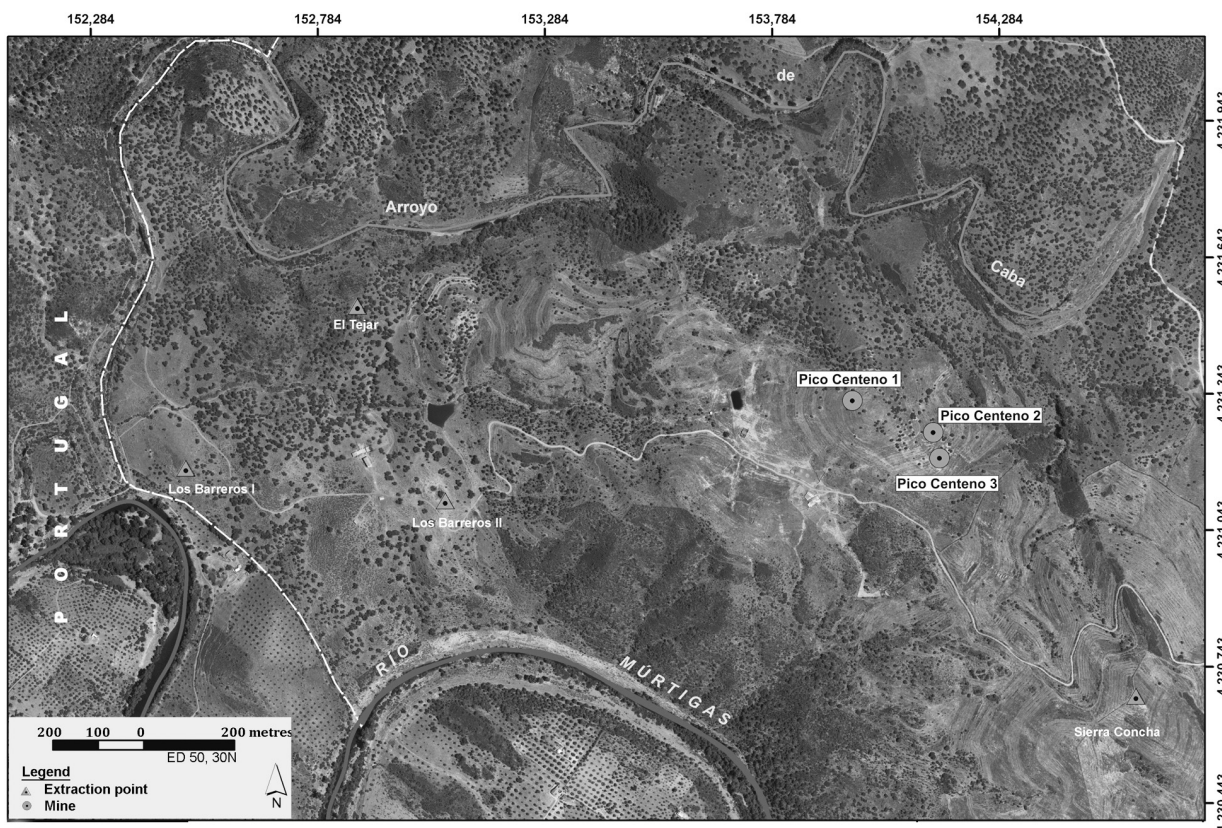


Fig. 3 – Ortografía con la ubicación de las minas de Pico Centeno (adaptado de Odriozola et al., 2010c).

El complejo minero de Pico Centeno se caracteriza por tener dos tipos de explotación: fuentes de aprovisionamiento y minas, en torno a los que se presentan útiles y residuos derivados de la extracción y manufactura de variscita.

En el área de estudio las fuentes de aprovisionamiento se corresponden con los sitios de Sierra Concha, El Tejar y Los Barreros I-II. En estos lugares se han explotado mineralizaciones filonianas superficiales de variscita sin emplear tecnología extractiva masiva, presentándose restos materiales característicos: mazos, martillos, residuos de extracción y desechos de talla de nódulos de variscita.

Las minas se localizan en el cerro de Pico Centeno, donde se presentan tres trincheras en una orientación Noroeste-Sureste, a las que se asocian las escombreras donde se concentran los residuos derivados de la explotación y las áreas de actividad de manufactura de la variscita, siendo abundantes los útiles mineros de extracción (mazos, picos, martillos) y herramientas de primera transformación (pequeños martillos y percutores). La mina 1 se emplaza en el lateral Oeste de la cima. Las minas 2 y 3 se localizan en la ladera Sureste, donde se concentran las mineralizaciones filonianas de variscita más abundantes y de mayor tamaño, con nódulos que superan incluso a 5 cm, de textura masiva, micro-criptocristalina, color verde intenso, siendo las mineralizaciones óptimas para la producción de elementos de adorno.

La mina 1, localizada en el extremo oeste de la cima, se compone de dos trincheras que concluyen en un frente de extracción, formando una oquedad en el terreno de 10 por 6 m y hasta 1,75 m de profundidad. La mina 2 es una gran trinchera a cielo abierto que mide en su eje longitudinal 18,50 m, una anchura máxima de 8,50 m, y una profundidad conservada entre 2,50 y 3,50 m. La mina 3, es la trinchera de mayor tamaño, midiendo 18 m de longitud, 8 m de anchura máxima y hasta 4 m de profundidad en el frente de extracción.

Las minas de Pico Centeno presentan unas morfologías características de la tecnología extractiva de trinchera a cielo abierto, con tres elementos recurrentes: área de acceso, zona central de tránsito y frente de extracción, de manera similar a otras minas de Europa Occidental (CRADDOCK, 1995).

En la zona de acceso a las minas se documentan rampas y escalonamientos talladas en la pizarra para facilitar la evacuación de los residuos a las escombreras, situadas en los espacios inmediatos a las minas. La zona central, espacio derivado de los continuos procesos de explotación reiterados de las mineralizaciones filonianas de variscita, habilita el tránsito al frente de extracción. En las tres minas, los frentes presentan pequeñas cavidades en la dirección de los filones de variscita y numerosas huellas tecnológicas sobre las rocas encajantes provocadas por los impactos de los mazos y martillos de piedra, que presentan improntas de haber estado enmangados: pequeñas escotaduras laterales y surcos poco definidos y no muy profundos.

En las escombreras y áreas externas próximas se presentan abundantes instrumentos mineros (picos, mazos, martillos, cinceles y cuñas), útiles empleados en la primera transformación (percutores y 'molinos') y residuos de producción (núcleos, tabletas, preformatos de cuentas y desechos de talla de diversos tamaños, a modo de 'lascas'.

2.6 – *El afloramiento de Palazuelo de las Cuevas*

El afloramiento silúrico de variscita de Palazuelo de las Cuevas se localiza a lo largo de los municipios de Mahide y San Vicente de la Cabeza, en la comarca zamorana de Aliste. Tal y cómo describen Moro y sus colegas (1988, 1995), estos depósitos de aluminofostatos (Fe-Ca) están asociados a las liditas silúricas de dicha comarca. Palazuelo de las Cuevas forma parte de la mega estructura hercínica conocida como el sinforme de Alcañices. Fue descubierto hace cuatro décadas en las comarcas zamoranas de Aliste y Tierra de Alba. Consiste en diversos afloramientos localizados en los relieves pizarrosos junto a los que fluye el río Aliste, entre los cuales el más conocido, por su abundancia, es el de Las Cercas en Palazuelo de las Cuevas (ARRIBAS *et al.*, 1971). Ya desde estos momentos se hace constancia de las evidencias de actividades mineras antiguas, de época incierta, aunque trabajos posteriores permitieron documentar a poca distancia de Las Cercas un taller de variscita de época romana (SANZ MÍNGUEZ *et al.*, 1990). Recientemente, uno de los frutos de una serie de prospecciones intensivas realizadas en este entorno ha sido la recolección de abundantes muestras de mineral bruto de variscita, parte de las cuales han podido ser ya analizadas.

3 – METODOLOGÍA Y MATERIALES ANALIZADOS

Las muestras de variscita tomadas durante las prospecciones y excavaciones en Pico Centeno (38) y Palazuelo de las Cuevas (48) junto con las cuentas de collar de Anta Grande do Zambujeiro (277), São Pedro (2), Perdigões (20) y La Pijotilla (3) fueron analizadas por procedimientos no destructivos con una microsonda de XRF EDAX Eagle III en los casos en que las cuentas pudieron ser trasladadas al laboratorio, con una XRF portátil TRACER III-SD Turbo con bomba de vacío y detector SDD BRUKER en el caso en que fue imposible trasladar las cuentas al laboratorio y con un difractómetro PANalytical X'Pert Pro.

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

Difracción de rayos X: los diagramas se obtuvieron usando un difractómetro PANalytical X'Pert Pro equipado con un goniómetro theta-theta, un espejo parabólico de haz incidente y un detector PIXcell de estado sólido 2D. Las condiciones de medida utilizadas fueron: radiación $Cu K\alpha$ (1.5406 Å) operado a 45 kV y 40 mA, paso de $0.0334^\circ 2\theta$ y rango de medida entre 3° y 80° de 2θ con un tiempo de adquisición de 500s por paso a temperatura ambiente ($25^\circ C$).

Microsonda de Fluorescencia de rayos X: los datos composicionales se obtuvieron tras enfocar directamente sobre la muestra un área de $40\mu m$ con un microscopio óptico. El área seleccionada se analiza utilizando la radiación $K\alpha$ producida por un tubo de Rh operado a 40 kV. La cuantificación se ha realizado utilizando el método 'standard-less' del equipo.

Fluorescencia de rayos X portátil: los datos composicionales se han obtenido tras colocar las muestras directamente en el equipo. El equipo monta un detector SDDX-Flash que unido a la bomba de vacío que incorpora hace que el equipo sea especialmente sensible a los elementos ligeros. Un área de $2 mm^2$ ha sido analizada utilizando la radiación $K\alpha$ producida por un tubo de Rh operado a 15 kV y $55 \mu Amp$. La cuantificación ha sido realizada mediante la comparación de intensidades con estándares secundarios realizados ex profeso para esta experimentación con estándares certificados teniendo en cuenta las interacciones elemento-elemento.

Se han analizado con la μXRF EDAX EAGLE III un total de 86 muestras geológicas, cada muestra ha sido dividida en 5 alícuotas. A cada alícuota se le han realizado un total de 5 medidas, de tal forma que los datos aquí expuestos son la media de 5 análisis por cada alícuota. Este exhaustivo análisis tiene como objetivo medir la variabilidad natural de Pico Centeno y de Palazuelo de las Cuevas. Las cuentas de Perdigões, La Pijotilla y São Pedro han sido igualmente analizadas en este equipo y su composición química se expresa como la media de 5 medidas.

Por su parte las cuentas de collar del Anta Grande do Zambujeiro se han analizado con el TRACER III-SD de BRUKER y su composición química se expresa como la media de 5 medidas.

Se han analizado también un total de 177 cuentas procedentes de 3 estructuras funerarias anteriormente descritas y del poblado de São Pedro. Las cuentas de los *tholoi* de Perdigões han sido sometidas a un muestreo aleatorio, donde el único criterio de selección fue cubrir todas las tipologías de cuentas apreciadas de entre las más de 3000 cuentas recuperadas. Por su parte en La Pijotilla se han analizado las 3 únicas cuentas, de las más de 700 recuperadas en la tumba 3, que eran de color verde. Con respecto a las cuentas del Anta Grande do Zambujeiro se han analizado aleatoriamente 150 cuentas de las 277 que componen el ajuar funerario.

4 – RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS

Según el postulado de la procedencia: ‘[...] *differences in chemical composition between different natural sources exceed, in some way, the differences observed within a given source*’ (CALAS *et al.*, 2005). Por lo que la variabilidad natural de las fuentes juega un papel importantísimo en el análisis de la procedencia de las cuentas de collar. Si atendemos a la hipótesis tradicional, el éxito a la hora de discriminar entre fuentes se debe a la característica composición elemental en elementos traza (esencialmente Cr y V), que según la mayoría de los autores son la auténtica huella dactilar de cada fuente. La relación entre las fuentes y las cuentas de collar se establece a través de la comparación de los valores composicionales de los elementos traza de las cuentas y las fuentes, bien a través de gráficas bivariantes (WEIGAND *et al.*, 1977) o de estadística multivariante (BLASCO *et al.*, 1990-1991, 1992, 1995; DOMINGUEZ BELLA, 2004; EDO *et al.*, 1990, 1998; FERNÁNDEZ TURIEL *et al.*, 1990, 1995; VILLALBA, 2002).

Recientes análisis llevados a cabo sobre variscitas procedentes del complejo minero de Pico Centeno muestran que existe una considerable variación en la concentración en elementos minoritarios y traza como el Cr y V –utilizados tradicionalmente como discriminadores del origen del mineral. Los coeficientes de variación ($CV = \frac{SD}{\bar{x}}$) en Pico Centeno son tan elevados como el del Cr con 86% (ver Tabla 1). Por lo que se venía argumentando que no era posible utilizar los valores de los elementos traza y minoritarios como discriminadores efectivos entre fuentes (HERBAULT & QUERRÉ, 2004; QUERRÉ *et al.*, 2007, 2008). Tras los análisis efectuados con los materiales procedentes del afloramiento de Palazuelo de las Cuevas hemos podido comprobar cómo la variabilidad natural de estos elementos es tan elevada como el Cr con 272%. Ello hace que toda propuesta de origen basada en estos elementos deba ser tomada con extrema precaución, ya que como es posible observar (Fig. 4) los valores de los elementos minoritarios y traza se encuentran solapados, siendo la variabilidad entre fuentes menor que la existente en las fuentes, provocando de esta manera que un análisis de la procedencia basado en la comparación gráfica de los valores de estos elementos para productos y fuentes sea extremadamente delicada dado que determinados valores de un producto podría corresponderse con los valores de varias fuentes.

Tabla 1 – Sumario de la media, desviación estándar y coeficientes de variación para los elementos mayoritarios y sustituciones metálicas de las fuentes de variscita europeas.

ID	Al ₂ O ₃			P ₂ O ₅			Fe ₂ O ₃			V			Cr			N
	\bar{x}	SD	CV	\bar{x}	SD	CV	\bar{x}	SD	CV	\bar{x}	SD	CV	\bar{x}	SD	CV	
Palazuelo	33,91	2,47	0,07	58,25	2,65	0,04	2,04	2,02	1,01	0,17	0,08	0,50	0,45	0,16	2,72	48
PCM	28,40	2,06	0,02	67,47	2,95	0,04	3,69	4,21	1,14	0,27	0,10	0,37	0,22	0,19	0,86	36
Palazuelo*	34,92	3,20	0,07	45,89	2,45	0,07	0,85	0,86	1,01	0,33	0,34	1,02	0,18	0,20	1,09	54
Bostal**	39,90	0,37	0,01	58,29	0,21	0,00	1,02	0,48	0,47	0,24	0,01	0,04	0,08	0,01	0,13	?
S. Vicente**	39,40	0,70	0,02	57,77	0,46	0,01	0,86	0,35	0,41	0,13	0,02	0,15	0,22	0,01	0,05	?
Palazuelo**	39,33	0,37	0,01	58,01	0,35	0,01	0,76	0,53	0,70	0,16	0,02	0,13	0,36	0,07	0,19	?
Tintorer**	27,94	8,33	0,30	36,28	17,2	0,47	1,70	0,47	0,28	0,03	0,02	0,67	0,04	0,02	0,50	?
Pannacèe**	39,90	0,54	0,01	58,46	0,35	0,01	0,19	0,02	0,11	0,28	0,02	0,07	0,13	0,01	0,08	?

*Moro *et al.* (1995). Palazuelo de las Cuevas medido mediante ICP-OES.

**Querre *et al.* (2008). Datos obtenidos mediante PIXE.

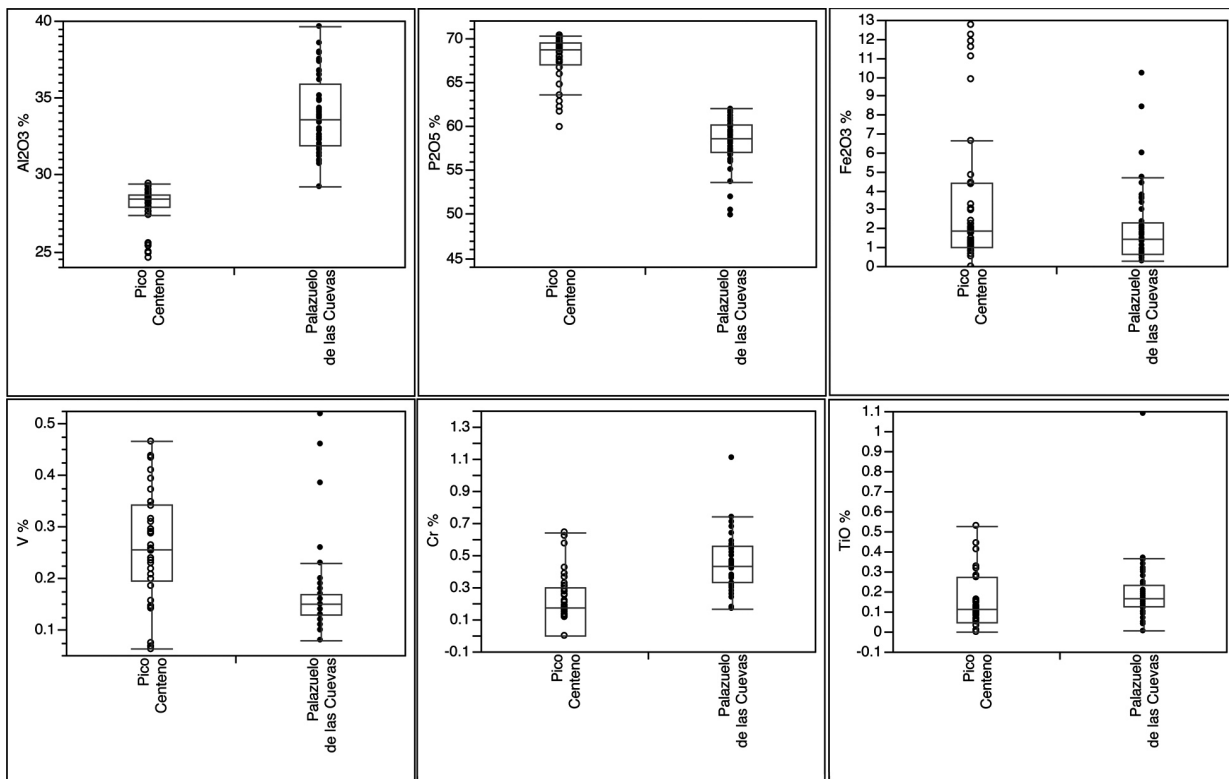


Fig. 4 – Gráficas de caja de los elementos minoritarios y traza de los afloramientos.

El muestreo al que han sido sometidos el complejo minero de Pico Centeno y Palazuelo de las Cuevas ha sido suficientemente exhaustivo ($N = 86$) como para aseverar que la variabilidad natural de los elementos minoritarios y traza en cada afloramiento es mayor que las variaciones que se pueden detectar entre afloramientos siendo imposible discriminar entre los afloramientos en base a los elementos tradicionalmente discriminadores tal y como se viene apuntando recientemente (ODRIOZOLA *et al.*, 2010c).

Este fenómeno no se produce si atendemos a los elementos mayoritarios, donde los CV de Pico Centeno, $P_2O_5 = 4\%$ y $Al_2O_3 = 2\%$, y Palazuelo de las Cuevas, $P_2O_5 = 4\%$ y $Al_2O_3 = 7\%$, siendo la variabilidad de las fuentes menor que entre las fuentes y cumpliéndose por ende el postulado de la procedencia (ODRIOZOLA *et al.*, 2010c).

La fórmula ideal de la variscita es $[AlPO_4 \cdot 2H_2O]$ lo que significa que el cociente atómico P/Al debe ser igual a 1, aunque las sustituciones de Al por otros iones trivalentes de transición (Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , ...) pueden hacer incrementar ligeramente este cociente. En la mayoría de los estudios sobre variscita se cumple que el cociente atómico P/Al es 1, pero no en nuestro caso donde éste es superior a 1, con valores alrededor de 1,7 para Pico Centeno y 1,2 para Palazuelo de las Cuevas. A pesar de estos cociente tan elevado los datos de XRD confirman inequívocamente que estamos tratando con variscita ortorrómbicas criptocristalinas (Fig. 5).

La explicación a esta anomalía en el cociente atómico deriva, según publicaciones recientes (WEIGAND *et al.*, 1977), de la presencia de aniones hidrogenofosfato en los minerales del grupo de la variscita. La presencia de hidrogenofosfato en la variscita tendría como resultado cocientes atómicos P/Al superiores a 1, dependiendo del valor exacto del cociente en la proporción de las diferentes especies de hidrogenofosfatos presentes en el mineral.

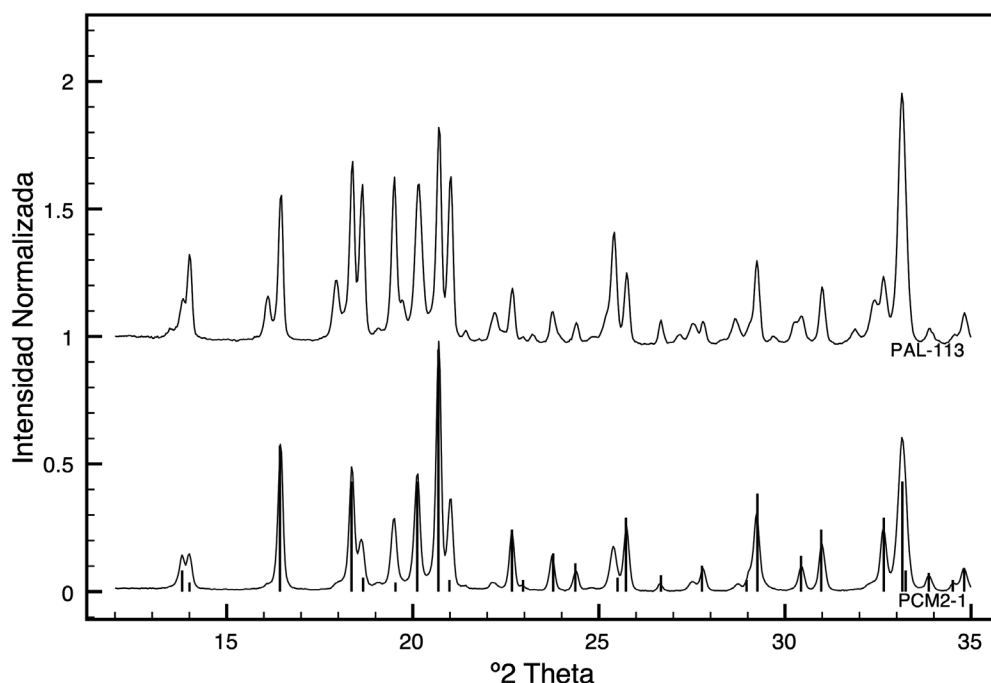


Fig. 5 – Difractogramas de rayos X de las muestras PAL-113 de Palazuelo de las Cuevas y de PCM2-1 de la mina 2 de Pico Centeno comparadas con la ficha PDF4 ICDD 25-18 para la variscita.

El problema del cociente atómico P/Al podría deberse a la particular génesis de los depósitos de variscita, que está indudablemente asociada al pH y la naturaleza de la roca encajante, por lo que como éstas modifican las concentraciones de PO_4^{3-} , H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} durante la génesis del mineral, el cociente atómico P/Al podría ser un indicativo de la procedencia ya que una mezcla de especies de fosfato e hidrogenofosfato sería la responsable de los cocientes P/Al reportados (ODRIOZOLA *et al.*, 2010c).

Si asumimos la hipótesis de que las variaciones en el ratio P/Al se deben a la paragénesis del mineral y que por tanto, este parámetro es capaz de discriminar entre fuentes (ODRIOZOLA *et al.*, 2010c) y dado que su variabilidad natural en la fuente es menor que la variabilidad entre fuentes (Fig. 4). La coincidencia entre el ratio P/Al del producto y fuente será un indicador fiable del origen del producto. En este sentido si observamos la Fig. 6 podremos comprobar cómo la relación P/Al de las cuentas de collar de Anta Grande y São Pedro coinciden con los valores de Palazuelo de las Cuevas, mientras que los valores de Perdigões y La Pijotilla coinciden con los de Pico Centeno. En la tabla 2 podemos observar igualmente como los valores de las fuentes se encuentran bien definidos y distantes y como los valores de las cuentas de Perdigões y del Anta Grande do Zambujeiro coinciden con los valores de Pico Centeno y Palazuelo de las Cuevas al 99% de probabilidad respectivamente.

Tabla 2 – Distribución de los valores medidos para el cociente P/Al % atómico.

	Pico Centeno	Palazuelo de las Cuevas	Perdigões	Anta Grande Zambujeiro
Media P/Al % atómico	1.74	1.24	1.77	1.21
Desviación estándar	0.04	0.07	0.03	0.13
95% superior media	1.75	1.26	1.79	1.23
95% inferior media	1.72	1.22	1.75	1.19
N	38	48	16	150

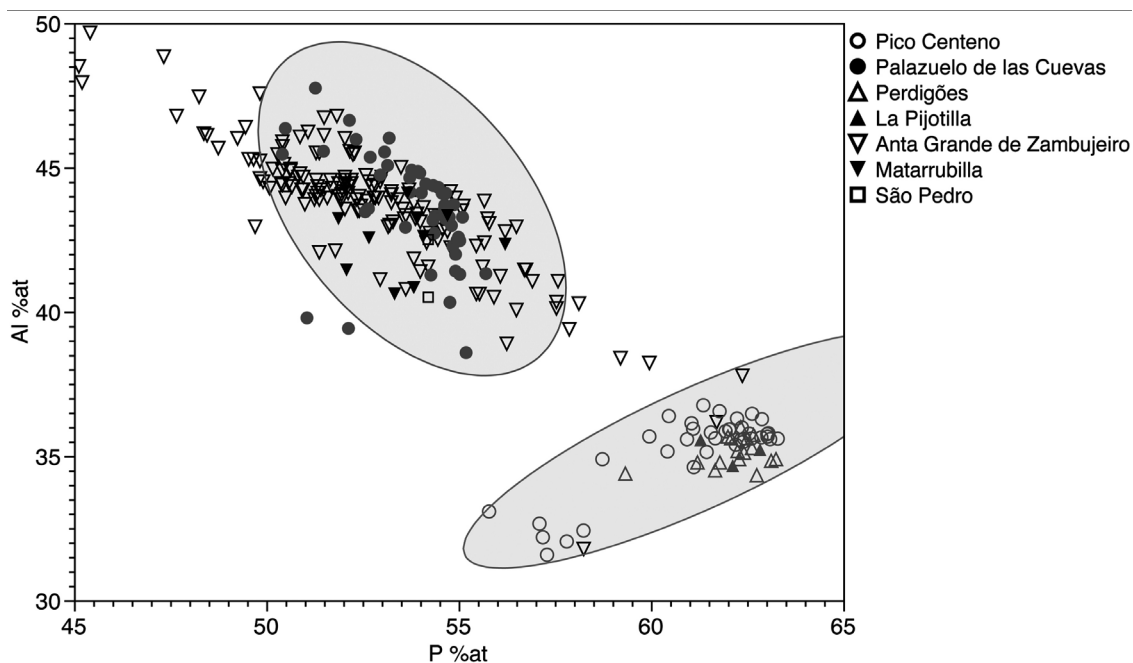


Fig. 6 – Gráfica bivariante P vs Al % atómico donde se puede apreciar la dispersión de puntos para estas dos variables de las muestras de los afloramientos de Palazuelo de las Cuevas y Pico Centeno con sus correspondientes elipses de confianza al 99% y los valores de las muestras analizadas de los yacimientos de Anta Grande do Zambujeiro.

Existen, sin embargo, valores de Anta Grande do Zambujeiro que no presentan una coincidencia con los valores de Palazuelo de las Cuevas. Algunos de los cuales se corresponden con Pico Centeno y los restantes desconocemos su origen a día de hoy.

5 – CONCLUSIONES

La existencia de productos manufacturados cuya signatura geológica coincide con la de Palazuelo de las Cuevas podría ser considerado una evidencia indirecta de su explotación en época prehistórica. En este sentido, si atendemos a estas evidencias, Pico Centeno y Palazuelo de las Cuevas se constituyen en la segunda y tercera explotación minera de variscita constatada en la Península Ibérica. Su producción debió, por tanto, integrarse junto a otros ‘productos exóticos’, ‘rocas raras’ y ‘objetos de prestigio’ en circuitos de circulación regional o suprarregional a nivel peninsular. En este sentido, mediante los análisis de las cuentas de collar de los sitios de La Pijotilla, Perdigões, São Pedro y Anta Grande do Zambujeiro se ha comprobado la presencia de cuentas de variscita procedentes de Pico Centeno (ODRIOZOLA *et al.*, 2010c) y Palazuelo de las Cuevas. Resulta paradigmático que siendo la distancia entre Perdigões y Anta Grande do Zambujeiro de *c.*40 km, las cuentas procedan para cada yacimiento de una fuente diferente. Mientras que Perdigões se encuentra a *c.*60 km en línea recta al Noreste de las minas de Pico Centeno, Anta Grande se encuentra a *c.* 540 km del afloramiento de Palazuelo de las Cuevas. No obstante la relación entre el centro de Portugal y el occidente de la Meseta Norte podía ya adivinarse debido a la minoritaria aunque constatada presencia, en yacimientos calcólicos de las provincias de Salamanca y Zamora, de artefactos de aire meridional, tales como vasos de caliza o ídolos placa, entre otros (VILLALOBOS, e.p.). En este sentido, son varios los autores que coinciden en afirmar

que existe una penetración de materiales o ‘ideas’ desde el sudeste francés hacia el estuario del Tajo en época precampaniforme y campaniforme (HURTADO & AMORES, 1982, 1985; ALDAY RUIZ, 2001) atestiguado por la presencia de cerámicas de Pastillas repujadas y campaniforme CZM. En este sentido, para la circulación de variscita el modelo *down-the-line* tan sólo funcionaría si ambos yacimientos presentan cronologías diferentes y si los afloramientos no presentan fases de explotación coetáneas.

Esta diferencia en la estrategia de aprovisionamiento de materia prima apreciada entre Anta Grande do Zambujeiro y Perdígões podría deberse a una más que probable diferencia cronológica, ya que sería factible asumir que las cuentas del Anta Grande do Zambujeiro fueran del IV milenio ane, mientras que las de Perdígões del III milenio ane. Un hecho que vendría a corroborar esta diferencia cronológica, es la más que notable diferencia morfológica existente entre las cuentas de ambos sitios. De tal forma que las del Anta Grande do Zambujeiro pesan más de 20 g de media, mientras que las de Perdígões unos escasos 2 g de media.

En este sentido se podría proponer como hipótesis de trabajo que Palazuelo de las Cuevas inicie su funcionamiento en el IV milenio ane y Pico Centeno en el III milenio ane.

Paradójico resulta el hecho de que las cuentas de collar procedentes de los dólmenes del Andévalo oriental (Odriozola et al., 2010c, Odriozola et al., 2010b), a pesar de su relativa cercanía a las minas de Pico Centeno, no son de variscita. Así, se ha determinado que las 24 cuentas analizadas son de otras materias primas: moscovita (13), talco (9) y clorita (2), de las que no se conocen con exactitud sus áreas fuente y/o sitios productores.

La presencia de cuentas de collar de variscita en varios megalitos de la provincia de Cádiz, procedentes probablemente de las minas de Pico Centeno, distantes *c.* 200 km, caso del dolmen de Alberite (DOMÍNGUEZ BELLA & MORATA, 1995; DOMÍNGUEZ BELLA, 1996) y necrópolis de Monte Bajo (LAZARICH, 2007), añade más elementos de discusión y debate para definir la formas en que se concretaron en el III milenio ane los circuitos de circulación de la variscita. En esta dirección, la identificación de cuentas de collar de variscita en otras áreas del Suroeste en un radio entre 150-250 km, que podrían proceder del área fuente del complejo minero de Pico Centeno, supone en todo caso la no existencia de un modelo de distribución del tipo *down-the-line* (RENFREW, 1977). Por tanto, los sistemas de circulación e intercambio de estos productos exóticos, junto a otros de distribución regional y suprarregional, debieron regirse por parámetros relacionados con las estrategias políticas establecidas en los distintos territorios del Suroeste peninsular, y que a tenor de los escasos datos que tenemos actualmente sobre los elementos de adorno no podemos establecer una interpretación verosímil.

A modo de conclusión final, tanto los análisis de las cuentas de collar realizados en ámbitos territoriales diferenciados, con diversas arquitecturas megalíticas, como las explotaciones de las minas de variscita de Pico Centeno, parecen mostrar la existencia de una extensa y compleja red de circulación de elementos de adornos de diferentes materias primas (variscita, moscovita, talco y clorita, etc.) en el Suroeste peninsular en el III milenio ane.

AGRADECIMIENTOS

Queremos reiterar nuestro más sincero agradecimiento al Museo de Évora y su conservador, el Dr. Antonio Alegria, por facilitarnos el acceso a la colección de Anta Grande do Zambujeiro y por abrir las puertas del Museo y sus colecciones a los investigadores.

Los autores desean igualmente agradecer la financiación para desarrollar esta investigación al MICIN [HAR2009-14360-C03-03] y a la Consejería de Culturade la Junta de Castilla y León. Rodrigo Villalobos García desea agradecer a la Universidad de Valladolid la beca Predoctoral con la que participa en estas investigaciones.

REFERENCIAS

- ALDAY RUIZ, A. (2001) – Vías de intercambio y promoción del campaniforme marítimo y mixto sobre el interior peninsular. *Cuadernos de Arqueología Universidad de Navarra* 9, p. 111-174.
- ALONSO, M.; EDO, M.; GORDO, L. & VILLALBA, M. J. (1978). Explotación minera neolítica en Can Tintoré. *Pirenae* 13-14, p. 7-14.
- ARRIBAS, A.; GALÁN, E.; MARTÍN-POZAS, J. M.; NICOLAU, J. & SALVADOR, P. (1971) – Estudio mineralógico de la variscita de Palazuelo de las Cuevas, Zamora (España). *Studia Geologica* 2, p. 115-132.
- BALAGNY, C. (1939) – Le mystère de la callais. *Société Archéologique de Nantes* 79, p. 173-216.
- BLASCO, A.; EDO, M.; FERNÁNDEZ TURIEL, J. L.; GIMENO, D.; PLANA, F. & VILLALBA, M. J. (1992) – Aplicación de técnicas geológicas al estudio de materiales arqueológicos: el ejemplo de las cuentas de variscita catalanas y el complejo minero Neolítico de Can Tintorer (Gavá, Barcelona). *Cuaternario y Geomorfología* 6, p. 71-80.
- BLASCO, A.; EDO, M. & VILLALBA, M. J. (1990-1991) – Les perles en callaïs du sud de la France proviennent-elles des mines de Can Tintorer? *Archéologie en Languedoc*, Congrès Hommage au Dr Jean Arnal. Colloque international (20.09.1990), p. 279-289.
- BLASCO, A.; EDO, M. & VILLALBA, M. J. (1995) – Intercambio de bienes de prestigio en catalunya durante el Neolítico. El desarrollo de la desigualdad social. *Rubricatum*, I Congreso del Neolítico a la Península Ibérica. Gavá-Bellaterra, p. 549-556.
- BOSCH, J.; ESTRADA, A. & NAOIN, M. J. (1996) – La minería neolítica en Gavá (Baix Llobregat). *Trabajos de Prehistoria* 53, 59-71.
- CALAS, G.; GALOISY, L. & KIRATISIN, A. (2005) – The origin of the green color of variscite. *American Mineralogist* 90, p. 984-990.
- CRADDOCK, P. T. (1995) – *Early metal mining and production*, Edinburgh, Edinburgh University Press.
- DAMOUR, A. (1865) – Sur la callaïs, nouveau phosphate d'alumine hydraté recueilli dans un tombeau celtique du Morbihan. *Comptes rendus hebdomadaires Acad. sciences Paris* LIX, p. 936-940.
- DOMÍNGUEZ BELLA, S. (2004) – Variscite, a prestige mineral in the Neolithic-Aeneolithic Europe. Raw material sources and possible distribution routes. *Slovak Geological Magazine* 10, p. 147-152.
- EDO, M.; BLASCO, A. & VILLALBA, M. J. (1990) – Approche de la carte de distribution de la variscite de can Tintorer, Gavà (Catalogne). *Cahiers du Quaternaire* 17, p. 287-298.
- EDO, M.; BLASCO, A.; VILLALBA, M. J.; GIMENO, D.; FERNÁNDEZ TURIEL, J. L. & PLANA, F. (1995) – La caracterización de la variscita del complejo minero de Can Tintorer, una experiencia aplicada al conocimiento del sistema de bienes de prestigio durante el neolítico. In: BERNABEU, J.; OROZCO KÖHLER, T. & TERRADAS, X. (Eds.), *Los recursos abióticos en la Prehistoria. Caracterización, aprovisionamiento e intercambio*. Universitat de Valencia.
- EDO, M.; FERNÁNDEZ TURIEL, J. L.; VILLALBA, M. J. & BLASCO, A. (1998) – La calaíta en el cuadrante NW de la Península Ibérica. In: BALBÍN BEHRMANN, R. D. & BUENO RAMÍREZ, P. (Eds.), *II Congreso Ibérico de Arqueología Peninsular, II: Neolítico, Calcolítico y Bronce*.
- FERNÁNDEZ TURIEL, J. L.; GIMENO, D.; CABAÑAS, M.; LÓPEZ SOLER, A.; EDO, M.; BLASCO, A. & VILLALBA, M. J. (1995) – Análisis de materiales arqueológicos mediante ablación por laser-ICP-MS. *Rubricatum* 1, p. 223-225.

- FERNÁNDEZ TURIEL, J. L.; GIMENO, D.; PLANA, F.; BLASCO, A.; EDO, M. & VILLALBA GORDO, J. (1990) – Estudio de las mineralizaciones fosfáticas del complejo minero neolítico de Can Tintorer (Gavá, Barcelona) y comparación con las cuentas procedentes de ajuares arqueológicos. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* 13, p. 86-87.
- HERBAULT, F. & QUERRÉ, G. (2004) – La parure néolithique en variscite dans le sud de l'Armorique. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 101, p. 497-520.
- HURTADO, V. (1986) – El Calcolítico en la Cuenca Media del Guadiana y la necrópolis de La Pijotilla. In: DE LA ARQUEOLOGÍA, A. A. (Ed.), *Actas de la Mesa Redonda sobre Megalitismo peninsular (Madrid, 1984)*. Madrid, p. 51-75.
- HURTADO, V. (1991) – Informe de las excavaciones de urgencia en “La Pijotilla”. Campaña de 1990. *Extremadura Arqueológica* II, p. 45-67.
- HURTADO, V. & AMORES, F. (1982) – Relaciones culturales entre el Sudeste francés y La Pijotilla (Badajoz) en el Calcolítico: las pastillas repujadas y el campaniforme cordado. *Habis* 13, p. 189-209.
- HURTADO, V. & AMORES, F. (1985) – Estudio de relaciones culturales a través de fósiles directores en la Pijotilla (Badajoz). *Actas de las II Jornadas de la Metodología y didáctica de la Historia*. Cáceres: Universidad de Extremadura.
- KALB, P. (1987) – Monumentos megalíticos entre Tejo e Douro. In: *El Megalitismo en la Península Iberica*. Madrid.
- LACROIX, A. (1893-1910) – *Minéralogie de la France*, Paris, Librairie Scientifique et Technique, A. Blanchard.
- LARSEN, E. S. (1942) – The mineralogy and paragenesis of the variscite nodules from Near Fairfield, Utah part 1. *American Mineralogist* 27, p. 281-300.
- LAZARICH, M. (2007) – *La necrópolis de Paraje de Monte Bajo (Alcalá de los Gazules, Cádiz)*. Cádiz: Universidad de Cádiz.
- LINARES CATELA, J. A. & ODRIÓZOLA, C. P. (2011) – Cuentas de collar de variscita y otras piedras verdes en tumbas megalíticas del Suroeste de la Península Ibérica. Cuestiones acerca de su producción, circulación y presencia en contextos funerarios. Exploring time an matter in prehistoric monuments: absolute chronology and rare rocks in european megalithics. *MENGA. Revista de prehistoria de Andalucía* 1, p. 334-369.
- MATALOTO, R. (2010) – O 3.º/4.º milénio a.C. no povoado de São Pedro (Redondo, Alentejo Central): fortificação e povoamento na planície centro alentejana. In: GONÇALVES, V. S. & SOUSA, A. C. (eds.) *Transformação e Mudança no Centro e Sul de Portugal: o 4.º e o 3.º milénios a.n.e.* Cascais: Câmara Municipal de Cascais.
- MATALOTO, R.; ESTRELA, S. & ALVES, S. (2007) – As fortificações calcolíticas de São Pedro (Redondo, Alentejo Central, Portugal). In: CERRILLO CUENCA, E. & VALADÉS SIERRA, J. (Eds.), *Los primeros campesinos de La Raya*. Cáceres: Museo de Cáceres.
- MATALOTO, R.; ESTRELA, S. & ALVES, S. (2009) – Die kupferzeitlichen Befestigungen von São Pedro (Redondo), Alentejo, Portugal. *Madrider Mitteilungen* 50, p. 3-39.
- MORO, M. C. (1988) – Las mineralizaciones de variscita de la provincia de Zamora. *Boletín Informativo de la Diputación de Zamora* 34, p. 33-36.
- MORO, M. C.; GIL-AGERO, M.; CEMBRANOS PÉREZ, M. L.; PÉREZ DEL VILLAR, L. & FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, A. (1995) – Las mineralizaciones estratiformes de variscita (Aluminofosfatitas) silúricas de los Sinformes de Alcañices (Zamora) y Terena (Huelva) (España). *Boletín Geológico y Minero* 106, p. 233-249.

- NOCETE, F. & LINARES, J. A. (1999) – Las primeras sociedades mineras en Huelva. *Historia de la provincia de Huelva*. Alosno.
- ODRIOZOLA, C. P.; LINARES CATELA, J. A. & HURTADO, V. (2010a) – Caracterización de la fuente de variscita de Pico Centeno (Encinsola, Huelva) y estudio de procedencia de cuentas de collar del Suroeste. In: SAIZ CARRASCO, M. E. (Ed.), *Actas del VIII Congreso Ibérico de Arqueometría*. Teruel: Seminario de Arqueología y Etnología Turolense.
- ODRIOZOLA, C. P.; LINARES CATELA, J. A. & HURTADO, V. (2010b) – Perdígões' green beads provenance analysis. *Apontamentos de Arqueologia e Património* 6, p. 47-51.
- ODRIOZOLA, C. P.; LINARES CATELA, J. A. & HURTADO, V. (2010c) – Variscite Source and Source Analysis: Testing Assumptions at Pico Centeno (Encinasola, Spain). *Journal of Archaeological Science*.
- PARREIRA, R. (1996) – Anta Grande do Zambujeiro: programa de salvaguarda e valorização. Conferência na Câmara Municipal de Évora. 1996.06.08.
- POZO, M.; CASAS, J. & MEDINA, J. A. (2002) – Estudio mineralógico de componentes ornamentales pétreos procedentes de un yacimiento de la Cultura del Argar (Fuente Álamo, Almería). *Boletín Geológico y Minero* 113, p. 131-142.
- QUERRÉ, G.; HERBAULT, F. & CALLIGARO, T. (2007) – Long distance transport of Neolithic variscite ornaments along the European Atlantic arc demonstrated by PIXE analysis Proceedings of the XI International Conference on PIXE and its Analytical Applications Puebla, Mexico, May 25-29, 2007. UNAM, p. 381-384.
- QUERRÉ, G.; HERBAULT, F. & CALLIGARO, T. (2008) – Transport of Neolithic variscites demonstrated by PIXE analysis. *X-Ray Spectrometry* 37, p. 116-120.
- RENFREW, C. (1977) – Alternative models for exchange and spatial distribution. In: EARLE, T. K. & ERICKSON, K. L. (Eds.), *Exchange Systems in Prehistory*. New York: Academic Press.
- SANTOS, J. F. (2009) – *Anta Grande do Zambujeiro. Contributo para o processo de recuperação do monumento*. Pruebas académicas para el grado de Master. Departamento de História. Universidade de Évora.
- SANZ MÍNGUEZ, C.; CAMPANO LORENZO, A. & RODRÍGUEZ MARCOS, J. A. (1990) – Nuevos datos sobre la dispersión de la variscita en la Meseta Norte: las explotaciones de época romana. *Primer Congreso de Historia de Zamora. Tomo 2. Prehistoria e Historia Antigua*. Zamora: Instituto de Estudios Zamoranos Florián de Ocampo.
- SOARES, J. & SILVA, C. T. (2010) – Anta Grande do Zambujeiro – arquitectura e poder. Intervenção arqueológica do MAEDS, 1985-87. *Musa. Museus, Arqueologia e Outros Patrimónios* 3, p. 83-129.
- VALERA, A. C.; LAGO, M. & SHAW EVANGELISTA, L. (2002) – Ambientes funerários no complexo arqueológico dos Perdígões: uma análise preliminar do contexto das práticas funerárias Calcolíticas no Alentejo. *ERA-Arqueologia* 4.
- VILLALBA, M. J. (2002) – Le gîte de variscite de Can Tintorer: production, transformation et circulation du minéral vert. In: GUILAINE, J. (ed.) *Matériaux, productions, circulations du Néolithique à l'Âge du Bronze. Séminaire du Collège du France* Paris: Errance.
- VILLALOBOS, R. (e.p.), Artefactos singulares de filiación meridional en el Calcolítico de la Meseta Norte Española: un vaso calcáreo procedente de El Fonsario (Villafáfila, Zamora). *Zephyrus* 69.
- WEIGAND, P. C.; HARBOTTLE, G. & SAYRE, E. V. (1977) – Turquoise source and source analysis: Mesoamerica and the Southwestern USA. *Exchange Systems in Prehistory*. New York: Academic Press.

LOS RELLENOS DE PASTA BLANCA EN CERÁMICAS CAMPANIFORMES Y SU UTILIZACIÓN EN LA DEFINICIÓN DE LÍMITES SOCIALES

Carlos P. Odriozola¹, Víctor Hurtado¹, Elisa Guerra Doce², Rosario Cruz-Auñón¹ & Germán Delibes de Castro²

Resumen

En este artículo estudiamos la identidad técnica a través de la toma de decisiones técnicas durante el proceso de decoración con rellenos de pasta blanca y su relación con la definición de los límites sociales.

Palabras clave: Campaniforme, Edad del Cobre, Cerámica decorada con rellenos de pasta blanca

Abstract

In this paper we study the technological choices referred to inlay processes by physico-chemical analysis (XRD, and FTIR) in order to explore collective technical identity patterns alongside the Guadiana River – *i.e.* raw material selection –, comparing the production technology. As a result of the study of technical identity we can engage the result of these fashioning techniques with social boundaries.

Keywords: Bell Beaker, Copper Age, Iberia, Bone inlaid pottery

1 – INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente se viene prestando escasa atención a las incrustaciones o rellenos de pasta blanca que presentan algunas cerámicas decoradas de la Prehistoria Reciente, desde Neolítico a la Edad del Bronce. A nivel peninsular los estudios realizados sobre este tipo de cerámicas incrustadas son raros, reduciéndose al estudio de unas pocas muestras dentro de grandes colecciones. Los primeros análisis efectuados en cerámicas campaniformes determinaron que los rellenos habían sido realizados a base de carbonatos cálcicos en Pajares de Adaja, Ávila y Fuente Olmedo, en Valladolid (MARTÍN VALLS & DELIBES DE CASTRO, 1989), Ciempozuelos en Madrid (BLASCO, 1994), en el Valle del Guadalquivir (LAZARICH, 1999) y en tres vasijas del campaniforme gallego, “conjunto cerámico PA 45.01” (PRIETO MARTÍNEZ, 1998).

El hecho de que en todas esas piezas campaniformes los rellenos insistentemente fueran carbonatos cálcicos llevó a plantear la posibilidad de que esas pastas blancas no fueran intencionales sino el resultado de una actividad post-deposicional. Se barajó la hipótesis de que los carbonatos cálcicos presentes en el sedimento hubieran sido arrastrados por las aguas pluviales de manera fortuita, quedando finalmente fijados en los surcos de las decoraciones (MARTÍN VALLS & DELIBES 1989; BLASCO 1994). Contrariamente hay autores que entienden que es una técnica decorativa.

“[...]es un recurso complementario [a la decoración] no muy abundante [...] que posee un patrón de visibilidad real [...] provocando] de esta forma un efecto visual que está más contrastado [...]” (PRIETO MARTÍNEZ, 1998).

¹Dpto. de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Sevilla.

²Dpto. de Prehistoria, Arqueología, Antropología Social y Ciencias y Técnicas Historiográficas. Universidad de Valladolid.

“[...] Ciempozuelos culture [...] luxury fine ware is nearly always dark and lustrous, sometimes with a chalk paste rubbed on the exterior to enhance the decoration [...]” (HARRISON, 1987).

La conservación de estos rellenos resulta complicada debido a la facilidad con la que se disuelven en agua, y a su alteración por agentes post-deposicionales. Uno de los más agresivos y que en muchos casos conlleva la desaparición total del relleno es la mano del arqueólogo,

“[...] Les incrustations constituées au départ d'une poudre humidifiée. [...] très petits grains minéraux, sont de ce fait peu résistantes : usure lors de l'utilisation des vases, dissolution par le ruissellement au cours de l'enfouissement et, certainement très fréquemment, destruction intempestive des résidus encore en place au cours du nettoyage des vases. En effet, on peut ajouter que le manque d'attention à ce mode décoratif a pour conséquence que, bien souvent, des incrustations encore partiellement conservées ne sont pas remarquées par les archéologues.” (CONSTANTIN, 2003).

A nivel europeo, se han documentado rellenos de pasta blanca en cerámicas de diferentes culturas prehistóricas sin llegar a una conclusión en firme sobre la intencionalidad de su incrustación. Teniendo en cuenta que cada vez son más numerosas las piezas que cuentan con estos rellenos podría descartarse *a priori* el carácter fortuito de este tipo de decoración. En Hungría se han documentado rellenos blancos en cerámicas que abarcan desde el Neolítico hasta la Edad del Bronce, realizados a base de hueso, según parece indicar el hecho de que su estructura cristalina sea apatítica, concretamente hidroxiapatito –el mineral que conforma el tejido duro (huesos, dientes, marfiles, cuernos) de humanos y animales – (SZIKI *et al.*, 2003; GHERDAN *et al.*, 2005)

La investigación sobre este particular en Francia ha sido exhaustiva y sistemática, documentándose numerosos casos en los que se utilizan rellenos de colores (rojos, blancos, ...) para decorar cerámicas. En Jonquies à Portiragnes (Hérault) con una cronología que abarca del Mailhaciense I, Bronce Final a la Edad del Hierro, también se ha sugerido la naturaleza ósea del relleno debido a la estructura apatítica del mineral. No obstante, se plantea la posibilidad de que este relleno sea fruto de una síntesis natural que da como resultado hidroxiapatito (ECHALIER & GRIMAL, 1990). Constantin (2003) realiza un catálogo de los materiales protohistóricos de este tipo, concluyendo que el 70% de los rellenos usan como base hueso pulverizado, calcita, o conchas de moluscos; un 15% utiliza la caolinita, y el porcentaje restante se reparte entre margas y feldespatos. El 80% de las incrustaciones son de color blanco que pueden obtenerse de los huesos, rocas calcáreas, caolinita, margas o feldespatos. De estas incrustaciones de color blanco el 70% de ellas están realizadas en hueso o calcita en idéntica proporción. Todos estos datos han sido obtenidos utilizando XRD. El caso del campaniforme bretón no sigue estas líneas generales marcadas por Constantin (2003). Convertini y Querré (1998) han analizado de forma sistemática los rellenos de piezas del área de Finisterre por XRF, SEM, FTIR y XRD determinando que las incrustaciones son de caolinita. Ello supone el primer testimonio de la adscripción de una elección técnica a una región geográfica concreta.

En el caso del campaniforme de la Península Ibérica parecía que las pastas blancas correspondían casi exclusivamente a deposiciones de carbonato cálcico hasta que se descubrió que el relleno de las cerámicas campaniformes del Guadiana Medio era, en realidad, hueso (ODRIOZOLA & HURTADO, 2007; ODRIOZOLA, 2009). Desde entonces se ha podido constatar que la variabilidad técnica en la manufactura de cerámicas con pasta incrustada es relativamente grande, *i.e* las cerámicas campaniformes gallegas están incrustadas en su mayoría con talco, las meseteñas con carbonato cálcico (MARTIN VALLS & DELIBES DE CASTRO, 1989; BLASCO, 1994) y las del SW peninsular con hueso (ODRIOZOLA, 2009). Ello supone la existencia *a priori* de elecciones técnicas con pautas regulares de distribución espacial a nivel regional. La cuestión que aquí se plantea es si estos patrones recurrentes que relacionan la cultura material y la identidad técnica nos permiten identificar los límites sociales en la Prehistoria.

2 - IDENTIDAD TÉCNICA Y LÍMITES SOCIALES

En el Sur de Camerún los alfareros procesan la arcilla de una manera que los hace inconfundiblemente miembros de una comunidad específica: decoran las vasijas con una técnica compartida, usan las mismas herramientas ornamentales y motivos decorativos, cuecen las vasijas en hornos y con combustibles íntimamente relacionados con tradiciones locales/regionales y tratan las vasijas tras la cocción con técnicas y materiales compartidos a un nivel aún más amplio espacial y socialmente (GOSSELAIN, 1998, 2000). Se puede apreciar un patrón recurrente por el cual la construcción de múltiples identidades se refleja materialmente en la cadena técnica operativa (en adelante CTO) fruto de las interacciones sociales del productor a diferentes escalas (GOSSELAIN, 2000). Por supuesto no todos los casos individuales encajan en este modelo ideal, pero el caso de los alfareros del Sur de Camerún ejemplifica a la perfección el concepto de **Identidad Técnica** que se corresponde ampliamente con un complejo conjunto de redes de relaciones sociales, experimentadas por los individuos a diferentes escalas.

Los objetos y las personas se distribuyen en diferentes redes de interacción social a diferentes escalas, *i.e.* la unidad doméstica donde residen, la comunidad en la que se relacionan a diario, una comunidad social extensa en la que se incluyen vecinos, socios comerciales, miembros de su mismo linaje, otros individuos con los que se relaciona de manera relativamente asidua, y finalmente una amplia entidad sociopolítica o cultural de la cual participan indirectamente con otras personas más allá de su círculo de interacción inmediato (KOHRING *et al.*, 2007). En función de la escala de interacción y del tipo de relación se irán incorporando determinadas facetas de la identidad técnica en los *habitus* diarios (BOURDIEU, 1990) y la producción de objetos, y tal y como hemos podido ver en el ejemplo de los alfareros del Sur de Camerún, la homogeneidad en determinadas facetas técnicas refleja identidades a diferentes escalas.

La identidad se materializará a diferentes escalas marcando una pauta de cómo *'deben'* ser hechas las cosas, condicionando las elecciones técnicas de producción y generando una *chaîne opératoire* que refleja este conjunto de identidades en función de la escala de interacción, tal y como Gosselain (2000) postula para los alfareros del Sur de Camerún. Podría por tanto decirse que los artesanos englobados dentro de una comunidad con una identidad propia tendrán un *estilo técnico* característico con base en las diferentes secuencias operacionales definidas por las elecciones técnicas. Existen multitud de ejemplos antropológicos que ilustran cómo el estilo técnico materializa identidades a diferentes escalas de interacción social. En Kalinga (Filipinas), la identidad técnica de dos comunidades vecinas refleja la pertenencia de los productores y las producciones a una de ellas (STARK *et al.*, 2000). En la comunidad Paradijon (Gubat, Filipinas), la pertenencia o adscripción a uno de los grupos corporativos de productores, que a su vez están polarizados políticamente, influirá en el proceso técnico ya que el acceso a las fuentes de recursos es negociado entre la facción política a la que apoye el grupo corporativo de productores y los propietarios de la tierra. Así, es fácilmente reconocible que los productores pertenezcan a cada grupo corporativo en función de los recursos y recetas que utilicen, a la par que es posible reconocer qué mercados secundarios están inundados exclusivamente con productos de un grupo corporativo u otro en función de las alianzas políticas existentes en cada momento (NEUPERT, 2000).

El *estilo técnico* o *identidad técnica* no se restringe al aspecto físico del objeto sino que hace especial hincapié en la combinación de las prácticas de producción que utiliza un grupo humano para producir diferentes bienes (LEMONNIER, 1986). Consiste por tanto en la interacción entre técnicas o acciones humanas y el contexto material, político, social e ideológico en el que estas acciones humanas tienen lugar. Las prácticas de producción que caracterizan la *identidad técnica* son un sistema de conductas y técnicas, que se orientan según las diferentes elecciones humanas; y cada proceso técnico puede resolverse de distintas maneras.

Será precisamente esta arbitrariedad en el proceso de elección técnica la que produce la variabilidad de los patrones técnicos en la cultura material.

En este sentido la transferencia tecnológica o el traspaso de una habilidad de un lugar a otro dentro de un territorio requiere del intercambio de trabajadores y familiares o de un proceso de copia (LEMONNIER, 1993; KINGERY, 1996). La heterogeneidad técnica en la producción podría indicarnos que las interacciones que se están desarrollando son esporádicas, mientras que por el contrario la uniformidad técnica puede darnos pautas acerca de la intensidad de la interacción que se está desarrollando. Así pues, la dispersión de una técnica no se produce como un 'contagio inevitable' sino que se debe a las relaciones sociales negociadas, siendo posible a nivel regional observar grupos de técnicas cuya distribución espacial está correlacionada con el patrón de asentamiento, de manera que los límites técnicos coinciden con áreas menos densamente pobladas o con discontinuidades en la ocupación del paisaje. Por tanto nuestra propuesta será que estos grupos de identidades técnicas apreciadas en las incrustaciones de las cerámicas decoradas de la Prehistoria Reciente coinciden con los límites de las entidades políticas regionales y sus áreas de influencia o interés subjetivo.

Con el estudio de la variabilidad técnica en el espacio perseguimos, por tanto, identificar grupos sociales caracterizados por patrones identificables dentro del registro arqueológico. Nos vamos a servir para ello de las diferencias tecnológicas asociadas a la producción de cerámicas decoradas con incrustación. Se pretende identificar y caracterizar tanto las técnicas que dejan una impronta visible en el producto final como las que no dejan huella visible, ya que ambas reflejan diferentes aspectos de la identidad del productor y de los consumidores (ARNOLD, 1985; GOSSELAIN, 1992, 2000).

3 – MATERIALES Y MÉTODOS

En el caso que nos ocupa, las incrustaciones de pasta blanca, la elección de una materia prima u otra, supone una modificación funcionalmente equivalente de la cadena operacional ya que el resultado final con independencia de la materia prima utilizada es una incrustación de color blanco y por tanto no supone un cambio visual. Pero a pesar de ser una modificación funcionalmente equivalente, la elección de una materia prima en detrimento de otra condiciona de manera automática las opciones técnicas asociadas en las siguientes etapas. Si la elección es una incrustación de carbonato cálcico, esta debe ser realizada una vez la cerámica ha sido cocida ya que los carbonatos cálcicos se descomponen a temperaturas inferiores a las alcanzadas durante la cocción cerámica, mientras que si por el contrario se opta por incrustar hueso este se incrusta antes de la cocción cuando la vasija ha alcanzado, tras el secado, la denominada dureza de cuero (ODRIOZOLA & HURTADO, 2007), de otra forma el resultado final no sería el deseado.

Tal y como hemos visto las elecciones referidas a la materia prima con la que se manufactura estas incrustaciones es limitada, *i.e.*: hueso, carbonato cálcico (caliza y conchas), caolinita y talco son los más populares durante la Prehistoria Reciente peninsular.

Si nos centramos en la Península Ibérica el uso de diferentes materias primas en los rellenos de pasta blanca parecen *a priori* estar geográficamente restringidos, por lo que a día de hoy el uso de carbonato cálcico se da en la Meseta Norte y Central y Valle del Guadalquivir, el talco en Galicia, y el hueso parece ceñirse a la Cuenca Media del Guadiana.

Se han analizado 102 muestras de 29 yacimientos diferentes (Tabla 1) mediante difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier para comprobar la naturaleza de la incrustación.

Difracción de rayos X: los diagramas se obtuvieron usando un difractómetro PANalytical X'Pert Pro equipado con un goniómetro theta-theta, un espejo parabólico de haz incidente y un detector PIXcell de estado sólido 2D. Las condiciones de medida utilizadas fueron: radiación Cu K α (1.5406 Å) operado a 45 kV y 40 mA, paso de 0.0334° 2 θ y rango de medida entre 25° y 55° de 2 θ con un tiempo de adquisición de 500s por paso a temperatura ambiente (25 °C).

Espectroscopia Infrarroja: los espectros infrarrojos de las muestra de pasta blanca han sido realizados en un espectrómetro FTIR Nicolet 510P equipado con un detector DTGS. Todos los espectros se han registrado con una resolución de 4 cm⁻¹ tras la suma de 32 barridos. Los espectros fueron registrados en modo de transmisión sobre pastillas de KBr con la muestra dispersa.

4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presencia de bandas FTIR a 630 cm⁻¹ correspondientes a los modos libracionales de los grupos hidroxilos junto con los difractogramas (PDF4 ICDD 9-432) nos aseguran la naturaleza ósea (ODRIOZOLA & HURTADO, 2007) de 55 de las 102 muestras analizadas (Fig. 1 y Tabla 1).

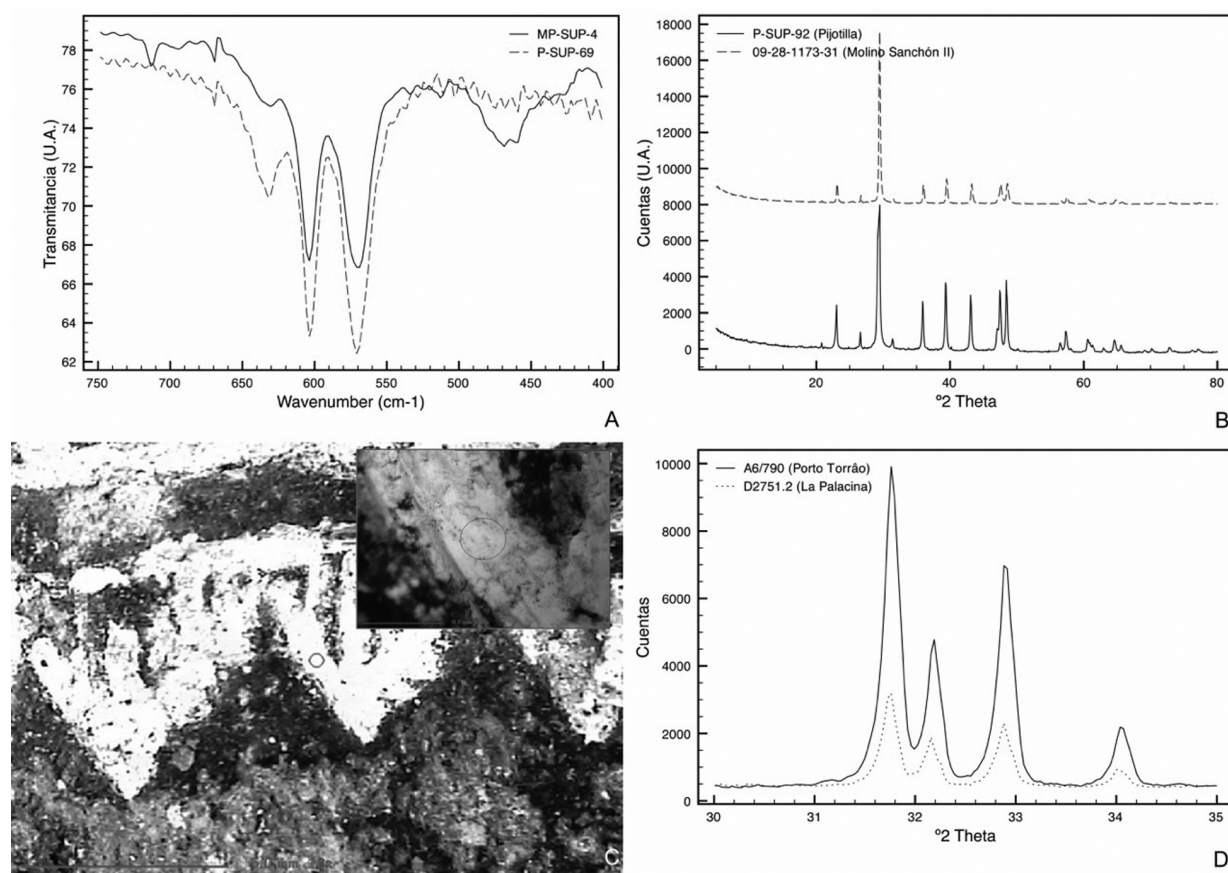


Fig. 1 – A. Espectro infrarrojo donde puede apreciarse la banda a 630 cm⁻¹ característica de los apatitos biológicos. B. Diagrama de rayos X característico de la calcita. C. Microfotografía de los rellenos de las cerámicas campaniformes del Pago de la Calzadilla. D. Diagrama de rayos X característico del hidroxipatito.

Tabla 1 – Resultado de los análisis realizados sobre los rellenos de pasta blanca.

Yacimiento	# Muestras	Hueso	CaCO ₃	Talco	Otros	Región	Cronología
Valada do Mato	1	1	0	0	0	Alentejo	Neo. Medio
Lapa do Bugio	1	1	0	0	0	Estremadura	Neo. Final
El Lobo	3	1	1	0	1	Badajoz	Neo. Final
Perdigões	4	4	0	0	0	Alentejo	Calcolítico
Zarra de Xoacín	2	0	0	2	0	Galicia	Calcolítico
Devesa do Rei	1	0	0	1	0	Galicia	Calcolítico
PA.179	1	0	0	1	0	Galicia	Calcolítico
PA.224	1	0	0	1	0	Galicia	Calcolítico
PA.176	1	0	0	1	0	Galicia	Calcolítico
PA45.01	3	0	0	3	0	Galicia	Calcolítico
PA44.01	1	0	0	1	0	Galicia	Calcolítico
PA.44.04	2	0	0	2	0	Galicia	Calcolítico
El Pedrosillo	2	2	0	0	0	Badajoz	Calcolítico
Granja Cespedes	2	2	0	0	0	Badajoz	Campaniforme
La Palacina	5	4	1	0	0	Badajoz	Campaniforme
Barbaño	5	2	0	0	3	Badajoz	Campaniforme
Palacio Quemado	2	2	0	0	0	Badajoz	Campaniforme
San Blas	16	16	0	0	0	Badajoz	Campaniforme
La Pijotilla	17	14	3	0	0	Badajoz	Campaniforme
Porto Torrão	1	1	0	0	0	Alentejo	Campaniforme
Pajares de Adaja	1	0	1	0	0	Meseta Norte	Campaniforme
Fuente Olmedo	1	0	1	0	0	Meseta Norte	Campaniforme
Pago de la Calzadilla	5	3	2	0	0	Meseta Norte	Campaniforme
Ciempozuelos	¿?	-	1	-	-	Meseta Central	Campaniforme
Molino Sanchón II	7	0	7	0	0	Meseta Norte	Campaniforme
El Acebuchal (Carmona)	3	0	3	0	0	Sevilla	Campaniforme
Marinaleda	12	0	12	0	0	Sevilla	Campaniforme
El Carrascalejo	1	1	0	0	0	Badajoz	Protocogotas
El Pelambre	1	1	0	0	0	Badajoz	Cogotas I
	Min. 102	55	Min. 32	12	4	Meseta Norte	
	100%	67%	13%	15%	5%		

32 de las muestras analizadas estaban manufacturadas con carbonato cálcico. Tan sólo en La Palacina y La Pijotilla hemos recuperado fragmentos cerámicos que están incrustados con Carbonato Cálcico dentro del SW peninsular. El porcentaje de aparición de rellenos de carbonato cálcico en estos dos yacimientos es similar, un 17% para La Pijotilla y un 20% para La Palacina.

En la Fig. 1 se pueden observar los difractogramas de varias de las muestras analizadas. Las muestras P-SUP-92 y 09-28-1173-31 están realizadas con carbonato cálcico (calcita), probablemente procedente de

calizas, mientras que las muestras A6/790 y D2751.2 están realizadas con apatitos biológicos, tal y como puede observarse en los espectros de infrarrojo de las muestras MP-SUP-4 y P-SUP-69.

La cuestión que aquí se debate será la relevancia de las distribuciones de los estilos técnicos y su relación con el concepto de territorialidad. De momento podemos decir que la variabilidad técnica en el Guadiana Medio es mínima y se reduce a dos elecciones: calizas o apatitos biológicos. Entre ambas los apatitos biológicos están presentes en una proporción de 9:1 con respecto al uso de calizas. Podría por tanto postularse que el uso de apatitos biológicos es una característica de la identidad de las comunidades que habitan el Guadiana Medio. Hasta la fecha, el único caso que queda fuera de este marco geográfico es el yacimiento de La Calzadilla (Almenara de Adaja, Valladolid).

La estabilidad técnica a lo largo del tiempo será un factor clave. En este sentido hemos analizado la decoración blanca de un ídolo antropomorfo realizado en barro procedente de Valada do Mato (Évora) en el Guadiana Medio portugués (ODRIOZOLA, 2008) con una cronología absoluta de 6030 ± 50 BP (Beta 153914) calibrada 2σ en 5040-4790 cal BC (DINIZ, 2001) y una serie de cerámicas de estilo Protocogotas del Campo de Hoyos de El Carrascalejo (Badajoz) (ODRIOZOLA, 2007). En ambos casos hemos podido comprobar cómo la decoración está realizada con apatitos biológicos (Fig. 1), resultando en una estabilidad técnica que para el Guadiana Medio va desde el Neolítico a la Edad del Bronce y cuyo periodo de máximo apogeo se centra en el III milenio ANE, siendo precisamente el periodo que nos ocupa el único que por el momento presenta variabilidad técnica. Por el momento y a la espera de nuevos resultados, la distribución de esta técnica está restringida al Guadiana Medio, aunque con matices, ya que se ha detectado en un fragmento Neolítico decorado de Lapa do Bugio y en el Pago de la Calzadilla (Almenara de Adaja). El caso vallisoletano es interesante en tanto que se ubica dentro de la eje Norte-Sur propuesto para la penetración de las decoraciones con pastillas repujadas (HURTADO & AMORES, 1982, 1985).

Al ser una técnica de gran impacto visual es muy factible que los procesos de manufactura de las incrustaciones de pastas fluctúen a lo largo del tiempo y el espacio con los gustos o modas. De este modo, la caracterización certera de la técnica y de los procesos y transformaciones que sufren las materias primas durante la producción se convierte en un aspecto crucial para poder entender su patrón de distribución y la escala social de interacción que materializa.

En el caso de las pastas blancas realizadas con apatitos biológicos, proponemos que el proceso se iniciaría con la molienda de hueso, bien fresco o bien de desechos de cocina, generando una pasta (con agua, grasas animales, o el mismo tuétano del hueso). Ésta se introduciría en las incisiones e impresiones una vez el vaso campaniforme está seco y tiene textura de cuero, tras lo cual se cocería la vasija. Durante la cocción cerámica, el hueso sufre una serie de transformaciones físico-químicas, pasando de dahalita a β -TCP y manteniendo la estructura apatítica inicial.

Si optáramos por utilizar carbonato cálcico en detrimento del hueso siguiendo el mismo proceso de producción, éste podría descomponerse si la cocción alcanza temperaturas muy elevadas o si el tiempo de cocción es muy prolongado (depende de la cinética de la reacción), por lo que sería recomendable realizar el relleno post-cocción para asegurar el éxito de la producción. Algo similar ocurre cuando se utiliza caolinita para realizar el relleno, aunque en este caso habría que añadir que las arcillas blancas como éstas son extremadamente raras en la naturaleza.

El aspecto final no variará en función de la elección de la materia prima utilizada, por lo que las elecciones técnicas inherentes a los rellenos de las incisiones e impresiones campaniformes con pastas de color blanco son funcionalmente equivalentes. Sin embargo, la elección de una determinada materia prima provoca una situación de dependencia con respecto a otras etapas de la CTO, como son la cocción o la fase de decoración.

La situación de dependencia que se da entre materia prima, cocción y decoración provoca que tanto la técnica de relleno como los procesos productivos relacionados o dependientes de esta técnica sean estables al cambio, puesto que de modificarse alguno la producción correría riesgo de fracasar.

Esta técnica tiene un gran impacto visual en la producción lo que le confiere la habilidad de circular rápidamente de un lugar a otro. Como consecuencia cualquier comunidad podría hacerse buena idea de que sus vecinos rellenaban las incisiones e impresiones con una pasta de color blanco, con lo que su dispersión podría estar representando un aspecto superficial de la identidad tal y como sucede con los temas y motivos campaniformes. Sin embargo, la preferencia de unas materias primas sobre otras requiere de un conocimiento técnico tácito que tan sólo puede aprenderse a través de la observación y copia *in situ* de los hábitos o conductas técnicas de producción. Así, no se puede adoptar o rechazar una tecnología que se desconoce. Los motivos decorativos son fáciles de copiar, por lo que los patrones decorativos circularan rápidamente con movimientos y pautas cíclicas. Sin embargo, una técnica de la que sólo se conoce el resultado y se desconoce la forma en la que se produjo no podrá adoptarse. Pétrequin (1993) ilustra cómo las comunidades de las montañas Jura (3700-2400 ANE) intentan imitar los vasos cordados de sus vecinos, y cómo tras varios intentos fallidos se abandona esta producción. La causa se encuentra, no en la propia decoración, sino en otra característica técnica de esta vajilla cordada, su base plana, a diferencia de las producciones cerámicas del Jura que eran recipientes de base cóncava. Esta pequeña adaptación técnica, que no se puede copiar *de visu*, provocó el intento de copia, la aparición de prototipos y tipos mixtos, con el consecuente rechazo, hasta que varios siglos después dieron con la clave para hacer las bases planas.

Algo similar ocurriría con la técnica del relleno de hueso. Por un lado es una técnica con gran impacto visual que aparentemente se puede copiar, pero por otro lado es una técnica que requiere de un aprendizaje *in situ* de los hábitos o conductas técnicas de producción. Se materializan al mismo tiempo dos redes sociales de interacción a diferentes escalas sociales solapadas, por un lado refleja las interacciones entre las élites en redes sociales de interacción amplia, y por otro lado refleja también redes de interacción social a nivel de comunidad. En este caso, al ser una técnica que requiere de un aprendizaje temprano y la practica repetitiva de los mismos hasta alcanzar el grado de maestría, el traspaso de estas habilidades de un grupo humano a otro requeriría del intercambio tecnológico. La copia de esta técnica provocará que las comunidades que interaccionan esporádicamente generen CTOs características y diferenciadas para, de esta manera, reproducir el relleno de color blanco, configurando identidades técnicas diferentes para cada comunidad. La distribución de éstas marcarán los límites sociales de la interacción entre comunidades.

El hecho de que dos comunidades tengan identidades técnicas diferentes podría responder no sólo a la ausencia de interacciones a escala de comunidades de interacción diaria, sino que en algunos casos podría igualmente responder a elecciones técnicas conscientes que refuerzan la identidad de las mismas por oposición a las otras, de tal forma que “[...] arbitrary choices, from one group to another may be used by respective groups to reinforce ethnic identity marking through material culture.” (PETREQUIN, 1993).

Así, el hecho de que la técnica se mantenga estable en el Guadiana Medio desde el Neolítico hasta la Edad del Bronce (ODRIOZOLA, 2007, 2008) nos estará indicando que es un aspecto técnico estable al cambio, y una posible faceta nuclear de la identidad, que quizás refleje una identidad (lingüística, étnica...) al estilo de la expresada en Camerún con el modelado (GOSSELAINE, 2000), frente a las regiones vecinas de La Meseta o del Valle del Guadalquivir donde los productores han optado por el relleno de carbonato cálcico.

El 90% de los rellenos del Guadiana Medio están realizados con huesos, y su distribución no se restringe a ninguna de las dos orillas del río Guadiana. Ello plantea dudas acerca de la hipótesis propuesta anteriormente sobre el hecho de que este rasgo técnico podría reflejar los límites sociales del Territorio de Tierra de Barros

(HURTADO & ODRIOZOLA, 2009), considerando que ahora se definiría mejor como un rasgo técnico propio del Guadiana Medio. De momento el volumen de muestras analizadas en la orilla derecha del río Guadiana es muy escaso y se limita a los asentamientos de primer orden. De confirmarse este número reducido de hallazgos el patrón de distribución de esta técnica también podría responder a interacciones de carácter puntual, como eventos de carácter religioso, social o político entre las élites de ambas orillas del río Guadiana. Por otra parte el 10% de las cerámicas decoradas con rellenos en el Territorio de Tierra de Barros usan carbonato cálcico y su distribución se restringe a La Pijotilla y a un caso en El Lobo y otro en La Palacina.

Lo primero que se desprende de la distribución (Fig. 2) de las decoraciones realizadas con apatitos biológicos es que la población del Territorio de Tierra de Barros proceda, bien de la orilla portuguesa del Guadiana Medio o bien del Tajo a través de la Serra d'Ossa, validando por un lado la hipótesis de colonización agrícola (HURTADO, 1995). Ello encuentra apoyo en la uniformidad conceptual de todo el Suroeste peninsular al representar el ídolo oculado (HURTADO, 2008). Seguidamente se aprecia cómo los asentamientos más antiguos y más al Norte del territorio, los más grandes o aquellos que presentan una concentración muy elevada de campaniformes en el Guadiana Medio son los únicos que presentan variabilidad técnica en la decoración: La Pijotilla, El Lobo y La Palacina.

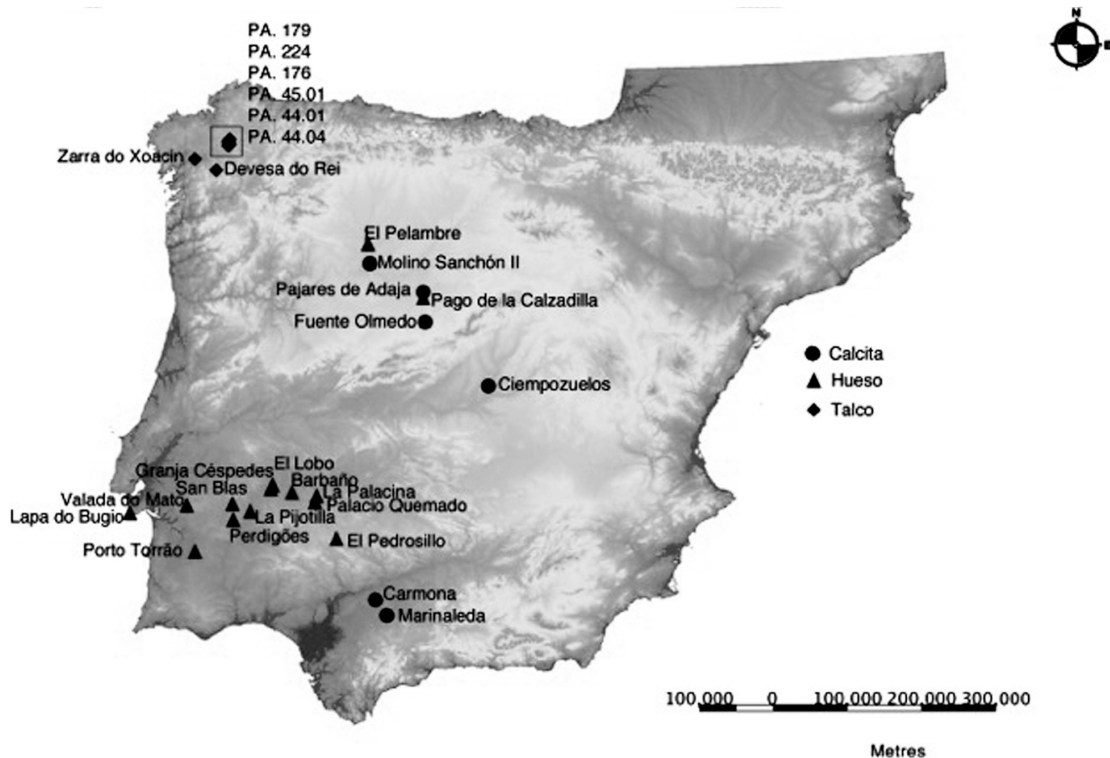


Fig. 2 – Mapa de distribución de las cerámicas analizadas con indicación a la materia prima utilizada en el relleno.

Estas técnicas, que a primera vista parecían ser una característica secundaria de poca importancia, *de facto* requieren de la asimilación mediante un aprendizaje *in situ*, no a través de contactos esporádicos o puntuales, por lo que las decoraciones realizadas con pasta ósea en la orilla derecha del Guadiana podrían responder a intercambios motivados por las interacciones entre productores en eventos dentro de una escala de comunidad más amplia que la de relación diaria.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación para desarrollar esta investigación al MICIN [HAR2009-14360-C03-03], a la Diputación de Valladolid y a la Junta de Castilla y León.

REFERENCIAS

- ARNOLD, D. E. (1985) – *Ceramic Theory and Cultural Process*. Cambridge: Cambridge University Press.
- BLASCO, M. C. (Ed.) (1994) – *El horizonte campaniforme de la región de Madrid en el centenario de Ciempozuelos*, Madrid: Universidad Autónoma de Madrid.
- BOURDIEU, P. (1990) – *The Logic of Practice*. Cambridge: Polity Press.
- CONSTANTIN, C. (2003) – À propos des décors des céramiques protohistoriques incrustées de pâtes colorées. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 100, p. 135-139.
- CONVERTINI, F. & QUERRE, G. (1998) – Apports des études céramologiques en laboratoire a la connaissance du Campaniforme: résultats, bilans et perspectives. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 95, p. 333-341.
- DINIZ, M. (2001) – Uma datação absoluta para o sítio do Neolítico Antigo da Valada do Mato, Évora. *Revista Portuguesa de Arqueologia* 4, p. 111-113.
- ECHALIER, J. C. & GRIMAL, J. (1990) – Les poteries de Jonquies a Portiragnes (Hérault). Données analytiques nouvelles. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 87, p. 451-460.
- GHERDAN, K.; BIRO, K. T. ; SZAKMANY, G.; TOTH, M. & SOLYMOS, K. G. (2005) – Analysis of incrustrated pottery from Vors, Southwest Hungary. In: PRUDENCIO, M. I.; DIAS, M. I. & WARENBOURGH, J. C. (Eds.), *Understanding people through their pottery. Proceedings of the 7th European Meeting on Ancient Ceramics (EMAC'03), 2003*. *Trabalhos de Arqueologia* 42, p. 103-110.
- GOSSELAIN, O. P. (1992) – Technology and Style: Potters and pottery among Bafia of Cameroon. *Man* (n.s.) 27, p. 559-586.
- GOSSELAIN, O. P. (1998) – Social and technical identity in a clay crystal ball. In: STARK, M. T. (Ed.), *The Archaeology of Social Boundaries*. Washington, [D.C.]: Smithsonian Institution Press.
- GOSSELAIN, O. P. (2000) – Materializing Identities: an african perspective. *Journal of Archaeological Method and Theory* 7, p. 187-217.
- HARRISON, R. (1987) – Beaker cultures of Iberia. France and the West Mediterranean Islands. In: GUILAINE, J. (Ed.), *L'âge du Cuivre Européen. Civilisation à vases campaniformes*. Paris: CNRS-CRPT.
- HURTADO, V. (1995) – Interpretación sobre la dinámica cultural en la Cuenca Media del Guadiana (IV-III milenios a.n.e). *Extremadura Arqueológica* 5, p. 53-80.
- HURTADO, V. (2008) – Ídolos, estilos y territorios de los primeros campesinos en el sur peninsular. In: CACHO QUESADA, C.; MAICAS RAMOS, R.; MARTOS, J. A. & MARTÍNEZ, M. I. (Eds.), *Acercándonos al pasado. Prehistoria en 4 actos*. Madrid: Museo Arqueológico Nacional, CSIC.

- HURTADO, V. & AMORES, F. (1982) – Relaciones culturales entre el Sudeste francés y La Pijotilla (Badajoz) en el Calcolítico: las pastillas repujadas y el campaniforme cordado. *Habis* 13, p. 189-209.
- HURTADO, V. & AMORES, F. (1985) – Estudio de relaciones culturales a través de fósiles directores en la Pijotilla (Badajoz). In: EXTREMADURA, U. D. (Ed.), *Actas de las II Jornadas de la Metodología y didáctica de la Historia*. Cáceres: Universidad de Extremadura.
- HURTADO, V. & ODRIOZOLA, C. P. (2009) – Landscape, Identity and material culture in “Tierra de Barros” (Badajoz, Spain) During the 3rd millennium BC. In: SALISBURY, R. B. & THURSTON, T. (Eds.), *Reimagining Regional Analyses: The Archaeology of Spatial and Social Dynamics*. New York: Cambridge Scholar Press.
- KINGERY, W. D. (1996) – Material Science and Material Culture. In: KINGERY, W. D. (Ed.), *Learning from Things, Method and Theory of Material Culture Studies*. Washington, D.C.: Smithsonian Institution Press.
- KOHRING, S.; ODRIOZOLA, C. P. & HURTADO, V. (2007) – Materialising “complex” social relationships: technology, production and consumption in a Copper Age community. In: KOHRING, S. & WYNNE-JONES, S. (Eds.), *Socialising Complexity. Structure, interaction and power in archaeological discourse*. Oxford: Oxbow books.
- LANTES-SUÁREZ, O.; PRIETO-MARTÍNEZ, M. A. P. & MARTÍNEZ CORTIZAS, A. (2010) – Caracterización de pastas blancas incrustadas en decoraciones de campaniformes gallegos. Indagando sobre su procedencia. In: SAIZ CARRASCO, M. E.; LÓPEZ ROMERO, R. L.; CANO DÍAZ-TENDERO, M. A. N. & CALVO GARCÍA, J. C. (Eds.), *VIII Congreso Ibérico de Arqueometría. ACTAS*. Teruel: Seminario de Arqueología y Etnología Turolense.
- LAZARICH, M. (1999) – *El Campaniforme en Andalucía Occidental*. Cádiz: Universidad de Cádiz.
- LEMONNIER, P. (1986) – The Study of Material Culture Today: Toward an Anthropology of Technical Systems. *Journal of Anthropological Archaeology* 5, p. 147-186.
- LEMONNIER, P. (1993) – Introduction: Technological choices. Transformation in material cultures since the Neolithic. In: LEMONNIER, P. (Ed.), *Technological choices. Transformation in material cultures since the Neolithic*. 2002 ed. Londres: Routledge.
- MARTIN VALLS, R. & DELIBES DE CASTRO, G. (1989) – *La cultura del vaso campaniforme en las campiñas meridionales del Duero: el enterramiento de Fuente Olmedo (Valladolid)*. Valladolid: Junta de Castilla y León.
- NEUPERT, M. A. (2000) – Clays of contention: an ethnoarchaeological study of factionalism and clay composition. *Journal of Archaeological Method and Theory* 7, p. 249-272.
- ODRIOZOLA, C. P. (2007) – Caracterización cerámica del Carrascalejo. In: ENRÍQUEZ NAVASCUÉS, J. J. & DRAKE, B. (Eds.), *El Campo de Hoyos de la Edad del bronce del Carrascalejo (Badajoz)*. Mérida: Junta de Extremadura, Conserjería de Cultura y Turismo, Dirección General de Patrimonio Cultural.
- ODRIOZOLA, C. P. (2008) – Ídolo antropomorfo de Valada do Mato, estudio científico de la pasta que rellena la decoración incisa. *Saguntum* 40, p. 24-26.
- ODRIOZOLA, C. P. (2009) – The two sides of the Guadiana: Inlayed pottery from 3rd millennium BC alongside the Guadiana River (Spain and Portugal). In: BIRÓ, T. K. (Ed.), *Vessels: inside and outside*. Papers presented at EMAC '07, 9th European Meeting on Ancient Ceramics, 2009 Budapest. Hungarian National Museum.

- ODRIOZOLA, C. P. & HURTADO, V. (2007) – The Manufacturing Process of 3rd Millennium BC Bone Based Incrusted Pottery Decoration from the Middle Guadiana River Basin (Badajoz, Spain). *Journal of Archaeological Science* 34, p. 1749-1803.
- PETREQUIN, P. (1993) – North Wind, South Wind. Neolithic technical choices in the Jura Mountains, 3700-2400 BC. In: LEMONNIER, P. (Ed.), *Technological Choices. Transformation in Material Cultures Since the Neolithic*. 2003 ed. London: Routledge.
- PRIETO MARTÍNEZ, M. D. P. (1998) – *Forma, estilo y contexto en la cultura material de la Edad del bronce gallega: cerámica Campaniforme y cerámica no decorada*. Universidad de Santiago de Compostela.
- STARK, M. T.; BISHOP, R. L. & MIKSA, E. (2000) – Ceramic technology and social boundaries: cultural practices in Kalinga clay selection and use. *Journal of Archaeological Method and Theory* 7, p. 295-331.
- SZIKI, G. A.; BIRO, K. T.; UZONYI, I.; DOBOS, E. & KISS, A. Z. (2003) – Investigation of incrusted pottery found in the territory of Hungary by micro-PIXE method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 210, P. 478-482.

DETERIORO Y ALTERACIONES DE VIDRIOS ROMANOS EN MEDIO MARINO

Teresa Palomar¹, Manuel García-Heras¹ & M^a Ángeles Villegas¹

Resumen

Este trabajo presenta los resultados del estudio arqueométrico realizado en un conjunto de vidrios tardorromanos hallados en el puerto de Mazarrón (Murcia). Los vidrios procedían de objetos de pequeño tamaño y se produjeron mediante soplado. Los análisis químicos demostraron que todos los vidrios son de silicato sódico cálcico de base natrón. Las patologías de deterioro más comunes fueron picaduras, capas desalcalinizadas y depósitos en la superficie. Complementariamente, se realizó un experimento de simulación de ataque químico acelerado para establecer el mecanismo de degradación del vidrio de silicato sódico cálcico en agua sintética de río y de mar. Se comprobó que en ambos casos el mecanismo fue similar, pero la velocidad estimada de degradación fue nueve veces mayor en el agua de mar. Los experimentos de simulación demostraron su utilidad para determinar los patrones de degradación observados en los vidrios subacuáticos de época tardorromana estudiados.

Palabras clave: Vidrio romano, deterioro, medio marino

Abstract

This work reports the results of the archaeometric study carried out in a set of Late Roman glasses found in the Mazarron Harbour (Murcia). The glasses came from small objects and they were produced by blowing. The chemical analyses demonstrated that all were natron-based soda lime silicate glasses. The common degradation pathologies were pits, dealkalinized layers and surface deposits. Additionally, accelerated chemical attacks by simulation tests were conducted to establish the degradation mechanism of soda lime silicate glass in synthetic river and seawater. In both cases, a similar mechanism was confirmed, even though the estimated degradation rate was nine times higher on seawater than on river water. Simulation tests have proved to be useful to determine the degradation patterns observed in the Late Roman underwater glasses here studied.

Keywords: Roman glass, degradation, marine environment

1 – INTRODUCCIÓN

El patrimonio sumergido es escaso pero puede aportar una valiosa información sobre las relaciones comerciales mantenidas por vía marítima a lo largo de la Historia. Los objetos procedentes de medio subacuático suelen localizarse en el interior de un pecio, en las proximidades de un puerto o de forma aislada y descontextualizada en los lechos fluviales o el fondo marino. Las corrientes y mareas producidas en los ríos y mares pueden desplazar las piezas de pequeño y mediano tamaño para quedar finalmente cubiertas por la arena y los limos del fondo. También los organismos vivos pueden influir en el estado de conservación de los objetos o fragmentos del yacimiento subacuático, ya que pueden utilizar el material arqueológico como sustrato o, incluso, como alimento. Los materiales subacuáticos más ampliamente estudiados han sido los metales, como

¹Instituto de Historia, CCHS-CSIC, Madrid. Calle Albasanz 26-28, 28037 Madrid. Spain. teresa.palomar@cchs.csic.es

monedas o aparejos de embarcación, y los materiales cerámicos, principalmente ánforas y piezas de vajilla. De estos últimos materiales destaca su gran estabilidad en condiciones subacuáticas.

Los vidrios recuperados de pecios, tanto fluviales como marinos, son escasos y están poco estudiados. En lo referente a los encontrados en medio marino, muchos de ellos se han localizado en el Mar Mediterráneo (DAL BIANCO *et al.*, 2004) procedentes de pecios de la Edad del Bronce o romanos, aunque también existen trabajos de pecios del siglo XVIII localizados en la costa británica (COX & FORD, 1989). En todos los casos, la composición química de los vidrios es de silicato sódico cálcico, si bien las muestras más modernas presentan un enriquecimiento de óxido de calcio alrededor del 20% en peso. Las principales patologías detectadas en ellos son fracturas, capas de degradación y depósitos.

La determinación del mecanismo químico de degradación es fundamental para entender el desarrollo de las correspondientes patologías de degradación identificadas. Para ello son especialmente útiles los experimentos de simulación de ataque químico acelerado. La temperatura del agua y la composición química del vidrio son los factores determinantes del proceso de degradación, de modo que cuanto más elevada es la temperatura y más abierta es la estructura del vidrio, mayor es la velocidad de corrosión. Las patologías observadas en un experimento de ataque químico acelerado en medio marino fueron cráteres y sales cristalizadas en la superficie (CARMONA *et al.*, 2005).

En este trabajo se ha estudiado un conjunto de vidrios tardorromanos procedente del dragado del puerto de Mazarrón (Murcia). Se ha determinado la composición química de los mismos y sus patologías de degradación. Complementariamente se ha realizado un experimento de ataque químico acelerado mediante ensayos de simulación en agua sintética de río y de mar, con la finalidad de estudiar el mecanismo y la velocidad de degradación.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Descripción de muestras

Los vidrios estudiados en este trabajo están depositados en el Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena (Murcia). Los fragmentos proceden del dragado realizado en el Puerto de Mazarrón en 1978 y se hallaron junto a ánforas, *Terra Sigillata*, cerámica común, punzones de hueso y piezas de plomo. Se recuperaron aproximadamente 9.500 fragmentos de los diferentes materiales y se fecharon en época fenicia, romana y medieval, si bien aproximadamente el 95% de los mismos corresponde a época romana (NEGUERUELA, 2003). El estudio tipológico de las ánforas recuperadas situó la mayoría del material entre los ss. III y VI d.C. (PÉREZ BONET, 1988).

Los vidrios estudiados en el presente trabajo corresponden a seis piezas de pequeño tamaño. Entre ellas se encuentran tres ungüentarios de las formas Isings 28 y 82, así como un asa de botella de forma Isings 50 ó 51 (ISINGS, 1957). El resto de los fragmentos no pudo asignarse a ninguna tipología debido a su elevada fragmentación. El espesor de las paredes de los fragmentos es inferior a 2 mm, salvo el asa de botella, lo que indica que podrían ser vidrios soplados. La coloración es verdosa, amarillenta o incolora y las capas de degradación están bien adheridas.

2.2 – Técnicas de caracterización y experimento de simulación

Las técnicas de caracterización químico-físicas utilizadas para el estudio de los vidrios han sido las siguientes: lupa binocular, microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Las observaciones con lupa binocular se realizaron con un aparato marca Leica modelo MZ16, provisto de una cámara fotográfica Leica modelo DC300. Las observaciones de microscopía óptica (MO) se llevaron a cabo con un microscopio de luz reflejada Leica modelo DM-LM, equipado con una cámara digital Leica DFC 480. Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizaron con un microscopio Hitachi modelo S-3400-N (CCHS-CSIC), usando un voltaje de aceleración de 15kV en modo de electrones secundarios. Las muestras se observaron en superficie y en sección pulida embutidas en una resina polimérica. Antes de la observación, las muestras se recubrieron con carbono como medio conductor, utilizando un recubridor Sputter Coater Polaron SC7620. Los microanálisis por EDS se efectuaron con un espectrómetro microanalizador Bruker AXS (133eV) acoplado al microscopio.

Para llevar a cabo el experimento de simulación de ataque químico acelerado se fundió en el laboratorio un vidrio de silicato sódico cálcico a 1520 °C y se recoció a 600 °C. La composición final de los óxidos mayoritarios del vidrio fue 67% en peso de SiO₂, 18% de Na₂O y 7% de CaO. Este vidrio reproduce la composición promedio del vidrio de época romana consultado en la bibliografía. El experimento de ataque químico se realizó con láminas de este vidrio (10 × 10 × 2 mm) pulidas con una suspensión acuosa de óxido de cerio hasta la obtención de una superficie con calidad óptica (pulido a espejo). Las láminas se sumergieron durante 179 días a 60 °C en dos soluciones acuosas que simulaban el agua de río 30 veces más concentrada (MEYBECK, 1979) y el agua de mar 5 veces más concentrada (MILLERO, 2006). La observación microscópica se realizó cada 5 días. El análisis de las imágenes de MO se realizó utilizando el programa Motic Image Plus 2.0.

3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 – Composición química de los vidrios arqueológicos

El análisis de los vidrios arqueológicos se realizó mediante MEB-EDS en fractura fresca, ya que la delgadez de las paredes y el pequeño tamaño de los fragmentos no permitieron su análisis con una técnica cuantitativa. Los resultados de los análisis demostraron que todos los vidrios son de silicato sódico cálcico de base natrón (Tabla 1). Su composición concuerda con vidrios de cronología tardorromana, que suelen presentar un mayor contenido en óxido de sodio que los vidrios de época imperial, cuya composición se centra en torno a 66% en peso de SiO₂, 17% de [Na₂O + K₂O] y 12% de [MgO + CaO + Al₂O₃] (PALOMAR *et al.*, 2011).

Tabla 1 – Resultados promedio de los microanálisis de EDS en las muestras estudiadas.

		Composición (% en peso)												
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₂	Cl	PbO	MnO
PRM1	Int.	22,6	0,5	2,6	65,8	0,5	5,8	-	0,6	-	0,2	1,3	-	-
	Sup.	2,8	3,9	4,2	76,9	1,3	7,8	-	1,1	-	0,4	1,6	-	-
	C.des.	6,4	1,5	16,9	63,4	4,3	5,0	-	-	-	1,4	1,1	-	-
PRM2	Int.	23,0	0,4	2,5	65,3	0,7	6,0	-	0,6	-	0,3	1,1	-	-
	Sup.	4,1	4,1	3,4	77,3	1,3	8,1	-	0,3	-	0,4	0,9	-	-
	C.des.	6,9	2,0	12,2	71,1	2,3	4,9	-	0,2	-	0,2	0,2	-	-
PRM3	Int.	18,1	4,5	3,4	52,6	7,1	10,9	-	1,3	-	-	0,6	-	1,4
	Sup.	4,3	1,0	9,6	72,8	3,4	3,0	0,8	2,4	0,7	0,8	1,1	-	-
	C.des.	5,8	0,5	11,3	72,8	3,7	1,3	-	2,2	-	0,1	2,1	-	0,3
	Dep.	3,6	1,1	6,1	38,0	2,2	15,2	1,3	4,0	1,0	10,0	1,9	0,9	14,8

Tabla 1 – Resultados promedio de los microanálisis de EDS en las muestras estudiadas.

		Composición (% en peso)												
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₂	Cl	PbO	MnO
	Int.	21,3	1,0	3,3	60,0	1,6	9,3	-	1,4	0,2	0,4	0,6	-	1,0
PRM4	Sup.	9,4	1,5	4,4	67,7	1,6	11,1	0,5	1,3	0,5	0,4	0,8	-	0,9
	C.des.	5,2	1,0	17,0	67,9	5,0	2,1	-	1,0	-	0,4	0,4	-	-
	Int.	18,0	0,5	3,1	65,7	1,2	9,8	-	1,0	-	-	0,9	-	-
PRM5	Sup.	12,2	1,1	6,9	67,0	1,9	8,5	-	1,0	0,1	0,4	1,0	-	-
	C.des.	11,2	1,2	11,7	67,3	3,0	4,2	-	0,4	-	0,3	0,7	-	-
	Int.	18,3	0,9	3,1	62,2	0,7	9,2	0,5	1,6	-	0,2	0,9	-	2,5
PRM6	Sup.	12,6	3,3	5,2	61,4	1,7	9,5	0,9	2,1	-	0,4	0,7	-	2,3
	C.des.	7,0	2,7	7,0	66,2	2,5	7,8	1,0	2,4	-	0,6	0,8	-	2,2

Abreviaturas: Int. (cuerpo interno del vidrio), Sup. (superficie del vidrio con picaduras interconectadas), C.des. (capa desalcalinizada), Dep. (depósitos oscuros), - (no detectado).

3.2 – Caracterización de la superficie de los vidrios arqueológicos

El estado de conservación de cada vidrio depende de su composición química y de las condiciones ambientales particulares a las que estuvo expuesto. Las patologías observadas en su superficie son picaduras, capas desalcalinizadas y depósitos.

Las picaduras son la consecuencia del ataque químico a la superficie del vidrio y se han identificado en todas las muestras. La morfología principal responde a una oquedad circular sin rellenar que puede presentarse de forma aislada o asociada a otras picaduras. Las picaduras interconectadas suelen recubrir toda la superficie del vidrio y son de pequeño diámetro y poca profundidad. Por el contrario, las picaduras aisladas son más profundas y pueden presentar círculos concéntricos exteriores que se relacionan con el frente de ataque químico (Fig. 1 a). El análisis químico de la superficie del vidrio muestra una disminución de los óxidos alcalinos (Tabla 1). Los vidrios con un mayor contenido de SiO₂ y CaO (PRM4, PRM5, PRM6) presentan una pérdida menos notoria (~ 40%) que los vidrios con una menor proporción de SiO₂ y CaO (~ 80%).

Las capas desalcalinizadas son el resultado de la hidratación de la superficie del vidrio y la extracción de iones alcalinos del vidrio (Fig. 1 b). En el caso de vidrios sometidos al ambiente submarino, la homogeneidad del ataque suele ser mayor que en los vidrios enterrados debido al contacto continuo del agua. El análisis de las capas desalcalinizadas muestra una disminución de ~ 70% del óxido de sodio y un aumento proporcional de los óxidos formadores de la red vítrea (SiO₂, Al₂O₃) (Tabla I). Estos resultados están de acuerdo con el mecanismo de intercambio iónico correspondiente al ataque hidrolítico de los vidrios en el que los iones Na⁺ del vidrio se reemplazan por los iones H⁺ del agua circundante.

Por último, en la muestra PRM3 se localizaron depósitos oscuros en la superficie de la capa desalcalinizada (Fig. 1 c). La ausencia de este tipo de depósitos en las otras muestras puede deberse a que no se hayan formado o a que, por causas físicas, se hayan perdido por simple desprendimiento. El análisis químico correspondiente muestra un enriquecimiento significativo de MnO (14,8% en peso) en comparación con el contenido de ese óxido en la capa desalcalinizada (0,3% en peso), y un ligero aumento del porcentaje de Fe₂O₃, PbO y SO₂ (Tabla 1). El aumento de la proporción de los óxidos metálicos está relacionado con la elevada adsorptividad del óxido de manganeso precipitado en la superficie (MCKENZIE, 1980).

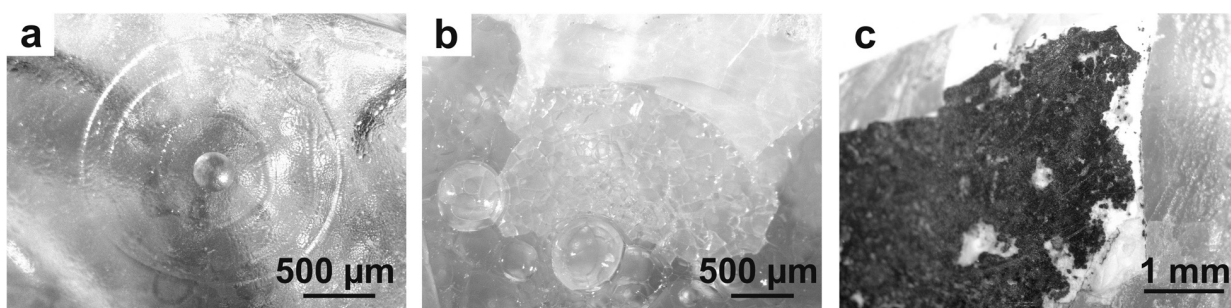


Fig. 1 – Imágenes de lupa binocular de a) una picadura aislada (PRM6), b) capas de irisación (PRM1), c) depósitos oscuros (PRM3).

3.3 – Experimento de ataque químico acelerado

Los experimentos de ataque químico acelerado intentan reproducir la degradación natural mediante una simulación de laboratorio. La observación de las muestras permitió monitorizar la evolución del deterioro. El mecanismo de degradación identificado a través de los experimentos realizados en agua de río y en agua de mar fue similar. En la superficie de las muestras se observó la formación de grietas aisladas que, paulatinamente, crecieron hasta formar cráteres (Fig. 2). La diferencia fundamental de la degradación inducida en agua de río o de mar fue la velocidad de formación de las alteraciones. La superficie del vidrio degradado en agua de mar presentó cráteres más anchos y largos, es decir, con un estado más avanzado de deterioro.

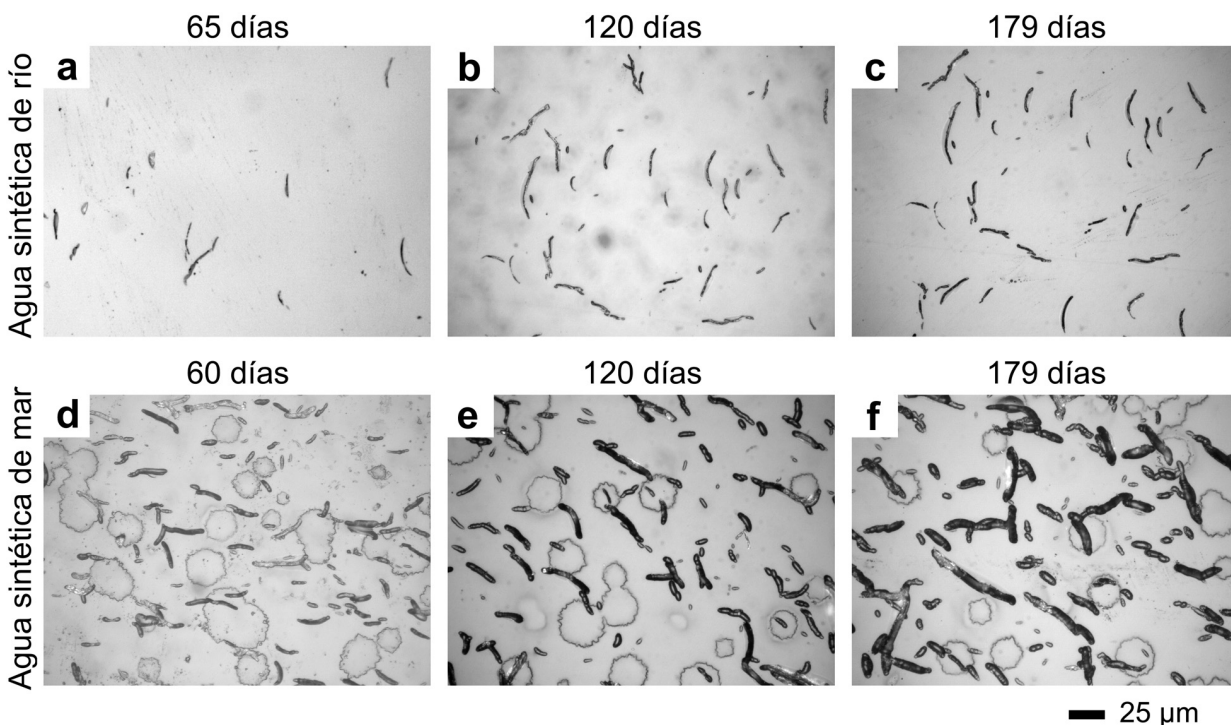


Fig. 2 – Observaciones de microscopía óptica ($\times 50$) de la superficie del vidrio modelo después de a) 65 días en agua de río sintética, b) 120 días en agua de río sintética, c) 179 días en agua de río sintética, d) 60 días en agua de mar sintética, e) 120 días en agua de mar sintética, f) 179 días en agua de mar sintética.

La cuantificación de las grietas y los cráteres permitió estimar la velocidad de ataque para ambas simulaciones: en agua de río y de mar. La representación gráfica de la proporción de superficie degradada frente al tiempo de duración del ensayo muestra una relación lineal creciente (Fig. 3). La pendiente de las rectas indica la velocidad de degradación. Se observa que el vidrio degradado en agua de mar está sometido a un proceso de ataque más intenso y acelerado, ya que posee una pendiente mayor (la velocidad de ataque es más rápida).

Los datos analíticos correspondientes a las rectas de degradación se resumen en la Tabla 2. El coeficiente de correlación de los ajustes de las rectas de la Fig. 3 es prácticamente 1. Es decir, las rectas representan los datos con un error mínimo. La comparación de las velocidades de degradación de los vidrios sumergidos en agua de río y en agua de mar sintéticas muestra que el agua de mar provoca un ataque nueve veces más rápido que el agua de río.

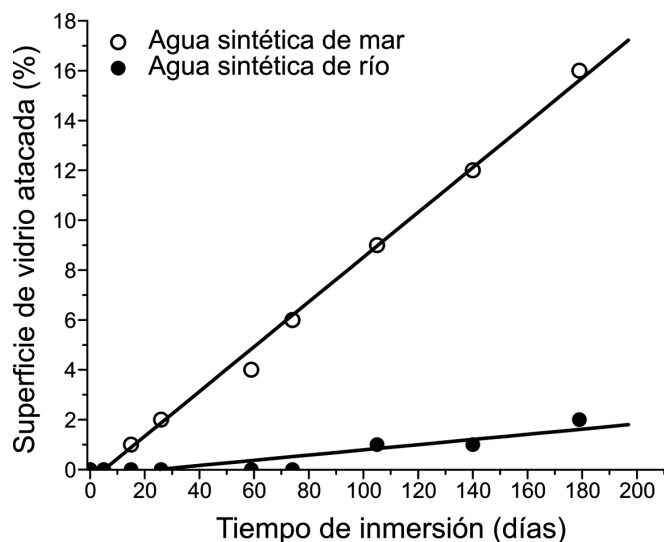


Fig. 3 – Representación gráfica del porcentaje de superficie degradada de los vidrios modelo tras los ensayos de ataque químico acelerado frente al tiempo de inmersión.

Tabla 2 – Parámetros matemáticos de los ajustes de las rectas de la Fig. 3.

Agua sintética	Recta de ajuste	Coefficiente de correlación (R)	Velocidad (% atacado/día)
Agua de río	$y = -0,002 + 10^{-2} x$	0,90928	0,010
Agua de mar	$y = -0,004 + 9,0 \cdot 10^{-2} x$	0,99781	0,090

3.4 – Comparación entre los vidrios arqueológicos y los vidrios modelo

La comparación de los vidrios estudiados (arqueológicos y modelo) revela dos patologías comunes: sales precipitadas y picaduras. Cuando se sobrepasa el punto de saturación, como consecuencia de la evaporación del agua, los compuestos insolubles precipitan en forma de cristales. Se trata de un fenómeno posterior a la extracción de la muestra (arqueológica o modelo) y consecuencia de un secado insuficiente. Las sales precipitadas pueden ser de distinta naturaleza en función del tipo de agua de ataque y de su concentración. En general, las muestras procedentes de agua de río presentan carbonatos, mientras que en las procedentes de agua de mar se hallan cloruros.

En cuanto a la formación de picaduras, en los vidrios arqueológicos son de pequeño tamaño y están interconectadas cubriendo por completo la superficie. Por el contrario, los vidrios modelo sometidos al experimento de ataque químico acelerado demostraron que, después de 179 días, las grietas formadas durante los primeros días se alargaron, ensancharon e interconectaron. Si la degradación continúa con el mismo mecanismo, las picaduras podrían cubrir completamente la superficie del vidrio modelo.

4 – CONCLUSIONES

Se ha determinado la composición química y las patologías de degradación de un conjunto de vidrios subacuáticos de época romana hallados en el puerto de Mazarrón (Murcia). Todos los vidrios estudiados son de silicato sódico cálcico de base natrón. El elevado contenido en óxido de sodio concuerda con el de vidrios de época tardorromana, lo cual confirma la cronología propuesta en la bibliografía (siglos III-VI d.C.). Los vidrios presentaron en su superficie picaduras interconectadas de pequeño tamaño y/o picaduras aisladas con círculos concéntricos externos. Los microanálisis químicos realizados en las picaduras demostraron una importante disminución de los óxidos alcalinos en los vidrios con menor contenido de SiO_2 y CaO . Las capas desalcalinizadas aparecieron homogéneas y presentaron una disminución de ~ 70% de Na_2O y un aumento relativo de los óxidos formadores de la red vítrea (SiO_2 , Al_2O_3), como consecuencia del intercambio iónico inherente al ataque hidrolítico. Por último, los depósitos oscuros que aparecieron encima de la capa de degradación presentaron un enriquecimiento de MnO de hasta el 14,8% en peso.

El experimento de ataque químico acelerado mediante simulación de laboratorio con agua de río y agua de mar sintéticas, demostró que el mecanismo de ataque en ambos casos fue similar. La degradación da lugar a la formación de grietas durante los primeros días del ensayo, posteriormente, se ensancharon y alargaron posteriormente hasta formar picaduras. El porcentaje de superficie degradada frente al tiempo de inmersión muestra una relación lineal. La velocidad de ataque químico estimada es nueve veces mayor en agua de mar que en agua de río.

La comparación de los vidrios arqueológicos y los vidrios modelo revela patologías comunes. La ulterior precipitación de sales en la superficie se produce como consecuencia de un secado insuficiente, siendo los carbonatos y los cloruros las sales más habituales para el agua de río y de mar, respectivamente. Las picaduras formadas por la acción del agua sintética en el vidrio modelo crecen y se interconectan al aumentar el tiempo de inmersión hasta cubrir toda la superficie del vidrio, de un modo semejante a como aparecieron en el vidrio arqueológico. Los experimentos de simulación de ataque químico acelerado con vidrio modelo en aguas sintéticas de río y de mar han demostrado su utilidad para determinar los patrones de degradación equivalentes observados en los vidrios subacuáticos estudiados de época tardorromana.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena (Murcia) las facilidades prestadas para el estudio de los vidrios subacuáticos seleccionados; la financiación parcial de los programas Consolider Ingenio 2010 ref. TCP-CSD 2007-00058 y Geomateriales s2009/MAT-1629; y el apoyo profesional de la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural (TechnoHeritage). T. Palomar agradece una beca predoctoral FPU al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN).

REFERENCIAS

- CARMONA, N.; GARCIA-HERAS, M.; GIL, C. & VILLEGAS, M. A. (2005) – Chemical degradation of glasses under simulated marine medium. *Materials Chemistry and Physics* 94 (1), p. 92-102.
- COX, G. A. & FORD, B. A. (1989) – The corrosion of glass on the sea bed. *Journal of Materials Science*. 24 (9), p. 3146-3153.
- DAL BIANCO, B.; BERTONCELLO, R.; MILANESE, L. & BARISON, S. (2004) – Glasses on the seabed: surface study of chemical corrosion in sunken Roman glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 343 (1-3), p. 91-100.
- ISINGS, C. (1957) – *Roman Glass from Dated Finds*. Groningen and Djakarta: Archaeologica Traiectina.
- MCKENZIE, R. M. (1980) – The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research* 18 (1) p. 61-73.
- MEYBECK, M. (1979) – Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Revue de Géologie Dynamique et de Géographie Physique* 21 (3), p. 215-246.
- MILLERO, F. J. (2006) – *Chemical Oceanography*. 3^a ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- NEGUERUELA, I. (2003) – Panorama del Museo Nacional de Arqueología Marítima y Centro Nacional de Investigaciones Arqueológicas Subacuáticas (Cartagena). *Monte Buciero* 9, p. 149-187.
- PALOMAR, T.; GARCÍA-HERAS, M.; SABIO, R.; RINCÓN, J. M. & VILLEGAS, M. A. (2011) – La evolución del vidrio romano de Emerita Augusta. *Revista de Estudios Extremeños* 67 (3), p. 1143-1162.
- PÉREZ BONET, M. A. (1988) – La economía tardorromana del sureste peninsular: el ejemplo del Puerto de Mazarrón (Murcia). *Antigüedad y Cristianismo* 5, p. 471-501.

ESTUDO ARQUEOMETALÚRGICO DE ARTEFACTOS PROVENIENTES DO CASTRO DE VILA NOVA DE SÃO PEDRO (AZAMBUJA, PORTUGAL)

F. Pereira^{1,2*}, R. J. C. Silva², A. M. M. Soares^{2,3} & M. F. Araújo²

Resumo

O Castro de Vila Nova de São Pedro (VNSP), localizado no concelho da Azambuja, distrito de Lisboa é um povoado com ocupação predominantemente calcolítica (III Milénio a.C.). O estudo incidiu num conjunto de 53 artefactos à base de cobre (na sua maioria em estado fragmentado) pertencente à extensa colecção metalúrgica de VNSP que se encontra depositada no Museu Arqueológico do Carmo (MAC), utilizando micro-espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias (micro-EDXRF), microscopia óptica (OM), microscopia electrónica de varrimento acoplada a micro-análise de raios X (SEM-EDS) e medidas de micro-dureza de Vickers. Os resultados mostram que os artefactos são constituídos essencialmente por cobre e cobre com arsénio, dos quais 38% podem ser considerados ligas de cobre-arsénio (As > 2%). Foi encontrada uma associação estatisticamente significativa entre os artefactos manufacturados nessa liga cobre-arsénio e os classificados como utensílios/armas (lâminas, pontas de seta e punhais). A análise microestrutural mostra que 73% do grupo foi modelado com ciclos de operações de forjagem mais recozimento e 23% dos artefactos receberam uma martelagem final a frio. Foi identificada uma associação entre a presença de uma forjagem final e artefactos apresentando maiores conteúdos em arsénio. Não se encontraram correlações directas entre o conteúdo em arsénio e/ou evidências de forjagem final com a dureza do artefacto. No entanto, foi observado que foi aplicada uma forjagem mais intensa no gume dos artefactos, independentemente do teor de arsénio na liga, obtendo-se uma maior dureza nessa área.

Palavras-chave: Calcolítico, Arsénio, composição elementar, microestrutura, micro-dureza de Vickers

Abstract

The Castro de Vila Nova de São Pedro (VNSP) is an emblematic settlement located at Azambuja, Portugal. It was predominantly occupied during the Chalcolithic period (III Millennium BC). A diversified collection of 53 copper-based artefacts (mostly in a fragmentary condition), belonging to the extensive metallic collection of VNSP deposited at MAC, was studied using micro-EDXRF spectrometry, optical microscopy, SEM-EDS and Vickers microhardness measurements. Results show that the artefacts collection is mainly composed of copper or arsenical copper, being 38% made of copper alloyed with arsenic (As > 2%). A statistically significant association was found between copper alloyed with arsenic and artefacts classified as tools/weapons (blades, arrowheads and daggers). Microstructural analyses show that the majority of this group (73%) was shaped with forging plus annealing operation cycles and 23% received a final cold hammering. An association between the presence of a final forging treatment and artefacts presenting higher arsenic contents was identified. Nevertheless, no direct correlation was found between the arsenic content of the alloy and/or a final forging treatment and artefacts hardness. However, it was observed that a harder forging was applied to the cutting edge of the artefacts and despite the arsenic content in the alloy a high hardness was obtained in this area.

Keywords: Chalcolithic, Arsenic, elemental composition, microstructure, Vickers microhardness

¹CENIMAT/I3N, Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal. *Corresponding author. fpp@campus.fct.unl.pt

²Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal.

³Museu Arqueológico do Carmo, Associação dos Arqueólogos Portugueses, 1200-092 Lisboa, Portugal.

1 - INTRODUÇÃO

A Estremadura Portuguesa é uma região fundamental no estudo da metalurgia do Calcolítico devido à existência de grandes povoados com evidências de produção de metal (SOARES & CABRAL, 1993; SOARES *et al.*, 1996; MÜLLER *et al.*, 2008), de entre os quais se encontra o Castro de Vila Nova de São Pedro (VNSP) (Fig. 1).



Fig. 1 - Localização do Castro de Vila Nova de São Pedro.

Das escavações arqueológicas efectuadas em VNSP foi recuperada uma extensa e diversificada colecção metalúrgica que se encontra depositada no Museu Arqueológico do Carmo em Lisboa (SOARES, 2005). Apesar da grande importância e elevado número de artefactos e materiais relacionados com actividades metalúrgicas que foram recuperados, pouca investigação foi efectuada até ao presente dia (PAÇO & ARTHUR, 1952; PAÇO, 1955, 1964; JUNGHANS *et al.*, 1960, 1968, 1974; MÜLLER & SOARES, 2008). Para além disso, existem também muitas questões controversas, como o uso intencional ou não de arsénio para fabricar uma liga mais dura (ROVIRA, 2004) e/ou tipologias específicas (MÜLLER & SOARES, 2008; MÜLLER E PERNICKA, 2009).

O estudo aqui apresentado de parte da colecção metálica de VNSP pretende contribuir para um conhecimento mais profundo da metalurgia durante o Calcolítico nesta área. Tenciona avaliar o conteúdo em arsénio nos cobs e estabelecer eventuais relações entre as tipologias e funções dos artefactos, determinar as operações de manufatura envolvidas, a sua evolução e contribuição para a produção de um material mais duro e forte.

2 - COLECÇÃO METÁLICA

O conjunto seleccionado para este estudo é composto por 53 artefactos na sua maioria em estado fragmentado. Foi atribuído um código a cada artefacto, de acordo com a tipologia identificada (VNSP seguido de um número e letra correspondente a cada tipologia). Alguns fragmentos apresentam uma tipologia indeterminada devido à forma amorfa ou dimensão reduzida que não permite uma identificação precisa. Os artefactos

foram posteriormente agrupado em quatro conjuntos, de acordo com as suas possíveis funções: utensílios (tipologias: A + C + F), machados (D), utensílios/armas (E + G) e miscelânea (B + H + I) onde se incluem os restantes grupos sem função atribuída (Fig. 2). O grupo dos utensílios/armas inclui os artefactos que tanto poderiam ser usados em actividades domésticas e de produção, como para guerra ou prestígio social. Os machados foram agrupados separadamente porque poderiam ser utilizados tanto como utensílios, armas ou como lingotes (COSTA CARAMÉ *et al.*, 2010; SOARES, 2008).

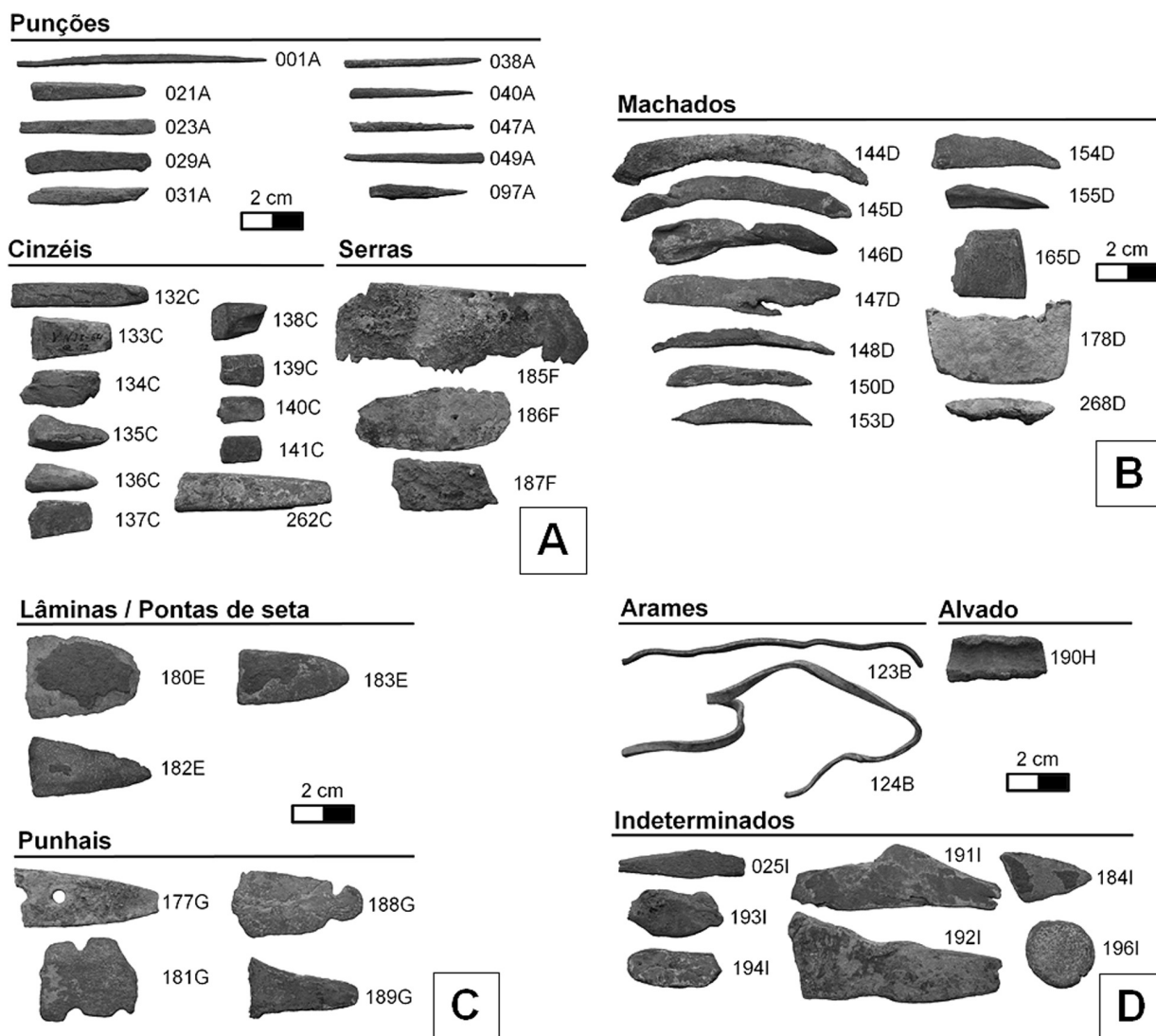


Fig. 2 – A: Utensílios (A + C + F); B: Machados (D); C: Utensílios/Armas (E + G); D: Miscelânea (B + H + I).

3 – METODOLOGIA

A selecção de artefactos em estado fragmentado permitiu pequenas amostragens (em 51 casos) com montagem em resina epóxida, ou a remoção superficial da camada de produtos de corrosão numa pequena área (em 2 casos). Em ambas as situações foram realizados polimentos até 1 µm de granulometria. Os artefactos foram analisados por micro-espectrometria de fluorescência de raios X, de energias disper-

sivas (micro-EDXRF) para a determinação da composição elementar e depois observados no microscópio óptico (OM) para caracterização da sua microestrutura, com observações em campo claro (CC), campo escuro (CE) e sob luz polarizada (Pol), antes e depois de contrastar a amostra. Duas amostras foram também analisadas por microscopia electrónica de varrimento acoplada a micro-análise de raios X (SEM-EDS). As medidas de micro-durezas de Vickers foram efectuadas nas amostras montadas em resina, aplicando uma força de 0,2 Kgf/mm² (HV0,2) durante 10 s num equipamento Zwick-Roell Indentec ZHVµ. Os pormenores relativos à preparação de amostras, bem como aos equipamentos, técnicas e procedimentos analíticos foram anteriormente descritos (FIGUEIREDO *et al.*, 2007; VALÉRIO *et al.*, 2007).

A análise estatística foi efectuada utilizando o Matlab Versão 7.10.0.499 (R2010a), The Mathworks, Inc®. Foram realizados testes t emparelhados da hipótese que duas amostras iguais provêm de distribuições com médias iguais, utilizando a função “t-test” da caixa de ferramentas de estatística. A análise de regressões lineares foi realizada pela função “polytool” também da caixa de ferramentas de estatística. O teste exacto de Fisher foi realizado usando a ferramenta disponível online: <http://www.graphpad.com/quickcalcs/contingency1.cfm>

A hipótese nula foi rejeitada a níveis de significância inferiores a 5% ($p < 0,05$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – *Composição de liga*

Os resultados obtidos pela micro-EDXRF indicam que os artefactos são compostos de cobre e cobre com arsénio (entre 0,10% e 9,13% de As). Verificou-se que 23% das amostras apresentam teores de arsénio inferiores ao limite de detecção ($< 0,10\%$) e que em 38% os teores de arsénio podem ser considerados como impurezas ($0,10\% < \text{As} < 2\%$). Apenas 39% do conjunto analisado, apresenta conteúdos de arsénio que podem ser considerados como elementos de liga ($\text{As} > 2\%$). O conteúdo em ferro foi sempre inferior ao limite de detecção ($< 0,05\%$).

Os sítios arqueológicos ibéricos com as primeiras evidências de metalurgia do cobre apresentam artefactos de cobre e de cobre arsenical (RUIZ TABOADA & MONTERO-RUIZ, 1999), o que se verifica igualmente para esta colecção. A relação entre os teores de arsénio e as tipologias estabelecidas mostram uma tendência para os teores mais elevados de arsénio ($\text{As} > 2\%$) se encontrarem presentes nos utensílios/armas (Fig. 3) que foi estatisticamente comprovada (Teste exacto de Fisher com $p = 0,0131$).

Assim sendo, para o conjunto de utensílios/armas parece ter havido uma escolha intencional de uma liga com um teor mais elevado de arsénio com o objectivo de aumentar a sua dureza e/ou obter uma diferente coloração do cobre, mais amarela (artefactos de prestígio).

4.2 – *Caracterização Microestrutural*

As principais características microestruturais encontradas foram os grãos quase equiaxiais α -Cu com maclas de recozimento e menos frequentemente, bandas de deformação (Fig. 4) o que indica que a maioria dos artefactos de VNSP (73%) foram manufacturados com ciclos de forjagem e recozimento.

Em 23% dos casos foi aplicado um tratamento de forjagem final. Apenas dois exemplares (representando 4%) apresentam microestruturas de vazamento com alguma deformação mecânica, tratando-se possivelmente de artefactos incompletos e abandonados antes de finalizados. Os resultados também apontam para uma associação que se confirmou ser estatisticamente significativa (teste exacto de Fisher, $p = 0,0003$) entre a existência de forjagem final e artefactos (utensílios e utensílios/armas) com teores mais elevados em arsénio ($\text{As} > 2\%$) (Fig. 5).

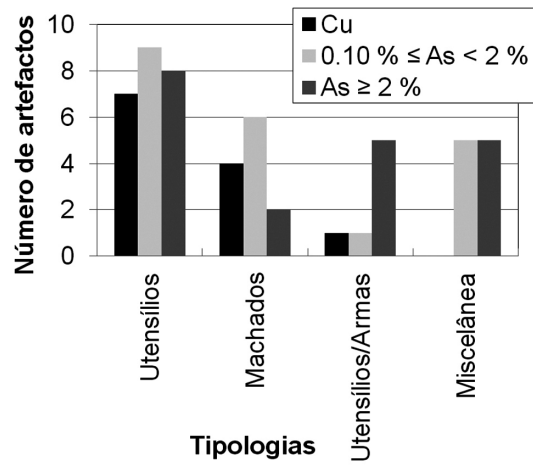


Fig. 3 – Distribuição do teor de arsénio pelos grupos de tipologias.

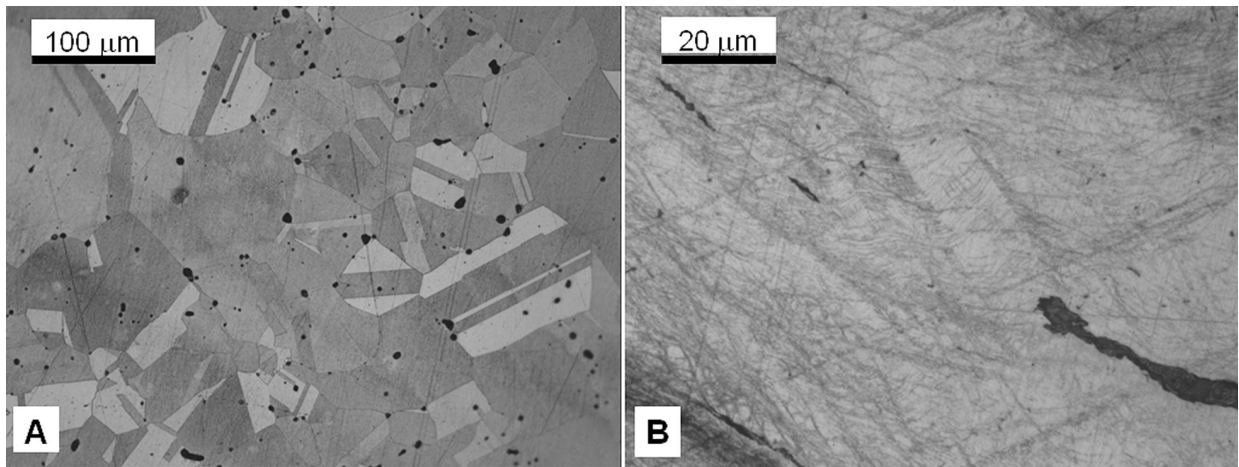


Fig. 4 – Imagens (OM) de A: VNSP133C (As < 0,10%) e B: VNSP025I (As = 3,37%) revelando as maclas de recozimento e as bandas de deformação, respectivamente (ambos sob CC e contrastado).

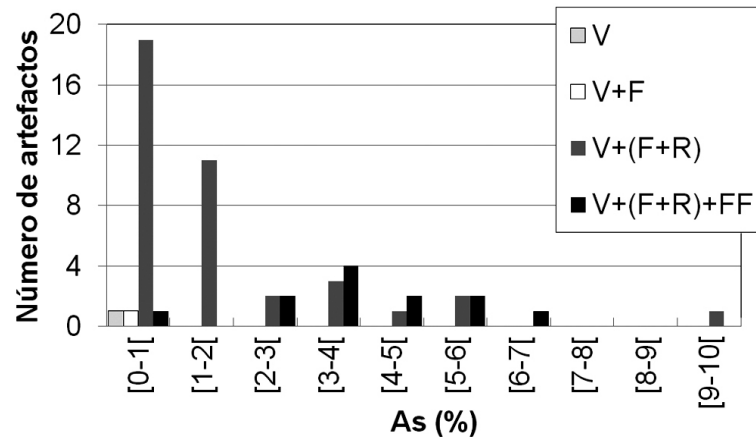


Fig. 5 – Distribuição dos procedimentos de manufactura pelos conteúdos em arsénio.

Assim, nos artefactos com teores de As > 2% e uma aparência mais amarela, poderá ter sido aplicado um forjagem final a frio de forma a obter uma liga mais dura e/ou um tratamento final da superfície.

Nos artefactos de cobre ou com baixos teores de arsénio foi detectada a presença de inclusões vermelhas (sob CE e iluminação Pol). Foram identificadas por SEM-EDS como sendo um composto Cu-O, atribuído ao óxido cuproso (Cu_2O) que ocorre devido a uma decomposição eutética em sistemas Cu-O. Este eutético aparece como uma rede interdendrítica de inclusões de óxidos na matriz de $\alpha\text{-Cu}$ (Fig. 6A).

Em artefactos com teores de arsénio mais elevados, observou-se uma diminuição ou total ausência dos óxidos de cobre devido às propriedades desoxidantes do arsénio (HOOK *et al.*, 1991). A presença de uma fase azul-acinzentada ao longo dos limites de grão $\alpha\text{-Cu}$ (sob iluminação CC, CE e Pol no OM) foi identificada por SEM-EDS como uma fase rica em As (γ) (Fig. 6B), sendo a sua formação atribuída ao fenómeno da segregação inversa do arsénio. Ocorre quando um fluxo de líquido enriquecido de soluto migra para as regiões mais periféricas durante o início da solidificação após vazamento, resultando numa concentração de constituintes de baixa fusão (como o arsénio em ligas de cobre), nas regiões onde a solidificação primeiro ocorre (CRADDOCK, 1995).

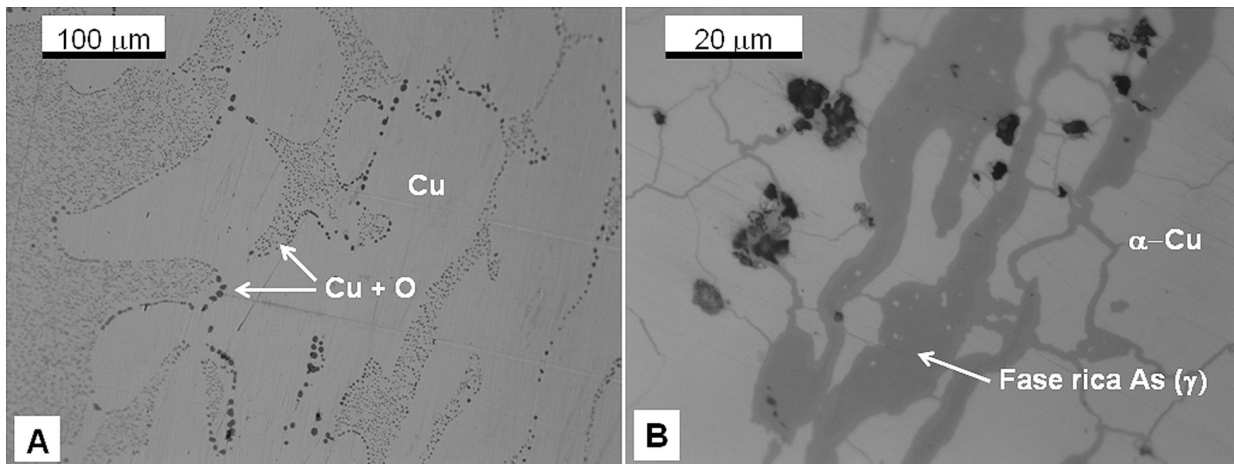


Fig. 6 – A: Imagem (OM) de A: VNSP268D (As < 0,10%) mostrando a identificação por MEV da fase $\alpha\text{-Cu}$ e as inclusões de Cu_2O (Cu + O); B: VNSP148D (As = 9,13%) mostrando a identificação por SEM-EDS da fase rica em arsénio (γ) e da fase $\alpha\text{-Cu}$.

4.3 – Medidas de micro-durezas de Vickers

Alguns autores apontam para uma melhoria das propriedades mecânicas de um metal com adição de arsénio e ciclos termomecânicos de forjagem e recozimento (MOHEN, 1990; ROVIRA, 2004). De forma a estudar o efeito do processo termomecânico no endurecimento da liga foram efectuadas medidas de micro-dureza em 51 das amostras montadas em resina, no centro e, quando aplicável, perto das áreas de gume e lado oposto (designado fractura) (Fig. 7).

A grande dispersão dos valores obtidos não permitiu encontrar nenhuma associação estatisticamente significativa entre o teor de arsénio ou ciclos termomecânicos e as medidas de dureza, provavelmente devido à existência de outros factores (tamanho de grão, constituição das fases e corrosão intragranular) que podem influenciar as medidas de dureza efectuadas.

Na análise de 24 artefactos nas três áreas (gume, centro e fractura) e foi encontrada uma diferença estatisticamente significativa na comparação de dureza entre o gume e o centro (teste t-emparelhado, $p = 0,037$), o que indica a tendência do gume ser mais duro que o centro (Fig. 8).

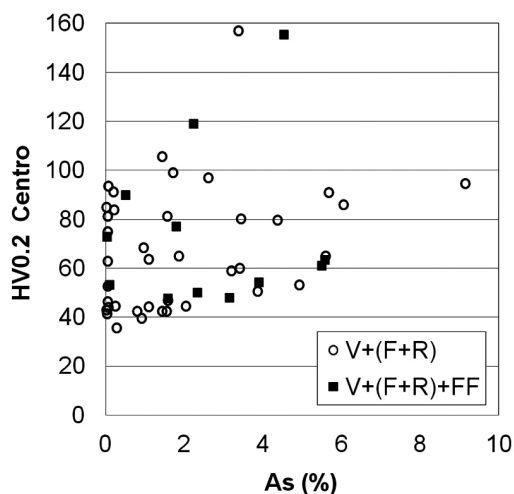


Fig. 7 – Medidas de micro-durezas de Vickers (HV0,2; 10 s) em função dos teores de arsénio dos artefactos e sequências operacionais V + (F + R) e V + (F + R) + FF.

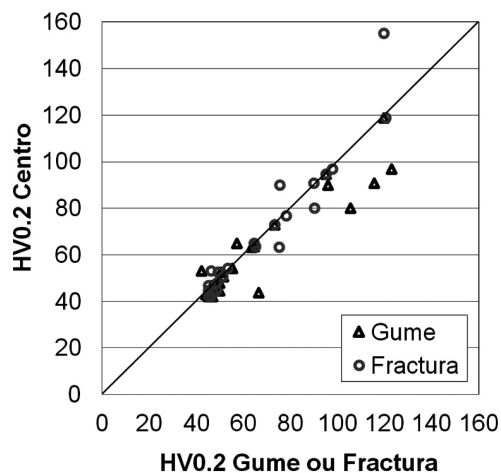


Fig. 8 – Comparação das medidas de micro-dureza de Vickers (HV0,2; 10 s) entre gume e áreas de fractura em relação ao centro.

As diferenças de durezas entre a fractura e centro não são estatisticamente significativas ($p = 0,457$) e apesar de seis dos nove artefactos com teores de As $> 2\%$, apresentarem um gume mais duro, não foi possível confirmar se o aumento de dureza devido a intenso trabalho termomecânico seria mais significativo em ligas de cobre com arsénio, embora a aplicação de um trabalho termomecânico mais intenso nos gumes tenha resultado numa maior dureza.

5 – CONCLUSÕES

A caracterização química e microestrutural, complementada com testes de micro-dureza dos artefactos, permitiram estabelecer correlações entre a composição elementar e a tipologia ou função do artefacto, assim como também entre a composição elementar e as propriedades mecânicas, nomeadamente a sua dureza.

O elevado número de fragmentos de artefactos, alguns com indicação de terem sido cortados, sugere a existência de operações de reciclagem. A diminuição de conteúdos de arsénio durante eventuais operações de reciclagem pode ser uma explicação para a grande variabilidade de arsénio nos artefactos analisados neste estudo. Assim sendo, os artefactos funcionais, sujeitos a um maior desgaste, seriam mais frequentemente reciclados resultando numa redução dos teores de arsénio por perdas por oxidação e evaporação de fumos de As_2O_3 (MCKERRELL & TYLECOTE, 1972). Artefactos de maior prestígio e menor uso iriam apresentar maiores conteúdos em arsénio uma vez que sofreriam menos operações de reciclagem.

Foi encontrada uma associação estatisticamente significativa entre ligas de cobre com teores de arsénio superiores a 2% e artefactos classificados como utensílios/armas, o que pode indicar a escolha de uma liga com maior teor em arsénio de forma a aumentar resistência mecânica do artefacto e/ou a preferência por uma cor mais amarela, mais adequada a artefactos de prestígio/cerimónia (GIUMLIA-MAIR, 2005). Contudo, não se pode excluir a hipótese de alguns artefactos classificados como utensílios, poderem ter tido igualmente uma função cerimonial ou de prestígio. A correlação encontrada entre funções/tipologias dos artefactos e conteúdos em arsénio indicia um grau de controlo sobre a selecção das ligas usadas em VNSP.

O processo de manufactura mais utilizado (73% dos casos) consiste em um ou mais ciclos termomecânicos de forjagem e recozimento das ligas vazadas. A sequência operacional de recozimento seguida de forjagem final (23% dos casos) poderá ter sido efectuada com o propósito de produzir uma liga mais dura. A forjagem final associada a artefactos com teores de arsénio mais elevados também aponta para outra hipótese. Este tratamento poderia ter como objectivo a obtenção de uma superfície final mais apelativa e cuidada, uma vez observou-se que a liga apresenta uma tonalidade mais amarela. É possível que inicialmente a inovação na aparência (liga com uma cor diferente) tivesse sido mais apreciada do que a alteração das propriedades mecânicas.

No que diz respeito às medidas de micro-durezas, foi observado que foi aplicada uma forjagem mais intensa nos gumes dos artefactos e conseqüentemente obteve-se uma maior dureza nesta área, independentemente do conteúdo em arsénio da liga.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho de investigação foi efectuado no âmbito do projecto EARLYMETAL financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (PTDC/HIS-ARQ/110442/2008). Os autores agradecem também o apoio financeiro concedido ao CENIMAT/I3N através do Projecto Estratégico LA25/2011-2012 (PEst-C/CTM/LA0025/2011). F.P. agradece a bolsa de doutoramento (SFRH/BD/78107/2011). Os autores agradecem ao Museu Arqueológico do Carmo/Associação dos Arqueólogos Portugueses pela disponibilização dos materiais.

REFERÊNCIAS

- CRADDOCK, P. T. (1995) – *Early metal mining and production*. The University Press, Cambridge, p. 284-292.
- COSTA CARAMÉ, M. E.; BONILLA, M. D. Z.; GARCÍA SANJUAN, L. & WHEATLY, D. W. (2010) – The Copper Age Settlement of Valencina de la Concepción (Seville, Spain): Demography, Metallurgy and Spatial Organization. *Trabajos de Prehistoria* 67 (1), p. 85-117.
- FIGUEIREDO, E.; VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F. & SENNA-MARTINEZ, J. C. (2007) – Micro-EDXRF surface analysis of a bronze spear head: Lead content in metal and corrosion layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research* 580, p. 725-727.
- GIUMLIA-MAIR, A. (2005) – Copper and copper alloys in the Southeastern Alps: an overview. *Archaeometry* 47 (2), p. 275-292.
- HOOK, D. R.; FREESTONE, I. C.; MEEKS, N. D.; CRADDOCK, P. T. & ONORATO, A. M. (1991) – The early production of copper-alloys in south-east Spain. In: PERNIKA, E. & WAGNER, G. A. (Eds.), *Proceedings of Archaeometry* 90. Basel: Birkhäuser, p. 65-76.
- JUNGHANS, S.; SANGMEISTER, E. & SCHRÖDER, M. (1960) – Metallanalysen kupferzeitlicher und frühbronzezeitlicher Bondenfunde aus Europa, *Studien zu den Anfängen der Metallurgie* 1. Berlin: Gerb. Mann Verlag.
- JUNGHANS, S.; SANGMEISTER, E. & SCHRÖDER, M. (1968) – Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas. *Studien zu den Anfängen der Metallurgie* 2 (1-3). Berlin: Gebrüder Mann Verlag.

- JUNGHANS, S.; SANGMEISTER, E. & SCHRÖDER, M. (1974) – Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas. *Studien zu den Anfängen der Metallurgie* 2 (4). Berlin: Gebrüder Mann Verlag.
- MCKERRELL, H.; TYLECOTE, R. F. (1972) – The working of copper-arsenic alloys in the Early Bronze Age and the effect of the determination of provenance. *Proceedings of the Prehistoric Society* 38, p. 209-218.
- MOHEN, J.-P. (1990) – *Métallurgie préhistorique*. Paris: Masson, p. 97-101.
- MÜLLER, R. & PERNICKA, E. (2009) – Chemical analyses in archaeometallurgy: a view on the Iberian Peninsula. In: KIENLIN, T. L.; ROBERTS, B. (Eds.), *Metals and Society – Studies in honour of Barbara S. Ottaway*. Bonn: Verlag Dr. Rudolf Habelt GMBH, p. 296-306.
- MÜLLER, R. & SOARES, A. M. (2008) – Traces of Early Copper Production at the Chalcolithic Fortification of Vila Nova de São Pedro (Azambuja, Portugal). *Madrider Mitteilungen* 49, p. 94-114.
- PAÇO, A. & ARTHUR, M. L. C. (1952) – Castro de Vila Nova de S. Pedro, II – Alguns Objectos Metálicos. *Zephyrus* 3, p. 31-39.
- PAÇO, A. (1955) – Castro de Vila Nova de S. Pedro, VII – Considerações sobre o problema da Metalurgia, *Zephyrus* 6, p. 27-40.
- PAÇO, A. (1964) – Castro de Vila Nova de S. Pedro, XVI – Metalurgia e Análises Espectrográficas. *Anais da Academia Portuguesa de História*, II Série, 14. Lisboa, p. 159-165.
- ROVIRA LLORENS, S. (2004) – Tecnología metalúrgica y cambio cultural en la Prehistoria de la Península Ibérica. *Revista de Historia* 17, p. 9-40.
- RUIZ TABOADA, A. & MONTERO-RUIZ, I. (1999) – The oldest metallurgy in western Europe. *Antiquity* 73 (282), p. 897-902.
- SOARES, A. M. M. & CABRAL, J. M. P. (1993) – Cronologia absoluta para o Calcolítico da Estremadura e do Sul de Portugal. In: *1.º Congresso de Arqueologia Peninsular, Actas. Trabalhos de Antropologia e Etnologia* 33 (3-4). Porto, p. 217-235.
- SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F.; ALVES, L. & FERRAZ, M. T. (1996) – Vestígios metalúrgicos em contextos calcolíticos e da Idade do Bronze no Sul de Portugal. In: *Miscellanea em Homenagem ao Professor Bairrão Oleiro*. Lisboa: Edições Colibri, p. 553-579.
- SOARES, A. M. M. (2005) – A metalurgia de Vila Nova de São Pedro. Algumas reflexões. In: ARNAUD, J. M. & FERNANDES, C. V. (Eds.), *Construindo a memória. As colecções do Museu Arqueológico do Carmo*. Lisboa: Associação dos Arqueólogos Portugueses, p. 179-188.
- VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F. & CANHA, A. (2007) – EDXRF and micro-EDXRF studies of Late Bronze Age metallurgical productions from Canedotes (Portugal). *Nuclear Instruments Methods B*. 263, p. 477-482.

GEOLOGÍA, LITOLOGÍA E IDENTIFICACIÓN DE ÁREAS FUENTE Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS LÍTICAS DEL YACIMIENTO DEL MODO 3 DE LA DESEMBOCADURA DEL RÍO GUADALMESÍ (TARIFA, CÁDIZ)

Luis Pérez Ramos & Francisco L. Torres Abril¹

Resumen

En este trabajo presentamos la reseña geológica y geomorfológica, así como el análisis litológico del conjunto lítico inédito recuperado en el yacimiento de la desembocadura del río Guadalmesí (Tarifa, Cádiz), con el objetivo de identificar las estrategias de selección y aprovisionamiento de las materias primas líticas utilizadas para la elaboración de las herramientas de trabajo por el *H. neanderthalensis* clásico en el Campo de Gibraltar.

Palabras clave: Paleolítico Medio, Estrecho de Gibraltar, Musteriense, modo 3, Tarifa

Abstract

In this paper we present both a review of geological and geomorphological studies and a lithological analysis of the unpublished lithic assemblage recovered at the site of the river mouth Guadalmesí (Tarifa, Cádiz), with the aim of identifying selection strategies and procurement of lithic raw materials used for tools manufacturing by classic *H. neanderthalensis* in the Campo de Gibraltar.

Keywords: Middle Paleolithic, Strait of Gibraltar, Mousterian, mode 3, Tarifa

1 – INTRODUCCIÓN

El yacimiento de modo técnico 3 de la desembocadura del río Guadalmesí, se localiza en el Cortijo de la Cañada de Guadalmesí (Tarifa, Cádiz), en la orilla norte del Estrecho de Gibraltar (Fig. 1). Fue identificado en el año 1999 durante la campaña de prospección del término municipal de Tarifa como uno de los sitios situados entre “Arroyo de la Viña y Río Guadalmesí” (RAMOS, 2008, p. 120). Sus materiales permanecieron inéditos hasta la realización de la memoria de investigación de tercer ciclo (DEA) de uno de nosotros (LPR)².

¹Miembros del Grupo de Investigación Primeras ocupaciones humanas y sus inferencias socioeconómicas en el extremo sur de la Península Ibérica (HUM-831). primerasocupacioneshumanas@uca.es

²En este artículo se analiza uno de los aspectos, concretamente el de la litología e identificación de áreas de aprovisionamiento de materias primas líticas del yacimiento analizado en la memoria de investigación para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados (DEA), que contó con la codirección de los Profs. Martí Mas (UNED) y Vicente Castañeda (UCA) (PÉREZ, 2010).

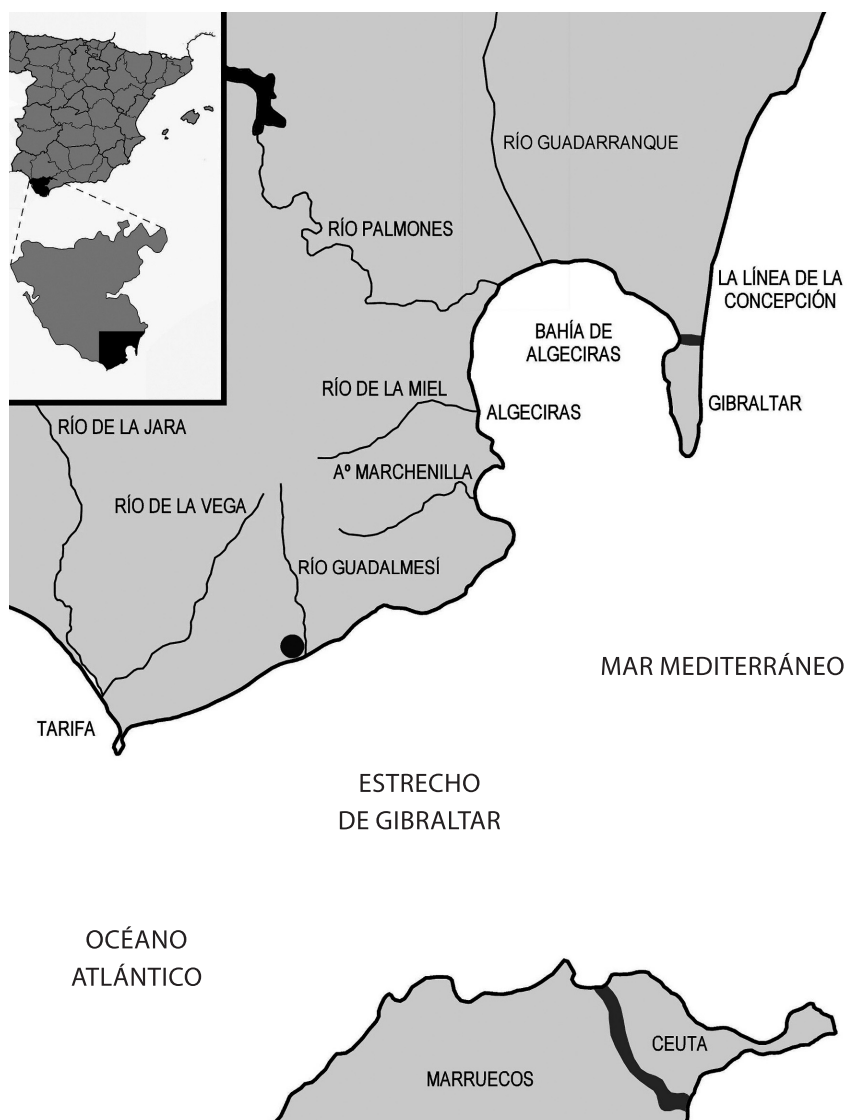


Fig. 1 – Localización geográfica del sitio de la desembocadura del río Guadalmeš.

2 – GEOLOGÍA Y GEOMORFOLOGÍA

La cuenca del río Guadalmeš y el sitio arqueológico localizado en su desembocadura se sitúan en el extremo occidental de la Cordillera Bética, en el conocido como Arco de Gibraltar, gran estructura que conectan los orógenos de ambos lados del Mediterráneo occidental. En ella afloran principalmente sedimentos tipo Flysch, depositados en ambientes de abanico submarino profundo (GONZÁLEZ *et al.*, 1990, p. 31) durante el Cretácico superior-Mioceno inferior y pertenecientes a la unidad paleogeográfica de la Cordillera Bética denominada Complejo del Campo de Gibraltar (CCG) (MARTÍN-ALGARRA, 2008, p. 262).

El tramo alto del río está ocupado por afloramientos de Arenisca del Aljibe, pertenecientes a la Unidad del Aljibe, con contenidos en cuarzo en torno al 90% y tamaños de grano que van desde muy fino a microconglomerado. Son las rocas que originan los principales relieves del Campo de Gibraltar y la materia prima de la

mayoría del conjunto lítico analizado. Los tramos medio y bajo discurren encajados entre las Sierras del Bujeo y del Cabrito, conformadas por materiales pertenecientes a la Unidad de Algeciras-Los Nogales.

El estar situados en el contacto entre las placas litosféricas africana y euroasiática, que tienden a converger, ha provocado un levantamiento generalizado de la orilla Norte del Estrecho (ZAZO *et al.*, 1999, p. 95), que junto con las oscilaciones glacioeustáticas del nivel del mar ocurridas durante el Cuaternario, con fuertes descensos durante los periodos glaciales, y excavación de plataformas de abrasión, durante las altas paradas del nivel del mar (*highstand*) ocurridas en los óptimos interglaciares, ha conformado para nuestra zona unidades morfo-sedimentarias escalonadas que hemos identificado como terrazas marinas correspondientes a épocas interglaciares en las que el mar estaba a alturas similares o pocos metros por encima del nivel actual. Una de estas terrazas guarda estrecha relación con el sitio arqueológico de Guadalmesí.

3 – EL SITIO ARQUEOLÓGICO

El yacimiento (Fig. 2) ha sido puesto de manifiesto por el abarrancamiento producido en el carril que parte del camino paralelo a la costa y va hacia el N para dar acceso al Cortijo Costa. Sobre el acantilado costero de la margen derecha de la desembocadura del Guadalmesí, y a cota + 15 m, hemos localizado un contacto plano entre los materiales terciarios de la Unidad de Algeciras y depósitos fluviales pleistocenos, que interpretamos, basándonos en las bioerosiones localizadas y en los estudios geomorfológicos regionales llevados a cabo por el Grupo PAI. HUM-831 (CASTAÑEDA *et al.*, 2010, p. 370-373), como la plataforma de abrasión de una terraza marina correspondiente a una de las altas paradas del nivel del mar del estadio isotópico 5 (Fig. 3A).

Sobre esta rasa aflora un paquete de conglomerados con cantos muy redondeados, de claro origen fluvial (Fig. 3B), que se corresponderían con los depósitos de la desembocadura del Paleo-Guadalmesí.

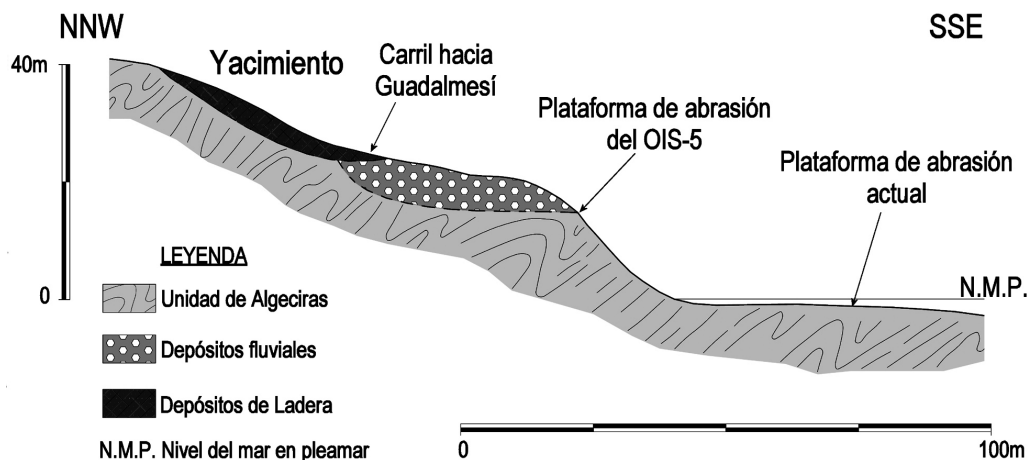


Fig. 2 – Corte geológico del yacimiento de la desembocadura del río Guadalmesí.

Discordantes, encima de la parte más proximal de los sedimentos fluviales y sobre los materiales de la Unidad de Algeciras que ocupan la pendiente anexa, aparecen unos depósitos de ladera de poca potencia consistentes en arenas limo-arcillosas de color 10YR 5/4, con cantos angulosos dispersos de entre 0,5 y 30 cm de diámetro, de origen aluvial-columial (Fig. 3D). Gran parte de las piezas recogidas (Fig. 3E) se localizan a techo de estos depósitos de ladera, seguramente depositados durante el levantamiento tectónico de la costa.

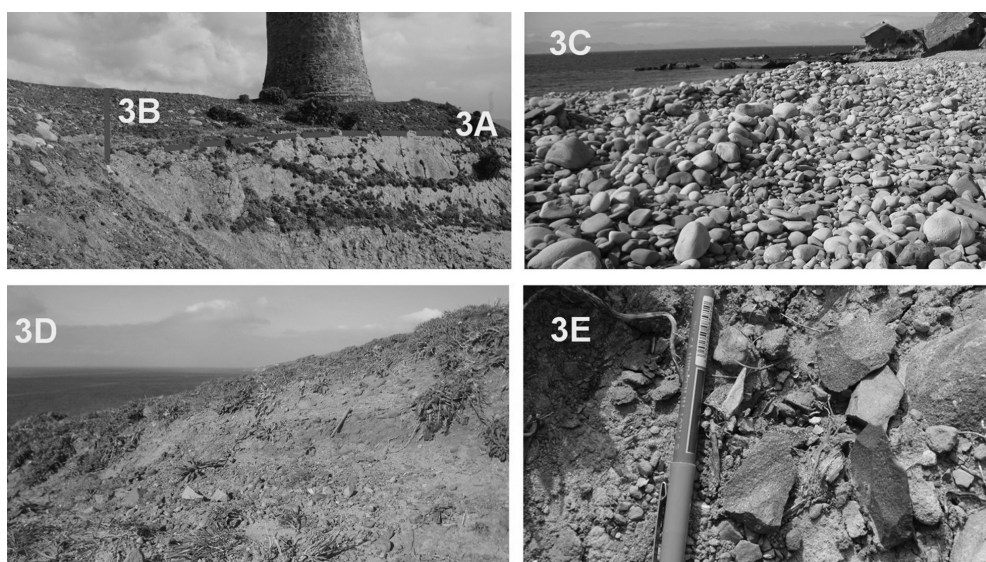


Fig. 3 – (A) Contacto entre plataforma de abrasión del OIS 5 y paquete de cantos rodados depositados en la desembocadura del paleo-guadalmesí; (B) Paquete de cantos rodados depositados en la paleo-desembocadura del río Guadalmesí; (C) Paquete de cantos rodados depositados sobre la plataforma de abrasión actual; (D) Depósitos de ladera que contienen el conjunto lítico analizado; (E) Localización de artefactos líticos a techo de los depósitos de ladera.

4 – SELECCIÓN Y APROVISIONAMIENTO DE MATERIAS PRIMAS E IDENTIFICACIÓN DE ÁREAS FUENTE

En base al estudio geológico y geomorfológico de la cuenca fluvial del Guadalmesí y áreas aledañas y la realización de los estudios litológicos y petrológicos, plateamos la distribución porcentual de materias primas seleccionadas en la explotación y configuración del conjunto lítico (Fig. 4), así como las áreas fuente de cada tipo litológico.

La materia prima seleccionada en la elaboración de los 1321 artefactos líticos analizados (Lám. 1) fue en un 92,7% arenisca, siendo el resto de litologías muy minoritarias. La totalidad de la arenisca seleccionada se corresponde con Areniscas del Aljibe, predominando las de grano medio y fino (Lám. 1A), escogiendo las facies más tenaces, compactas y cementadas, principalmente por sílice, capaces de producir filos diedros activos ante los procesos de talla.

El segundo tipo de roca representado en el yacimiento es el sílex de facies subbética (6,7%), lo que triplica el porcentaje respecto a los sitios de modo 2 del Campo de Gibraltar (CASTAÑEDA *et al.*, 2009, p. 16-17). Los principales tipos son el masivo opaco y translúcido (3,9%) (Lám. 1B) y oolítico (2,3%) (Lám. 1C), mientras que el resto como radiolarita, sílex arcilloso (Lám. 1D), bandeado, brechoide e hidratado presentan proporciones inferiores al 0,4%.

Este tipo de sedimentos se localizan en afloramientos como la Cantera de los Pastores (Algeciras) o el Peñón de Gibraltar, además, cantos de origen subbético, aparecen redepositados en sedimentos del CCG, como en las turbiditas carbonatadas de la base de la Unidad de Algeciras, formadas por fragmentos de calizas, dolomías y sílex erosionados a partir de sucesiones jurásicas y cretácias (Cantera de la Coracha, Los Barrios) (TORRES *et al.*, 2002, p. 61-62). También hay redepositos subbéticos, incluyendo el sílex, en el denominado

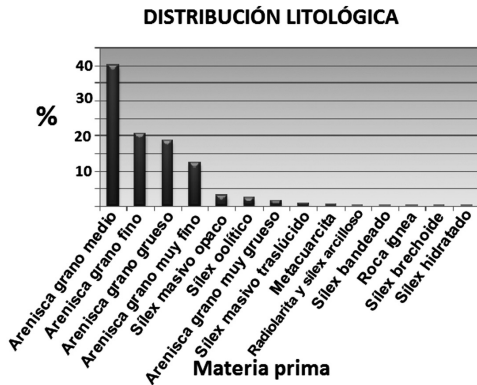


Fig. 4 – Distribución litológica por grupos.

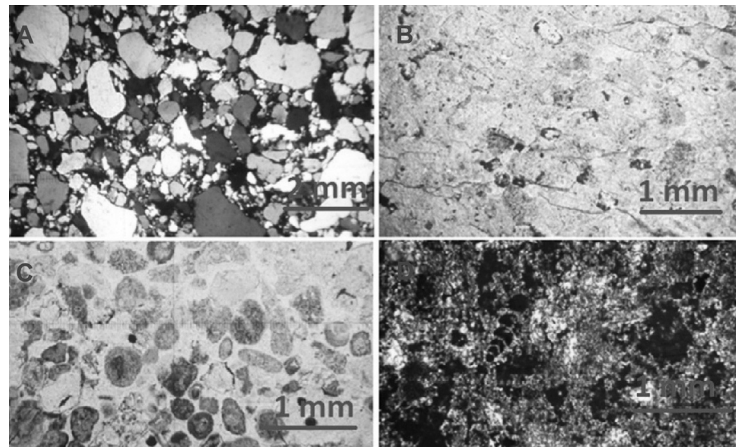


Lámina 1 – (A) Imagen mediante microscopía óptica de una lámina delgada en arenisca de grano muy grueso; (B) Lámina delgada en sílex masivo opaco gris; (C) Lámina delgada en sílex oolítico beige; (D) Lámina delgada en sílex arcilloso, se aprecian orbitolinas y gasterópodos.

“Complejo Tectosedimentario Mioceno con bloques diversos” (HERNAINZ *et al.*, 1991, p. 15-16), ampliamente representado en la comarca.

El tercer tipo de roca presente, la metacuarcita (0,5%) del total, es una roca metamórfica compacta, que se localiza en forma de cantos de cuarcita hercínica en los sedimentos plio-cuaternarios de la Banda Atlántica de Cádiz (GUTIÉRREZ *et al.*, 1991, p. 157), y de cuarcitas alpinas procedentes de los mantos alpujárrides en la cuenca fluvial del río Guadiaro.

5 – RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Basándonos en las analíticas realizadas hemos planteado una serie de conclusiones:

1. Los artefactos líticos analizados han sido elaborados en materias primas autóctonas que se localizan en el propio yacimiento o en el entorno inmediato. La selección de la materia prima lítica fue realizada mediante una explotación directa e inmediata del territorio, en forma de cantos rodados de arenisca del Aljibe aportados por el propio río, procedentes de la erosión de la Sierra del Cabrito y Sierra del Bujeo.

2. La adquisición y transformación de la materia prima lítica tuvo lugar de manera inmediata, en el mismo yacimiento o las inmediaciones para el caso de la arenisca, mientras que para el escaso aporte de sílex se obtuvo de un radio de pocos kilómetros (≤ 20), lo que nos sitúa en el tema de la movilidad (frecuentación cíclica), que debemos valorar en dirección este-oeste a lo largo de la línea de costa, en función de su proximidad o lejanía. Consideramos que la movilidad está relacionada con la captación de materias primas, explotación de los recursos marinos costeros y la apertura hacia el oeste de un espacio abierto que posibilita el acceso a los recursos necesarios para la subsistencia.

3. La secuencia de producción está claramente jerarquizada por la arenisca ($> 90\%$), mientras que la cadena operativa aparece muy fragmentada para otro tipo de rocas como el sílex o la metacuarcita que sirvieron de complemento a la materia prima principal y que fueron introducidos en el yacimiento previamente desbastados.

Este reparto porcentual nos indica que en los sitios en los que no se dispone de sílex estos grupos seleccionan la materia prima que tienen a su alcance, pero siempre la que mejores resultados le aportan tras el proceso de talla, hecho que nos enlaza con el concepto de *variabilidad*.

4. Los análisis granulométricos realizados a las areniscas, evidencian una disminución del tamaño de grano durante este periodo, en relación con los sitios de modo 2 del Campo de Gibraltar (Castañeda *et al.*, 2010, p. 374-375). Esta selección puede estar relacionada con un cambio en las necesidades del grupo, al abandonarse progresivamente los útiles de gran formato y sustituirse los métodos de talla hacia la producción sistemática de BP, con sistemas estandarizados y predeterminados, junto a otros que le sirven de complemento.

REFERENCIAS

- CASTAÑEDA FERNÁNDEZ, V.; PÉREZ RAMOS, L.; TORRES ABRIL, F.; COSTELA MUÑOZ, Y.; JIMÉNEZ-CAMINO, R. & TOMASSETTI GUERRA, J. M. (2009) – Los modelos de reducción lítica en Algetares (Algeciras, Cádiz) durante el modo 2 y su contextualización histórica en el ámbito del Estrecho de Gibraltar. *Espacio, Tiempo y Forma*. Madrid. Serie I, Nueva época. Prehistoria y Arqueología 2, p. 11-37.
- CASTAÑEDA FERNÁNDEZ, V.; TORRES ABRIL, F.; PÉREZ RAMOS, L. & COSTELA MUÑOZ, Y. (2010) – Geología, materias primas, áreas de captación y tecnología de las sociedades de finales del Achelense en el Campo de Gibraltar. *Actas VIII Congreso Ibérico de Arqueometría*. Teruel. p. 369-378.
- GUTIÉRREZ MAS, J. M.; MARTÍN ALGARRA, A.; DOMÍNGUEZ BELLA, S. & MORAL CARDONA, J. (1991) – *Introducción a la Geología de la provincia de Cádiz*. Universidad de Cádiz.
- GONZÁLEZ LASTRA, J.; GARCÍA DE DOMINGO, A. & HERNAIZ HUERTA, P. (1990) – Memoria y mapa geológico de España, escala 1:50.000. Hoja 1077: Tarifa. *Mapa Geológico de España*. Madrid: IGME.
- HERNAIZ HUERTA, P.; GARCÍA DE DOMINGO, A. & GONZÁLEZ LASTRA, J. (1991) – Memoria y mapa geológico de España, escala 1:50.000. Hoja 1074: Tahivilla. *Mapa Geológico de España*. Madrid: IGME.
- MARTÍN ALGARRA, A. (2008) – El Complejo del Campo de Gibraltar. In: VERA, J. A. & MOLINA, J. M. (Coord.) – *Proyecto Andalucía*. Sevilla – A Coruña. Tomo XXVI, Geología II, Capítulo 6, Publicaciones Comunitarias, Grupo Hércules. p. 261-308.
- PÉREZ RAMOS, L. (2010) – *El yacimiento de modo técnico 3 de la desembocadura del río Guadalmeší (Tarifa, Cádiz) y su contextualización histórica en el sur de la Península Ibérica*. Memoria de investigación para la obtención del DEA. Inédito. Departamento de Prehistoria y Arqueología, UNED. Madrid.
- RAMOS MUÑOZ, J. (Coord.) (2008) – *La ocupación prehistórica de la campiña litoral y banda atlántica de Cádiz. Aproximación al estudio de las sociedades cazadoras-recolectoras, tribales-comunitarias y clasistas iniciales*. Serie monografías de Arqueología Junta de Andalucía. Sevilla.
- TORRES ABRIL, F.; GARCÍA-DÍAZ, M.; GÓMEZ-ARROQUIA, M. I. & MARISCAL RIVERA, D. (2002) – Aprovechamiento de materias primas líticas en el territorio del Campo de Gibraltar durante la Prehistoria. *Almoraima* 29. Algeciras, p. 59-69.
- ZAZO, C.; SILVA, P.; GOY, J.; HILLAIRE, C.; GHALEB, B.; LARIO, J.; BARDAJÍ, T. & GONZÁLEZ, A. (1999) – Coastal uplift in continental collision plate boundaries: data from Last Interglacialmarine terraces of the Gibraltar Strait area (south Spain). *Tectonophysics* 301, p. 95-109.

GEOLÓGIA, MATERIAS PRIMAS Y ÁREAS DE CAPTACIÓN DEL SITIO CON TECNOLOGÍA SOLUTRENSE DE LA FONTANILLA (CONIL DE LA FRONTERA, CÁDIZ)

Francisco Torres Abril¹, Luis Pérez Ramos², Vicente Castañeda Fernández³
Yolanda Costela Muñoz⁴ & Verónica Sánchez Loaiza⁵

Resumen

En este trabajo presentamos la reseña geológica y el análisis litológico del conjunto lítico inédito recuperado en la excavación del yacimiento solutrense La Fontanilla (Conil de la Frontera, Cádiz). Se ha realizado el estudio petrológico y tecnológico de los restos materiales localizados en conexión estratigráfica con el objetivo de identificar las estrategias de selección y aprovisionamiento de las materias primas líticas utilizadas para la elaboración de las herramientas de trabajo.

Palabras clave: Solutrense, materias primas, Pleistoceno superior, sílex oolítico

Abstract

In this paper we review geological and lithological analysis of unpublished lithic assemblage recovered in the excavation of La Fontanilla Solutrean (Conil de la Frontera, Cádiz). The study was carried out petrological and technological remnants located in stratigraphic connection with the aim of identifying strategies selection and procurement of lithic raw materials used for the manufacture of tools.

Keywords: Solutrean, raw material, upper Pleistocene, oolitic chert

1 – LOCALIZACIÓN Y ANTECEDENTES

El sitio asociado a las últimas etapas del tecnocomplejo solutrense La Fontanilla (RAMOS *et al.*, 1995, p. 269), localizado a unos 500 m al NW del casco urbano de Conil de la Frontera (Cádiz) (Fig. 1), fue objeto de una intervención arqueológica preventiva por parte de la empresa Arqueogades, S.L., con el asesoramiento científico de la Universidad de Cádiz, durante los meses de junio y julio de 2009, ante la inminente construcción de un edificio de nueva planta.

La parcela de 24.243 m² se dividió en cuatro sectores realizándose un total de 57 sondeos de 1,5 × 5 m (Fig. 2). De todos ellos, tan sólo el sondeo 11 de la Zona 2 fue positivo.

¹Grupo de Investigación Primeras ocupaciones humanas y sus inferencias socioeconómicas en el extremo Sur de la Península Ibérica (HUM-831). primerasocupacioneshumanas@uca.es

²Grupo PAI. HUM-831. Universidad de Cádiz. primerasocupacioneshumanas@uca.es

³Área de Prehistoria. Departamento de Historia, Geografía y Filosofía. Universidad de Cádiz. Avda. Gómez Ulla, s/n. 11003. Cádiz. vicente.castaneda@uca.es

⁴Becaria de FPI. Área de Prehistoria. Departamento de Historia, Geografía y Filosofía. Universidad de Cádiz. Avda. Gómez Ulla, s/n. 11003. Cádiz. yolanda.costela@uca.es

⁵Arqueogades S.L.



Fig. 1 – Localización y vista aérea del sitio solutrense La Fontanilla.

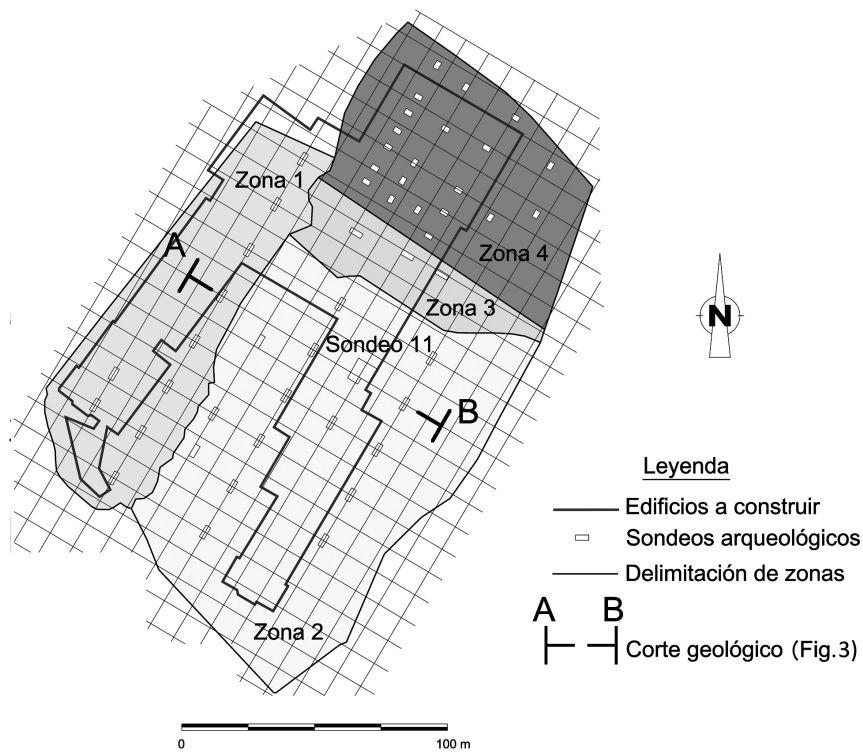


Fig. 2 – Planta de la parcela excavada.

2 – GEOLOGÍA DEL SITIO ARQUEOLÓGICO

El yacimiento se sitúa sobre el acantilado de la playa de La Fontanilla, en los sedimentos cuaternarios que fosilizan un relieve erosivo en materiales marinos (margas y biocalcarentitas) del final del Mioceno (Fig. 3) (GUTIÉRREZ *et al.*, 1991, p. 157).

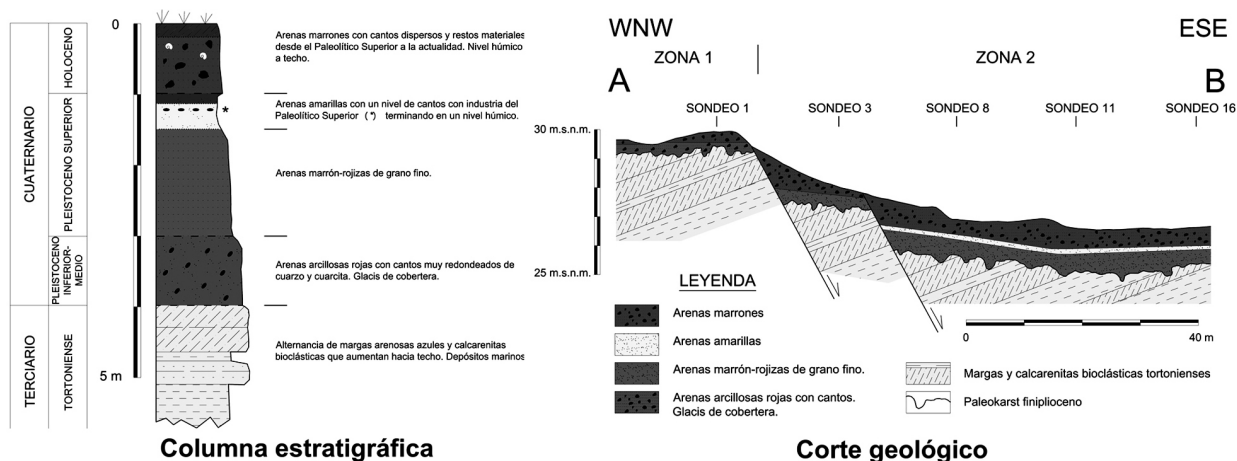


Fig. 3 – Columna estratigráfica y corte geológico de la parcela excavada.

Todo el conjunto aparece afectado por fallas normales de dirección NE-SW (GARCÍA *et al.*, 1990, p. 25), lo que ha condicionado que los depósitos que consideramos del Pleistoceno superior (Arenas Marrón-Rojizas y Arenas Amarillas) aparezcan sólo en los lugares tectónicamente más deprimidos, que en nuestra parcela coinciden, a grandes rasgos, con la Zona 2 (Fig. 2).

La mayoría de los restos materiales solutrenses aparecen redepositados en las Arenas Marrones holocenas (Fig. 3), junto a un conjunto lítico de clara adscripción neolítica, cerámica de diversas edades y restos contemporáneos, debido a las actividades agropecuarias a que ha estado sometida la parcela. Sólo se han localizado artefactos líticos del Paleolítico superior en conexión estratigráfica a techo de las Arenas Amarillas (Fig. 3), en un delgado nivel de cantos de pequeño tamaño localizado en el Sondeo 11 de la Zona 2. Este nivel se excavó en extensión hasta el agotamiento de los productos arqueológicos, y de él proceden la totalidad de restos líticos aquí presentados.

3 – MATERIAS PRIMAS Y ÁREAS DE CAPTACIÓN

Para el presente trabajo hemos estudiado únicamente la litología y tecnología de las piezas localizadas en conexión estratigráfica. Descartando las esquirlas y los deshechos, suponen un total de 474 productos líticos, de los que un 98,6% están elaborados en sílex de distintas variedades (Fig. 4).

Por criterios de localización de áreas fuente, hemos centrado nuestro estudio en los sílex oolíticos que a menudo adquieren porosidad por desprendimiento y pérdida de oolitos (Lámina 1-A), y que suponen un 25,3% del total.

El análisis con microscopio petrográfico de las láminas delgadas elaboradas sobre material arqueológico de este tipo de sílex muestra pelets y bioclastos, además de oolitos de entre 0,1 y 0,5 mm, reemplazados por sílice con distintos grados y una matriz más silicificada (Lámina 1-B).

El sílex oolítico es frecuente en el Jurásico medio (Aalenense-Bathonense) de las series subbéticas del tránsito umbral/surco, encontrándose en niveles silicificados, que a veces pueden seguirse lateralmente decenas de metros, de series de calizas oolíticas redepositadas (turbiditas oolíticas) (MARTÍN ALGARRA, 2008, p. 67). Los afloramientos más cercanos al yacimiento estarían en el NE de la provincia de Cádiz, en series de características intermedias entre el Subbético medio y el Penibético, como las Sierras de Lijar, Malaver

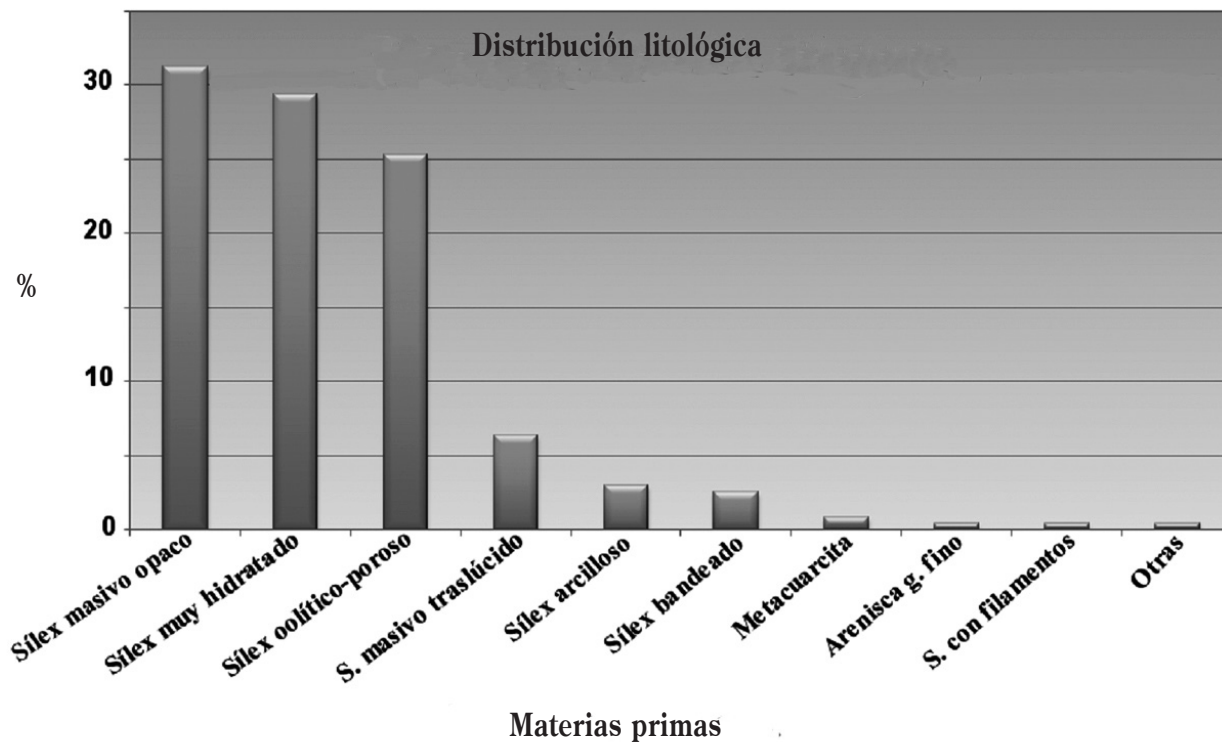


Fig. 4 – Distribución porcentual de las materias primas líticas en el yacimiento de tecnología solutrense La Fontanilla.

y Lagarín, y en las Escamas del Corredor del Boyar de la Sierra de Grazalema. También aparece sílex oolítico formando bloques aislados dentro de conglomerados terciarios del Complejo del Campo de Gibraltar, alimentados a partir de terrenos jurásicos circundantes, tipo Formación Malaver (Lozano *et al.*, 2010a, p. 4) o Guadalteba (Lozano *et al.*, 2010b, p. 164).

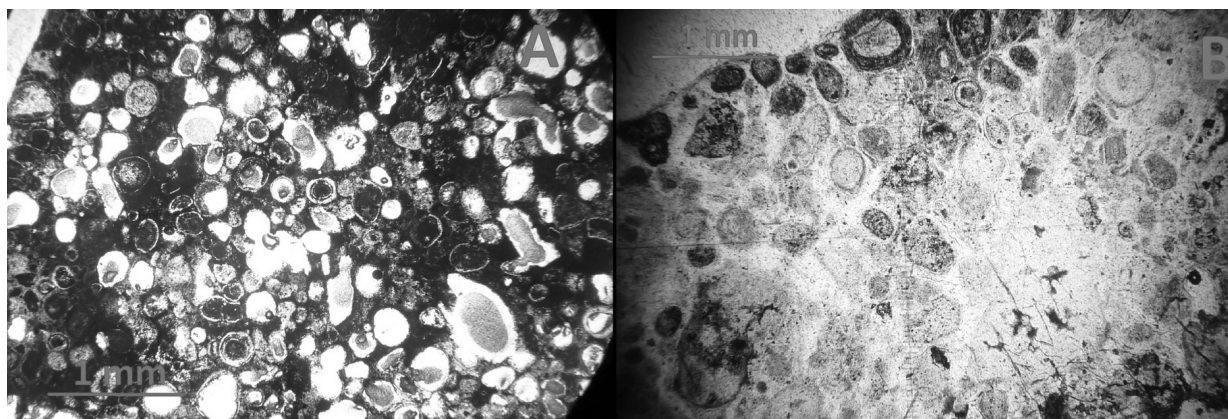


Lámina 1 – Imagen mediante microscopía petrográfica con luz polarizada de láminas delgadas realizadas en piezas arqueológicas solutrenses de La Fontanilla. A: Sílex oolítico con porosidad por pérdida de oolitos (LDP), B: Sílex oolítico con pelets y bioclastos (LDP).

4 – DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Relacionamos el sitio de tecnología solutrense La Fontanilla con la ocupación del territorio y el aprovechamiento de los recursos naturales que ofrece este espacio, en la banda costera atlántica de Cádiz y en las cercanías del río Salado. Además existen surgencias de agua en las proximidades que dan nombre al lugar (La Fontanilla, Fuente del Gallo, etc.). Así mismo la situación sobre el acantilado y dominando la amplia llanura litoral que existía a sus pies en esos momentos de máximo glacial, incidirían en la idoneidad de la elección del lugar.

Proponemos, sin embargo, un origen alóctono para la gran mayoría del material pétreo, basándonos en: que el único material silíceo de la zona, los niveles conglomeráticos de las Arenas Arcillosas Rojas (Fig. 3), contienen cantos de pequeño tamaño, entre 1 y 2 cm de media, de cuarcita y cuarzo principalmente, materias primas que no tienen representación en el yacimiento, y en que la cadena operativa aparece claramente fragmentada en todos los tipos de rocas presentes en el yacimiento, en base a los bajísimos índices porcentuales de BN1GE y BP con presencia de córtex, lo que indica que su aporte al sitio se realiza previamente desbastado, posiblemente en el lugar de captación.

Las áreas fuente para el abastecimiento del material pétreo más cercanas al yacimiento estarían situadas entre 50 y 80 km del lugar, en las Sierras Subbéticas del NE de la provincia de Cádiz y NW de la de Málaga donde, como hemos visto, existe la materia prima seleccionada en la explotación y configuración del conjunto lítico analizado de La Fontanilla, hecho que nos sitúa en el debate de la movilidad y ocupación del territorio por parte de estas bandas de cazadores-recolectores y en el cambio que se ha producido en las necesidades del grupo, donde se ha abandonado la selección de un tipo de roca como es la arenisca, predominante en la comarca en épocas anteriores, en favor del sílex, posiblemente relacionado con el cambio producido en las distintas estrategias y métodos de talla hacia la obtención de soportes laminares y sobre hojas.

REFERENCIAS

- GARCÍA DE DOMINGO, A.; GONZÁLEZ LASTRA, J. & HERNÁIZ HUERTA, P. (1990) – Memoria y mapa geológico de España, escala 1:50.000. Hoja 1073/1076: Vejer de la Frontera. *Mapa Geológico de España*. Madrid: IGME.
- GUTIÉRREZ MAS, J. M.; MARTÍN ALAGARRA, A.; DOMÍNGUEZ BELLA, S. & MORAL CARDONA, J. (1991) – *Introducción a la Geología de la provincia de Cádiz*. Universidad de Cádiz.
- LOZANO RODRIGUEZ, J. A.; MORGADO, A.; MARTÍN ALGARRA, A.; AGUAYOL, A.; GARCÍA, D.; MORENO, F. & TERROBA, J. (2010) – La explotación prehistórica e histórica de la montaña de Malaver (Ronda, España): un patrimonio minero singular. *XI Congreso Internacional de Patrimonio Geológico y Minero*. Huelva. XV Reunión Científica.
- LOZANO RODRIGUEZ, J. A.; MORGADO, A.; PUGA, E. & MARTÍN ALGARRA, A. (2010) – Explotaciones del sílex tipo “Turón” (Málaga, España): localización y caracterización petrológica y geoquímica. *Geogaceta* 48, p. 136-146.
- MARTÍN ALGARRA, A. (2008) – El Subbético de las provincias de Málaga y Cádiz. In: VERA, J. A. & MOLINA, J. M. (Coord.), *Proyecto Andalucía*. Sevilla / A Coruña. Publicaciones Comunitarias, Grupo Hércules, 26, p. 49-110.
- RAMOS, J.; CASTAÑEDA, V. & GRACIA, J. (1995) – El asentamiento al aire libre de La Fontanilla (Conil de la Frontera, Cádiz). Nuevas aportaciones para el estudio de las comunidades de cazadores-recolectores especializados en la banda atlántica de Cádiz. *Zephyrus* 48, p. 269-288.

CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL E TIPOLOGICA DA CERÂMICA INDUSTRIAL DO TERRITÓRIO DE CONIMBRIGA

R. Triães¹, J. Coroado¹ & F. Rocha²

Resumo

A existência de um número significativo de materiais cerâmicos de construção e de pesos de tear nas ruínas de Conimbriga e em duas *villae* do seu território, permitiu coligir, estudar e sistematizar as diferentes formas. A partir da selecção e recolha de amostras destes materiais foi possível estabelecer uma caracterização composicional e tecnológica neste território. O estudo tipológico dos materiais de construção baseou-se na recolha das formas e dimensões, tendo sido classificados em tipos segundo a forma e em subtipos segundo as respectivas dimensões. Quanto aos pesos de tear foram classificados consoante o seu formato, anotando as diferentes particularidades, nomeadamente o número de orifícios, as marcas e o peso.

O estudo das características composicionais dos materiais cerâmicos foi efectuado por difracção de raios X (DRX) e por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) em dispersão de comprimento de onda. Dos resultados obtidos por FRX foi realizada a análise estatística multivariada, sendo de assinalar a relativa homogeneidade em alguns grupos, nomeadamente para os materiais de construção de Conimbriga e nas semelhanças entre pesos de tear encontrados nos vários locais estudados.

Palavras-chave: Conimbriga, Cerâmica de construção, Pesos de tear, DRX, FRX, Análise grupal, Análise em componentes principais

Abstract

The existence of a significant number of construction ceramics materials and loom weights Conimbriga and in two *villae* of its territory, allowed to collect, study and organize the various forms. From the selection and sampling of these materials was possible to establish a compositional and technological characterization of this territory. The typological study of the construction ceramic materials was based on registration of shapes and dimensions, have been classified into types according to their shape and in subtypes according to their dimensions. As for the ceramic loom weights were classified according to their shape, noting the various details, including the number of holes, marks and weight.

The study of the compositional characteristics of the ceramic was made by X-ray diffraction (XRD), and X-ray fluorescence spectrometry (XRF). From the results obtained by XRF analysis was performed multivariate statistics, and point out the relative homogeneity in some groups, particularly for the construction ceramic materials of Conimbriga and into the *pondera* found in the diferents sites in study.

Keywords: Conimbriga, Bricks, Loom weights, XRD, XRF, Cluster analysis, Principal components analysis

1 – INTRODUÇÃO

As ruínas da cidade de Conimbriga situam-se a cerca de 15 km de Coimbra (*Aeminium*), na freguesia de Condeixa-a-Velha, concelho de Condeixa. O território desta *civitas* teria a sua fronteira meridional no paralelo de Alvaiázere ou Ansião, confrontando com o território de *Seilium* (Tomar), e no paralelo de Pombal com

¹Instituto Politécnico de Tomar – GeoBioTec, Campus de Tomar, Estrada da Serra – Quinta do Contador, 2300-313 Tomar, Portugal. rtriaes@ipt.pt; jcoroado@ipt.pt

²Universidade de Aveiro – GeoBioTec, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal. tavares.rocha@ua.pt

os limites territoriais da *civitas* de *Collipo* (Leiria). A Norte, o Rio Mondego seria provavelmente a fronteira com *Aeminium* (Coimbra), e a Serra da Lousã seria talvez o limite Oriental do território (ALARCÃO, 1988, p. 46). As primeiras grandes obras públicas foram iniciadas no período do Imperador Augusto, nos finais do século I. a.C., e continuadas durante o período flaviano, altura em que terá ascendido à categoria de *municipium*. A atribuição de uma cronologia dos materiais cerâmicos de construção na cidade de Conimbriga não é simples. No entanto, nas estruturas da ocupação da Idade do Ferro escavadas na zona do fórum durante as escavações luso-francesas foram identificados materiais cerâmicos de construção de produção romana, com uma cronologia dentro do último quartel do século I a.C. (ARRUDA, 1988-1989, p. 99). A fase de maior produção de materiais cerâmicos deverá corresponder ao período de maior desenvolvimento da cidade, entre o século I d.C. e o final do século II d.C. (CORREIA, FERNANDES & RUIVO, 2001, p. 158). O número de tipologias identificadas é significativo e ilustra a capacidade de resposta do lado da produção em satisfazer as necessidades de construção. Não só é importante a quantidade de tipologias, mas também a diversidade de dimensões dentro de cada uma delas. Através da classificação tipológica foi possível perceber a existência de alguma especialização na actividade de produção de materiais cerâmicos de construção assim como a sua articulação com o sector da construção propriamente dita (TRIÃES, 2004).

2 - PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO

Os dados sobre produção de cerâmica industrial no território de Conimbriga são essencialmente fornecidos pelos próprios materiais, através da sua utilização e tipologias, mas também das marcas e grafitos que apresentam. As marcas epigráficas encontradas em Conimbriga documentam alguns proprietários de oficinas, provavelmente ligados também à produção de pesos de tear, assim como de alguns operários (CORREIA *et al.*, 2004, p. 303-310; CORREIA, FERNANDES & RUIVO, 2001, p. 153-156). Uma marca em relevo identificada num fragmento de tijolo parece apontar para a intervenção dos poderes municipais na produção de materiais cerâmicos de construção (CORREIA, *et al.*, 2004, p. 308). A descoberta de materiais cerâmicos com marcas semelhantes noutros locais do território de Conimbriga, permite inferir sobre os limites para a difusão regional destes materiais (CORREIA, FERNANDES & RUIVO, 2001, p. 157). Embora a produção de materiais cerâmicos industriais seja uma actividade especificamente urbana (RICO, 1993, p. 65), ainda não foi identificada qualquer estrutura que indique a presença de um forno em Conimbriga ou nas suas imediações. A proximidade dos mercados é essencial para viabilizar economicamente este tipo de produção urbana (JUAN TOVAR, 1990, p. 294), uma vez que o seu valor unitário seria relativamente baixo.

No que respeita aos pesos de tear, foram seguidas as indicações de trabalhos anteriores sendo considerado desta feita o estado de conservação de cada unidade e o seu peso, de modo a poder estabelecer uma correlação entre ambos. É nos pesos de tear que se observa uma maior dispersão regional, sobretudo pelas características das marcas em relevo e tipologia destes elementos.

A utilização dos materiais cerâmicos de construção em Conimbriga é bastante diversificada e em alguns casos, como nos edifícios termais, o uso destes é muito importante, suportando bem temperaturas elevadas. Nestas estruturas são usadas diversas tipologias de materiais cerâmicos especialmente produzidas para o efeito, como na construção dos arcos de suporte da *suspensura*, criação de paredes duplas, fornalhas, pavimentos, canalizações, entre outras.

Em alvenaria foram aplicados materiais cerâmicos em diversas situações e em diferentes tipos de edifícios. Aplicados também na construção de muros de canteiros e tanques, a revestir muros em alvenaria de pedra, na

regularização de muros em pedra e em alvenarias mistas de pedra e tijolo, na construção de canalizações de esgotos, pavimentos, pilares e lintéis. Uma utilização importante nesta cidade é na construção de colunas cujos tijolos têm formato triangular e encontram-se nos peristilos e em alguns átrios e pórticos de vários edifícios. Embora sem registo *in situ*, uma das utilizações mais usadas e especializadas de cerâmicos de construção foi exactamente nas coberturas, através da justaposição de *tegulae* e *imbrices*.

Atendendo ao número e variedade dos materiais cerâmicos de construção encontrados em Conimbriga ser relativamente elevado, procedeu-se à sua classificação tipológica e ao estudo da respectiva utilização/função de cada elemento cerâmico na arquitectura (TRIÃES, 2004, p. 73-87), tal como outros efectuados para o império romano (ADAM, 1989; HOFMANN, 1975; RIGHINI, 1999; GISBERT, 1999; DIAS, 1997, 1999).

A classificação tipológica baseou-se, essencialmente, na forma das unidades. Contudo, a função/utilização foi considerada, pontualmente, na definição de subtipos que representam as variações dimensionais de cada forma. A maioria dos materiais cerâmicos apresenta dimensões indexadas às tradicionais medidas romanas, isto é, ao pé e ao palmo, principalmente, correspondendo à métrica actual a 0,296 m e 0,074 m, respectivamente. A classificação foi efectuada recorrendo às medidas consideradas importantes para caracterizar a forma dos materiais em unidades métricas do sistema internacional (SI) fazendo-se, sempre que pertinente, a correspondência às unidades padrão romanas. Quanto aos pesos de tear, a definição das tipologias teve essencialmente em consideração a sua forma, sendo também registadas as dimensões, o peso e o número de orifícios.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Na selecção das amostras dos materiais cerâmicos de construção consideraram-se elementos de diversas tipologias, funcionalidades, tipo de edifício e as marcas apresentadas. Para os pesos de tear adoptou-se também como critério uma amostragem bastante diversificada, considerando as tipologias, dimensão, peso e as marcas/grafitos que ostentavam. Foram consideradas amostras de materiais cerâmicos de construção de Conimbriga (CNB), da *villa* do Rabaçal (RBC) (Penela) e de *Aeminium* (AMN) (Coimbra) e pesos de tear destes três locais e ainda da *villa* de Dordias (DOR) (Soure).

A identificação das fases cristalinas foi determinada por difracção de raios X (DRX), após redução das amostras a pó, usando um equipamento Philips com um controlador PW 1710, goniómetro PW 1050/81 e radiação de $\text{CuK}\alpha$. As definições operacionais usadas foram 45 kV e 40 mA. A composição mineralógica das amostras foi determinada no intervalo de $4\text{-}60^\circ 2\theta$.

A composição química foi obtida por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (FRX). Os elementos maiores foram determinados em amostras reduzidas a pó fundidas com o auxílio do fundente “Spectromelt A12” na razão de 1:9, e os elementos menores foram obtidos usando amostra em pó prensada. A análise de ambos os tipos de pastilhas foi realizada num espectrómetro Philips 1410/00, usando a radiação de $\text{CrK}\alpha$. A perda ao rubro foi obtida através do cozimento das amostras a 1000°C , durante 3 horas.

No tratamento dos dados foram usadas duas técnicas de análise estatística multivariada, a análise em componentes principais e a análise grupal. Na análise em componentes principais a matriz de dados foi normalizada e o parâmetro de semelhança utilizado foi o coeficiente de correlação de Pearson. Na análise grupal foi escolhido o método de Ward’s, sendo utilizado como parâmetro de semelhança a distância euclidiana.

4 - RESULTADOS

Na Fig. 1 é apresentado um conjunto de difractogramas representativo da amostragem realizada. As fases identificadas são muito semelhantes e correspondem ao quartzo (Q), e em algumas amostras feldspatos (F) e micas (M). As fases cristalinas identificadas são relativamente homogêneas para as amostras, não sendo possível observar de forma clara grupos com características muito marcadas.

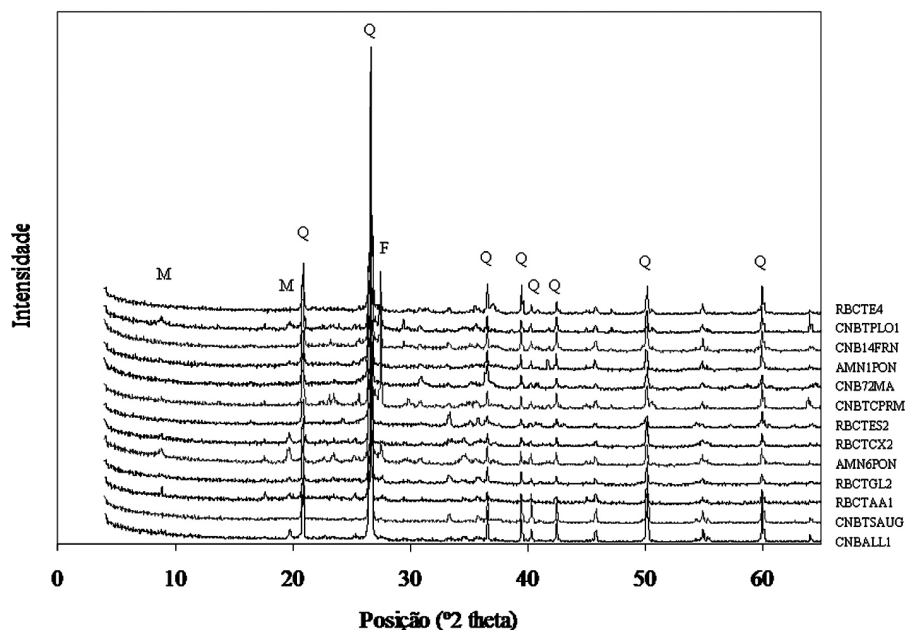


Fig. 1 - Difractogramas das amostras de materiais cerâmicos industriais do território de Conimbriga, representativas do conjunto em análise.

A análise química por FRX considerou um conjunto elevado de elementos, sendo que para a análise estatística alguns deles não tenham sido considerados pois apresentavam valores próximos dos limites de detecção. Em algumas amostras não existia o registo de todos os elementos. Deste modo foram considerados 23 elementos e o seu teor, após standardização, foi alvo de tratamento por técnicas de estatística multivariada. A partir dos resultados obtidos da análise em componentes principais (Fig. 2) e da análise grupal (Fig. 3), verifica-se uma efectiva mistura de materiais recolhidos em 4 sítios arqueológicos. De um modo geral não é possível, pelo menos para já, assumir que existe uma diferença na composição das amostras. No entanto, foi possível perceber alguns aspectos até agora pouco claros, inclusivamente, do ponto de vista da sustentabilidade dos dados estatísticos. Em várias situações foram amostrados dois elementos da mesma tipologia e do mesmo local, ou com marcas idênticas, esgrafitadas e em relevo, quer para os pesos de tear quer para os materiais de construção os resultados da análise estatística demonstram claramente a sua semelhança (Fig. 3). Dado terem uma proveniência num território limitado e com características geológicas semelhantes, as diferenças de composição química não são muito relevantes. Outro dos aspectos que este estudo pretendia dar resposta prendia-se com a difusão dos materiais no território, sendo possível identificar materiais de sítios diferentes nos grupos considerados. Como o número de amostras varia bastante em cada local, nem sempre é possível estabelecer essa comparação. No essencial, a análise em componentes principais e a análise grupal apresentam os mesmos resultados no agrupamento das amostras, que optámos por

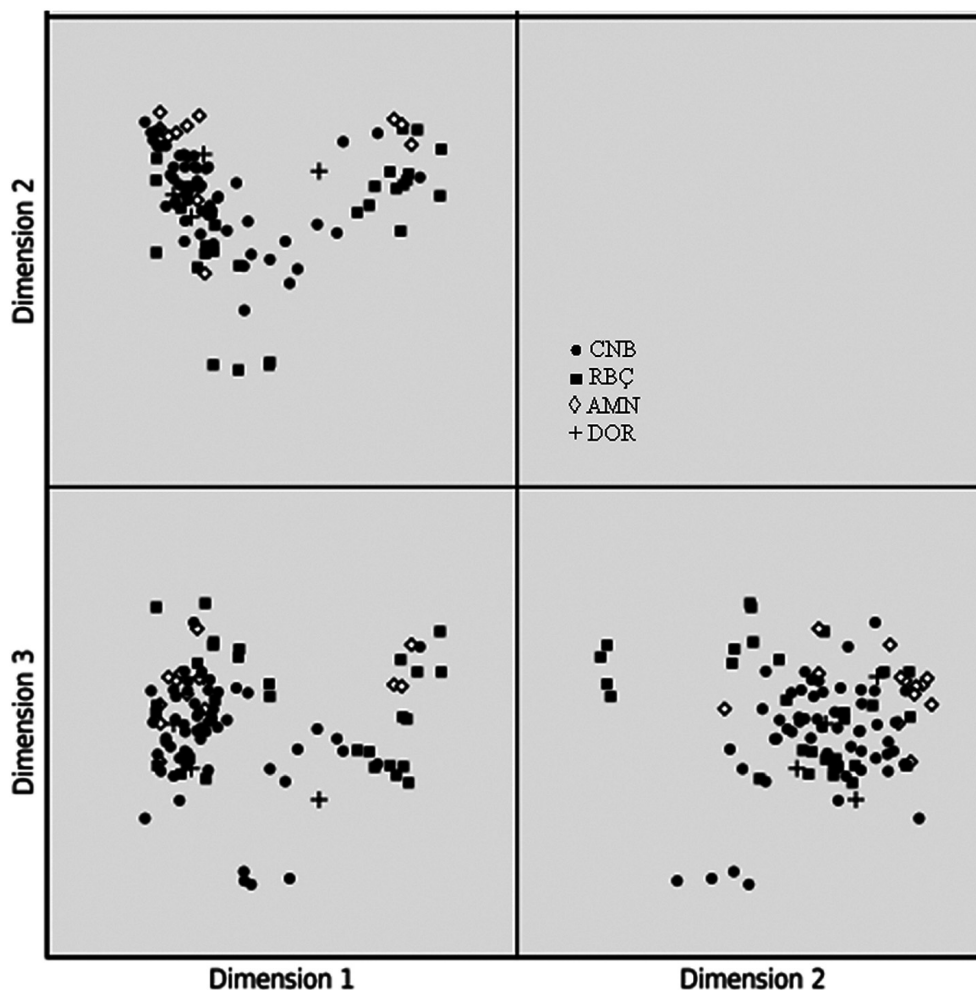


Fig. 2 – Projecção da análise em componentes principais de 102 amostras de materiais cerâmicos industriais do território de Conimbriga (CNB - Conimbriga; RBÇ - *Villa* do Rabaçal; AMN - Coimbra; DOR - Dordias).

dividir em 2 grupos. O maior grupo de amostras (1) parece corresponder à maioria dos materiais encontrados em Conimbriga; o grupo dois à maioria das amostras de materiais cerâmicos de construção da *villa* do Rabaçal, com um grande número de amostras de Conimbriga, mas também dos outros dois locais. Em suma, em ambos os grupos encontram-se amostras dos diversos locais estudados, sendo notória a semelhança composicional das amostras, uma vez que amostras da mesma tipologia e local apresentam alguma dispersão, mesmo para as que apresentam marcas. As condições de enterramento e os mecanismos de alteração que actuam sobre estes materiais podem também influenciar estas pequenas variações que, neste caso, podem contribuir para estas diferenças.

É de admitir para este território a exploração de matéria-prima argilosa em contextos muito semelhantes, com uma exploração continuada dos mesmos locais ao longo do tempo e com uma difusão dos produtos pelo território da *civitas* de Conimbriga. Não é, no entanto, de excluir a hipótese de uma proveniência mais diversificada, mas que no essencial os materiais fabricados apresentam as mesmas fases cristalinas e características tecnológicas semelhantes. Quanto às tipologias é possível observar algumas diferenças, nomeadamente entre Conimbriga e a *villa* do Rabaçal, onde parte destas apenas foi identificada num dos locais.

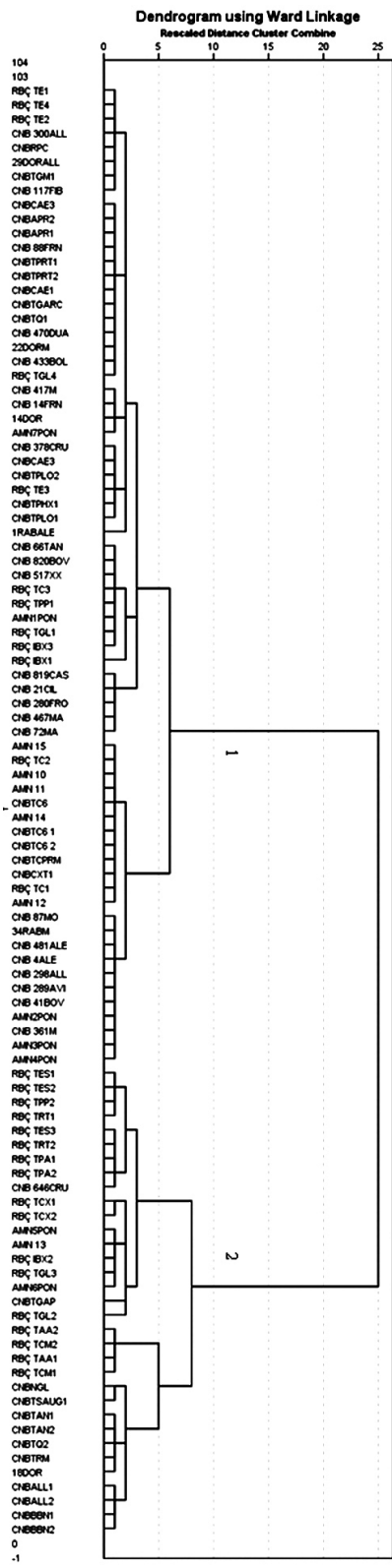


Fig. 3 – Dendrograma da análise grupal de 102 amostras de materiais cerâmicos industriais do território de Conimbriga (CNB - Conimbriga; RBC - Villa do Rabaçal; AMN - Coimbra; DOR - Dordias).

5 – CONCLUSÕES

Os materiais estudados abrangem, na sua generalidade, uma cronologia entre os períodos Claudiano e Trajaniano, ou seja, de meados do século I d.C. até aos inícios do século II d.C., o que concorda no essencial, com o período de crescimento e desenvolvimento desta cidade. Contudo, alguns dos materiais estudados são, seguramente, de reconstruções posteriores, ainda durante o século II, ou mais tardias, nomeadamente, do século IV.

Quanto às tipologias são utilizados materiais comuns às várias cidades do Império, com algumas exceções, que podem ser atribuídas à reduzida área escavada da maioria dos locais e ao elevado nível de destruição das estruturas.

Através dos difractogramas observa-se uma grande uniformidade no processo de transformação térmica, não se identificando a presença de novas fases cristalinas. Deste modo, é possível afirmar que tanto para os pesos de tear como para os materiais cerâmicos de construção, a temperatura de cozedura não foi superior a 900 °C. Da análise estatística é possível, para algumas tipologias e marcas, reconhecer uma boa homogeneidade composicional e a partir destas encontrar outras características comuns, como o tipo de utilização, edifício onde foi aplicado ou a sua cronologia provável. Deste modo será, eventualmente, possível associar as oficinas/proprietários às áreas de exploração das matérias-primas e aos edifícios onde os materiais foram utilizados. A cronologia atribuída aos pesos de tear e a sua localização podem também providenciar informações importantes para situar cronologicamente as oficinas/proprietários.

REFERÊNCIAS

- ADAM, J.-P. (1989) – *La construction romaine: matériaux et techniques*. Paris.
- ALARCÃO, J. (1988) – *O domínio romano em Portugal*. Lisboa: Europa-América.
- ARRUDA, A. M. (1988-1989) – Conimbriga: Escavações de 1988-89. 1. Algumas precisões sobre a cronologia do “bairro indígena”. *Portugália* 9-10, p. 93-100.
- CORREIA, V.; COROADO, J.; FERNANDES, L.; RUIVO, J. & TRIÃES, R. (2004) – Produção e difusão de cerâmicas industriais em Conimbriga e territórios limítrofes. In: GORGES, J.-G.; CERRILLO, E. & NOGALES BASARRATE, T. (Eds.), *V Mesa Redonda Internacional sobre Lusitania Romana: Las Comunicaciones*. Madrid: Ministério de Cultura, p. 297-320.
- CORREIA, V.; FERNANDES, L. & RUIVO, J. (2001) – Os proprietários de oficinas de cerâmica de construção de Conimbriga e da Lusitânia ocidental: continuidade e ruptura. In: *L'artisanat Romain: Évolutions, continuités et ruptures*. Luxembourg: Montagnac, p. 151-172.
- DIAS, L. T. (1997) – *Tongobriga*. Lisboa: IPPAR.
- DIAS, L. T. (1999) – Arquitectura com tijolo em Tongobriga: estudo dos materiais das termas e dos aparelhos dos muros. In: BENDALA GALÁN, M.; RICO, C. & ROLDÁN GÓMEZ, L. (Eds.), *El ladrillo y sus derivados en la época romana*. Madrid: Casa de Velázquez, p. 277-290.
- GISBERT, J. A. (1999) – El alfar de l'Almadrava (Setla-Mirarosa-Miraflor) –Dianium. Materiales de construcción cerámicos. Producción y aproximación a su funcionalidad en la arquitectura del complejo artesanal. In: BENDALA GALÁN, M.; RICO, C. & ROLDÁN GÓMEZ, L. (Eds.), *El ladrillo y sus derivados en la época romana*. Madrid: Casa de Velázquez, p. 65-102.

- HOFMANN, B. (1975) – Les matériaux de construction antiques en terre cuite. *Les dossiers de l'archéologie* 9, p. 111-120.
- JUAN TOVAR, L. C. (1990) – Alfares y vías de comunicación en la Hispania romana. Acercamiento a una relación. In: *Simposio sobre La red viaria en la Hispania Romana*. Zaragoza: Institución Fernando el Católico, p. 293-299.
- RICO, C. (1993) – Production et diffusion des matériaux de construction en terre cuite dans le monde romain: L'exemple de la tarraconaise d'après l'épigraphie. *Mélanges de la Casa Velázquez* 29 (1), p. 51-86.
- RIGHINI, V. (1999) – La diffusione del mattone cotto nella Gallia cisalpina e l'architettura in mattoni di Ravenna. In: BENDALA GALÁN, M.; RICO, C. & ROLDÁN GÓMEZ, L. (Eds.), *El ladrillo y sus derivados en la época romana*. Madrid: Casa de Velázquez, p. 125-157.
- TRIÃES, R. (2004) – *Estudo composicional e tipológico dos materiais cerâmicos da civitas de Conimbriga*. Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado.
- TRIÃES, R.; COROADO, J.; ROCHA, F. & CORREIA, V. H. (2012) – Estudo tipológico da cerâmica de construção da cidade romana de Conimbriga, Portugal – Metodologia para a conservação de estruturas arqueológicas. *Estudos Arqueológicos de Oeiras*, neste volume.

LOS COLORES DE LA CERÁMICA VILUCO Y DIAGUITA CHILENA: DETERMINACIÓN DE PIGMENTOS UTILIZADOS EN LA DECORACIÓN CERÁMICA INDÍGENA DEL NORTE DE MENDOZA (ARGENTINA) MEDIANTE MICROESPECTROSCOPIA RAMAN Y MICROFLUORESCENCIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

J. A. Tuñón López¹, A. Sánchez Vizcaino¹, H. Chiavazza² & M. Montejo Gámez³

Resumen

La decoración de un conjunto de cerámicas viluco y diaguita chileno datadas entre el siglo XV y XVII procedentes de distintos yacimientos localizados en el norte de Mendoza (Argentina) fue analizada mediante microespectroscopía Raman (MRS) y microfluorescencia de rayos X de energía dispersiva (EDXRF). Se ha identificado hematites, carbón vegetal, pirolusita, anatasa y compuestos de calcio como los responsables de la diversa coloración en los fragmentos.

Palabras clave: Cerámicas prehispánicas, pigmentos, MRS, EDXRF

Abstract

The decoration of a group of ceramics of Chilean diaguita and viluco type (dated between the 15th and 17th centuries A.D. and recovered from different archaeological sites in Northern Mendoza, Argentina), was analyzed using Micro Raman Spectroscopy (MRS) and Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). According to the results obtained, hematite, vegetal carbon, pyrolusite, anatase and calcium compounds are the main components of the pigments used in the ceramic decorations.

Keywords: Prehispanic ceramics, pigments, MRS, EDXRF

1 – INTRODUCCIÓN

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido obtener información acerca del proceso de fabricación de los pigmentos empleados en la decoración de un conjunto cerámico indígena del tipo viluco y diaguita chileno (siglo XIV-XV) procedente del norte de la provincia de Mendoza (Argentina). La muestra cerámica está compuesta por un total de 15 fragmentos que presentan decoración en negro, blanco y en diferentes tonalidades rojizas.

¹Centro Andaluz de Arqueología Ibérica. Universidad de Jaén. Campus “Las Lagunillas” s/n, Ed. C-6, 23071 Jaén (España).
jtunon@ujaen.es; vizcaino@ujaen.es

²Departamento de Historia. Universidad Nacional de Cuyo (Mendoza, Argentina)

³Departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Jaén. Campus “Las Lagunillas” s/n, Ed. B-3, 23071 Jaén (España).
mmontejo@ujaen.es

Desde el punto de vista de la reconstrucción histórica el objetivo del análisis se integra en la investigación tendente a clarificar el conocimiento sobre los procesos de elaboración de cerámicas vinculadas con diversos grupos culturales presentes en la provincia de Mendoza (huarpes, diaguitas chilenos y posiblemente incas), y debe además servir de punto de partida para establecer similitudes y diferencias respecto a la cerámica no indígena relacionada con la presencia española en la zona y su impacto en las formas de hacer y decorar la cerámica con posterioridad en el siglo XVI.

2 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental ha consistido en un análisis conjunto de dos técnicas que permiten el conocimiento de la composición mineral y elemental de los pigmentos empleados en las decoraciones en cerámicas: microespectroscopía Raman (MRS) y microfluorescencia de energía dispersiva de rayos X (μ EDXRF).

2.1 – *Análisis de compuestos minerales por microespectroscopía Raman (MRS)*

El análisis Raman se llevó a cabo empleando un Espectrómetro Renishaw “in Via” Reflex acoplado a un microscopio confocal Leika DM LM y un detector CCD (C.I.C.T. de la Universidad de Jaén). Como fuente de excitación se emplearon dos láseres: Ar⁺ (λ_{exc} = 514.5 nm, potencia máxima de 20 mW) y diodo (λ_{exc} = 785 nm, potencia máxima de 150 mW). La resolución espectral del equipo es mejor que 1 cm⁻¹. El número máximo de acumulaciones fue de 20, y un máximo de 30 s de tiempo de adquisición, con la finalidad de mejorar la relación señal/ruido, y en algunos casos un periodo de *bleaching* entre 100 y 600 s. El rango espectral estuvo comprendido entre los 100 y 2000 cm⁻¹.

2.2 – *Análisis elemental por microfluorescencia de energía dispersiva de rayos X (μ EDXRF)*

El análisis se llevó a cabo en un equipo de microfluorescencia de rayos X marca EDAX (modelo Eagle III) (C.I.T.I. de la Universidad de Sevilla). Consta de una cámara para el enfoque de la superficie de la muestra, sobre la que se analizan los elementos presentes (desde el Na al U) cualitativa y semicuantitativamente. El anticátodo del tubo de rayos X es de rodio (Rh), y el detector de energías dispersivas de rayos X es de Si(Li). La refrigeración del equipo se realiza mediante nitrógeno líquido. Los análisis se efectuaron en atmósfera a vacío con un voltaje de rayo de 40 kV y un valor de intensidad variable entre 610 y 995 μ A según la muestra, debido a la variación de la amplitud temporal (factor de forma) en 6, 10 ó 17 μ s cada vez que se enfocaba una nueva muestra y se hacía el ajuste correspondiente. Las dimensiones del área de análisis son de 300 μ m.

3 – DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los datos obtenidos en esta investigación han permitido obtener una visión bastante precisa sobre la composición físico-química de los materiales empleados en la decoración interior (d.i.) y exterior (d.e.) de las cerámicas indígenas (Fig. 1).

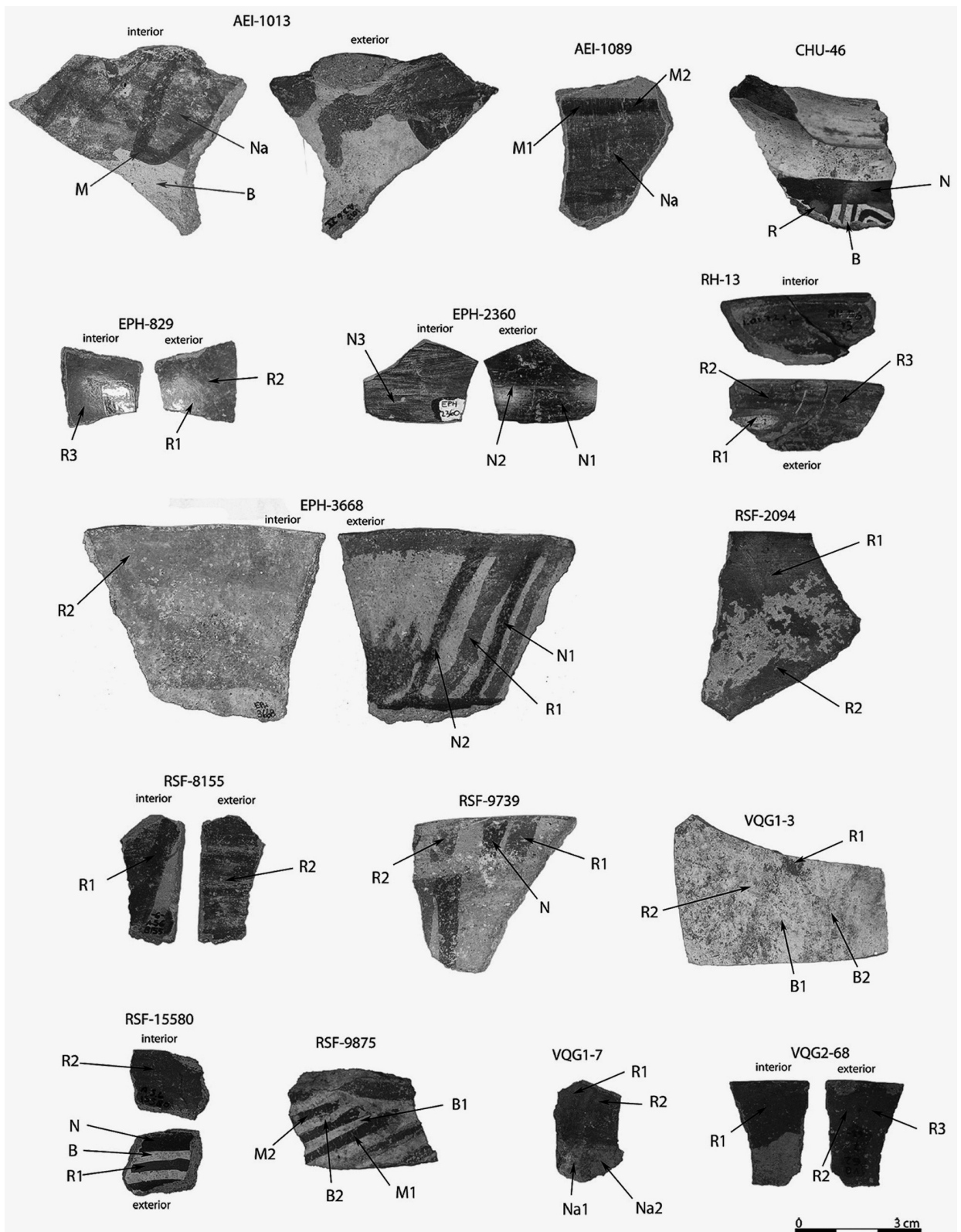


Fig. 1 - Materiales estudiados y áreas de muestreo.

3.1 – Decoración roja

Bajo esta denominación se incluyen diversas tonalidades de rojo que van desde el naranja al marrón y en todos los casos el análisis por MRS indica la presencia de la hematites como mineral responsable de la decoración (PÉREZ & ESTEVE-TÓVAR, 2004; DE FARIA & LOPES, 2007) (Fig. 2A). Sólo en las muestras de las cerámicas RSF-9875 y AEI-1089 no se obtuvo el espectro Raman del citado mineral, si bien los resultados de μ EDXRF han verificado su uso por la alta presencia de Fe. El empleo además de μ EDXRF ha permitido precisar, en función de las concentraciones de Fe, Al y Si, dos sistemas de elaboración de la decoración a partir del pigmento rojo (Tabla 2):

– Decoración realizada a partir de un pigmento con alto contenido en Fe (entre 51.93 wt % y 84.48 wt %) y baja presencia de arcilla (Al: 0.94-1.84 wt %; Si: 1.47-6.10 wt %) (cerámicas EPH-3668 (d.e.), RSF-9875 (d.e.), RSF-15580 (d.e.) y VQG1-3 (d.e.)).

– Decoración realizada a partir de un engobe arcilloso (Al: 11.66-30.47 wt %; Si: 35.81-60.21 wt %) enriquecido en mayor o menor medida con Fe (entre 7.03 wt % y 31.05 wt %) (muestras AEI-1013, EPH-829, EPH-3668 (d.i.), RH-13, RSF-2094 (d.i.), RSF-8155, RSF-9739, RSF-15580 (d.i.) y VQG2-68).

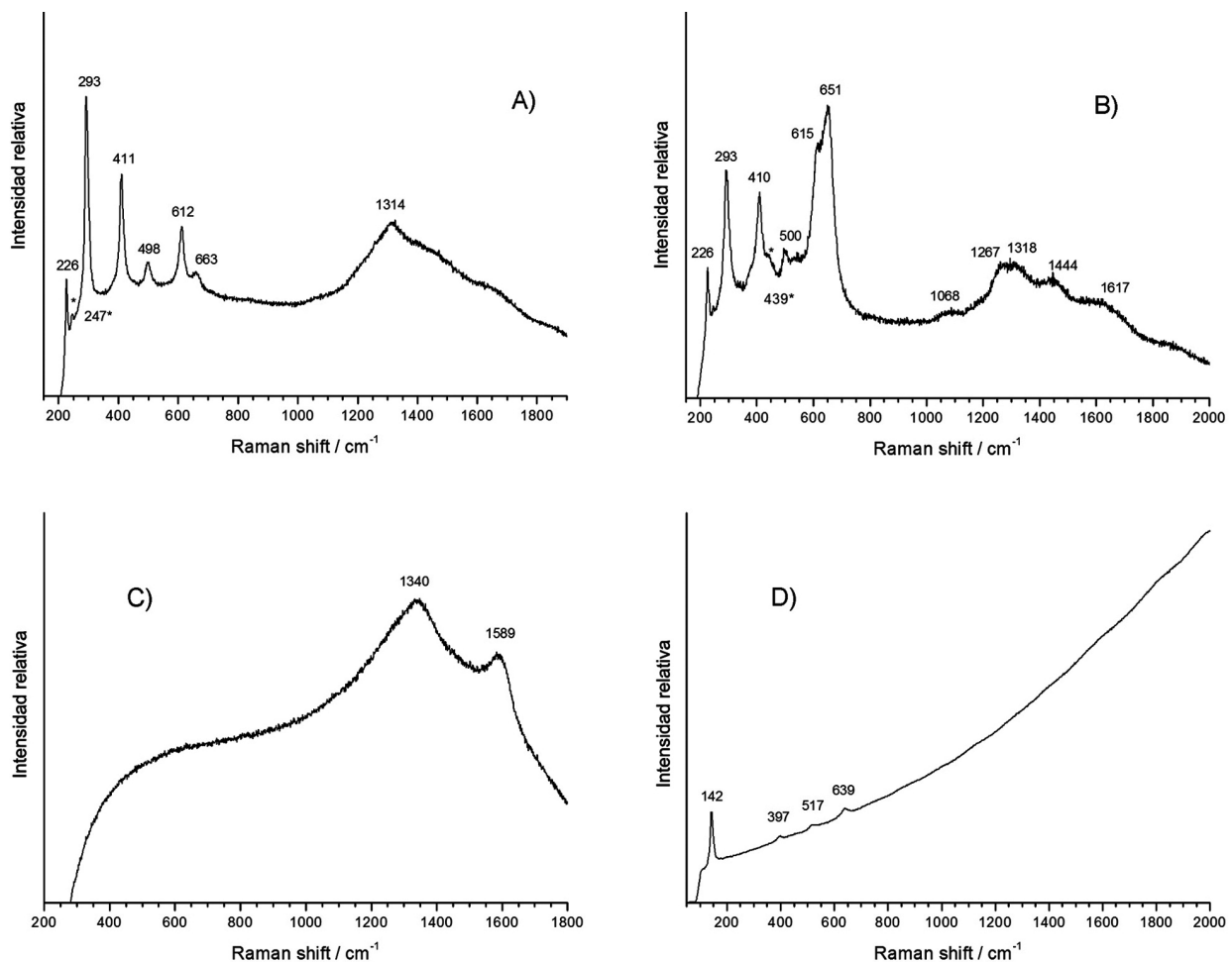


Fig. 2 – A) Espectro Raman de la hematites en la muestra RSF-2094-R1, B) Espectro Raman de la pirolusita y hematites en la muestra RSF-9739-N, C) Espectro Raman del carbón vegetal en la muestra EPH-2360-N1, D) Espectro Raman de la anatasa en la muestra RSF-15580-B.

Tabla 1 – Resultados MRS.

Muestra y área analizada	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Identificación
AEI-1013-M	225, 293, 409, 498, 611, 651, 1301 1220, 1391, 1505, 1641	Hematites Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados
AEI-1013-Na	226, 246, 292, 410, 497, 611, 660, 1315	Hematites
AEI-1013-B	674, 1033, 1260, 1372, 1587, 1688, 1895	Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
AEI-1089-M1	466 1218, 1276, 1392	Cuarzo Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
CHU-46-R	229, 294, 411, 500, 614, 661, 1328	Hematites
CHU-46-N	295, 462, 620, 1230 1344, 1603	¿? Carbón vegetal
CHU-46-B	144	Anatasa
EPH-829-R1	292, 411, 495, 609	Hematites
EPH-2360-N1	1340, 1589	Carbón vegetal
EPH-3668-R1	224, 290, 406, 491, 609, 659, 1304 1447	Hematites ¿?
EPH-3668-N2	641 224, 285, 402, 508	Pirolusita Hematites
RH-13-R1	292, 411, 503, 611	Hematites
RSF-2094-R1	226, 247, 293, 411, 498, 612, 663, 1314	Hematites
RSF-8155-R1	225, 292, 410, 497, 612, 660, 1304 1216, 1397, 1500	Hematites Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
RSF-9739-R1	227, 247, 293, 411, 499, 613, 662, 1308 1009	Hematites Yeso
RSF-9739-N	651 226, 293, 410, 500, 615, 1318 1068, 1267, 1444, 1617	Pirolusita Hematites Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
RSF-9875-M1	1167, 1229, 1309, 1351, 1471, 1638, 1702, 1843	Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
RSF-9875-B1	1025, 1260, 1311, 1371, 1585, 1677, 1893	Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
RSF-15580-R1	295, 411, 503, 614, 663, 1309	Hematites
RSF-15580-R2	295, 415, 507, 618, 666, 1337	Hematites
RSF-15580-N	1368, 1581	Carbón vegetal
RSF-15580-B	142, 397, 517, 639	Anatasa
VQG1-3-R1	221, 291, 406, 495, 608, 675, 1309	Hematites
VQG1-3-B1	1213, 1262, 1311, 1399, 1506, 1606, 1660, 1728	Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
VQG1-7-R2	225, 291, 410, 498, 610, 663, 1300	Hematites
VQG2-68-R2	226, 294, 412, 500, 612, 664 1171, 1219, 1305, 1348, 1469, 1532, 1631, 1693, 1839	Hematites Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.

M: marrón; Na: naranja; R: rojo; N: negro; B: blanco; ¿?: bandas no asignadas.

Tabla 2 – Resultados μ EDXRF.

Muestra y área analizada	Composición (Wt %)												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	P ₂ O ₅	K ₂ O
AEI-1013-M	2.03	1.69	13.31	54.68	0.80	7.59	0.66	0.50	13.42	0.06	0.03	0.89	4.17
AEI-1013-Na	1.06	1.69	15.33	57.12	1.81	7.18	0.64	0.13	9.50	0.06	0.03	0.67	4.64
AEI-1013-B	0.89	2.67	16.95	62.75	0.75	6.65	0.71	0.10	4.10	0.04	0.01	0.67	3.64
AEI-1089-M1	0.96	1.55	15.27	59.24	3.35	3.04	0.60	0.19	11.23	0.05	0.03	0.76	3.63
AEI-1089-M2	1.20	1.23	13.67	58.99	3.72	3.87	0.60	0.40	10.33	0.06	0.03	1.24	4.54
AEI-1089-Na	1.63	1.50	16.37	61.20	2.13	3.18	0.67	0.11	8.69	0.05	0.02	0.55	3.78
EPH-829-R1	0.91	0.83	30.47	52.20	0.77	0.92	1.13	0.07	11.04	0.14	0.03	0.37	1.05
EPH-829-R2	0.91	0.90	30.45	51.74	0.58	0.95	1.11	0.07	11.48	0.14	0.03	0.45	1.11
EPH-829-R3	0.54	0.91	29.76	51.35	0.77	0.91	1.20	0.08	12.49	0.12	0.04	0.31	1.43
EPH-2360-N1	0.44	0.82	31.54	52.54	0.53	2.08	1.30	0.07	8.67	0.10	0.03	0.69	1.10
EPH-2360-N2	0.63	0.70	31.37	50.86	0.65	1.95	1.31	0.08	10.16	0.07	0.02	0.79	1.31
EPH-2360-N3	n.d.	1.96	21.92	58.09	0.83	3.06	1.09	0.12	8.06	0.10	0.03	1.00	3.63
EPH-3668-N1	10.76	2.27	2.16	4.78	0.51	3.36	2.49	10.22	55.29	0.43	0.18	n.d.	n.d.
EPH-3668-N2	12.83	4.02	2.09	2.62	0.32	1.77	1.50	16.18	53.49	0.24	0.15	n.d.	n.d.
EPH-3668-R1	2.92	n.d.	1.22	2.14	0.37	2.14	2.19	0.72	84.48	0.47	0.09	n.d.	n.d.
EPH-3668-R2	0.84	1.67	20.06	60.21	0.43	2.33	0.75	0.16	7.03	0.04	0.03	n.d.	4.32
RH-13-R1	1.17	1.54	12.77	49.81	1.71	2.84	0.75	0.13	25.89	0.20	0.05	0.50	2.48
RH-13-R2	1.45	1.40	13.46	50.35	1.46	3.96	1.20	0.14	22.62	0.19	0.05	0.95	2.61
RH-13-R3	0.66	2.25	13.41	50.57	1.70	3.02	0.90	0.13	22.89	0.05	0.01	1.05	3.01
RSF-2094-R1	0.95	2.18	19.67	50.51	0.27	5.82	0.72	0.13	15.53	0.12	0.05	1.46	2.46
RSF-2094-R2	0.62	2.32	16.18	55.32	0.49	8.00	0.77	0.14	11.91	0.11	0.04	1.13	2.84
RSF-8155-R2	1.24	2.05	15.29	53.17	0.71	5.17	0.77	0.17	14.89	0.06	0.03	0.77	5.53
RSF-9739-N	0.97	0.72	9.58	35.87	1.64	5.44	0.84	4.49	35.89	0.19	0.05	0.75	3.35
RSF-9739-R1	0.72	1.37	13.54	54.93	1.48	5.18	0.89	0.20	16.03	0.13	0.04	0.82	4.56
RSF-9739-R2	0.31	1.61	13.65	57.62	1.20	4.68	0.82	0.23	14.15	0.12	0.04	0.76	4.70
RSF-9875-M1	6.40	1.22	1.63	3.64	0.31	12.16	2.54	6.95	56.19	n.d.	0.21	n.d.	8.37
RSF-9875-M2	7.87	1.23	1.40	3.45	0.73	15.10	2.66	6.42	51.93	n.d.	0.24	n.d.	8.68
RSF-9875-B1	4.22	1.04	1.84	6.10	0.32	28.98	3.20	0.79	52.06	0.49	0.38	n.d.	n.d.
RSF-9875-B2	7.02	2.12	1.64	5.37	0.27	25.27	3.08	0.76	47.49	n.d.	0.22	n.d.	6.26
RSF-15580-N	2.62	1.32	1.21	2.48	0.13	3.35	3.16	8.81	29.41	n.d.	44.71	n.d.	2.50
RSF-15580-R1	6.12	1.01	0.94	1.47	0.09	2.14	2.45	0.39	82.71	n.d.	0.64	n.d.	1.81
RSF-15580-R2	0.58	0.66	29.38	35.81	1.26	1.61	1.54	0.15	26.48	0.27	0.05	1.13	0.90
RSF-15580-B	10.93	1.41	4.12	2.10	0.28	4.98	16.05	0.71	51.51	n.d.	2.01	n.d.	5.44
VQG1-3-R1	4.28	1.34	1.09	2.31	0.21	16.55	1.23	0.54	71.59	0.35	0.16	n.d.	n.d.
VQG1-3-R2	1.20	2.07	12.17	45.39	1.35	11.81	0.75	0.19	21.47	0.15	0.04	1.58	1.70
VQG1-3-B1	3.98	n.d.	1.31	5.89	0.19	31.03	3.84	1.14	51.56	0.43	0.10	n.d.	n.d.
VQG1-3-B2	7.98	2.15	1.86	5.11	0.19	29.28	2.65	1.12	48.51	0.40	0.19	n.d.	n.d.

Tabla 2 – Resultados μ EDXRF.

Muestra y área analizada	Composición (Wt %)												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	P ₂ O ₅	K ₂ O
VQG1-7-R1	0.95	2.86	16.05	58.43	3.02	5.42	0.63	0.14	8.76	0.06	0.02	1.29	2.28
VQG1-7-R2	2.29	2.84	15.72	57.17	2.55	5.23	0.63	0.17	9.55	0.07	0.02	1.16	2.51
VQG1-7-Na1	1.04	3.18	18.06	61.88	0.79	6.11	0.56	0.15	4.85	0.05	0.02	0.68	2.56
VQG1-7-Na2	1.49	2.69	17.98	62.46	0.99	4.47	0.51	0.12	4.41	0.04	0.02	0.64	4.11
VQG2-68-R1	1.91	2.05	13.67	45.25	3.86	6.21	0.77	0.21	19.69	0.11	0.04	2.00	4.05
VQG2-68-R2	0.83	2.24	11.91	41.80	3.24	7.18	0.86	0.17	25.07	0.19	0.05	2.68	3.55
VQG2-68-R3	1.31	2.08	11.66	39.55	2.95	4.66	0.64	0.16	31.05	0.18	0.06	2.20	3.33

M: marrón; Na: naranja; R: rojo; N: negro; B: blanco; n.d.: no detectado.

La cerámica CHU-46 no pudo analizarse por μ EDXRF por incompatibilidad entre la morfología del fragmento y el equipo. Es por esto por lo que no se puede valorar la cantidad de Si, Al y Fe ni precisar las características del pigmento. No obstante, la MRS confirmó la presencia de hematites.

3.2 – Decoración negra

La decoración negra presente en las cerámicas CHU-46 (d.e.), EPH-2360, EPH-3668 (d.e.), RSF-9739 (d.e.) y RSF-15580 (d.e.) se elaboró a partir de la aplicación de pirolusita (MnO₂), carbón vegetal y de una mezcla de ambos.

Para el caso de la pirolusita, el análisis Raman de las cerámicas EPH-3668 (d.e.) y RSF-9739 (d.e.) indicó su presencia a partir de la identificación de la banda característica en 540-550 cm⁻¹ (GOODALL *et al.*, 2007; DE LA FUENTE & PÉREZ, 2008) (Fig. 2B). Junto a este mineral, el pigmento utilizado incorporó también hematites, mezcla ésta ya documentada con anterioridad en esta área geográfica (DE LA FUENTE & PÉREZ, 2008). Estos resultados se verifican y refuerzan con los obtenidos a partir de μ EDXRF, en los que el Fe y el Mn aparecen entre los elementos mayoritarios en porcentaje en peso (CLARK, 2007; DE FARIA & LOPES, 2007).

La presencia de carbón vegetal se identificó en las cerámicas EPH-2360, CHU-46 (d.e.) y RSF-15580 (d.e.) (Fig. 1) a partir de las bandas 1360 y 1605 cm⁻¹ y por la ausencia del pico de apatita del hueso (960 cm⁻¹) (AMBERS, 2004; PARRAS-GUIJARRO *et al.*, 2006) (Fig. 2C). En la cerámica EPH-2360, la μ EDXRF indicó un alto porcentaje de Si (58.09 wt %) y Al (31.54 wt %), lo que hace plantear la posibilidad del empleo de una mayor cantidad de material arcilloso para la aplicación del pigmento negro.

En la cerámica RSF-15580 (d.e.), donde los espectros Raman son todos de carbón vegetal, se obtuvo una alta cantidad de Mn (8.81 wt %) y Fe (29.41 wt %) que, sin ser tan elevada como la que presenta las decoraciones con pirolusita, si es claramente alta en comparación con los valores registrados en otras partes del recipiente (inferiores a 1%). Esta evidencia induce a plantear una mezcla de carbón vegetal con pirolusita, si bien esta última no ha sido identificada en el espectro Raman de la muestra.

3.3 – Decoración blanca

La decoración blanca analizada en el conjunto cerámico procede de dos tipos minerales: anatasa (TiO₂) y compuestos de calcio. El grupo de cerámicas que emplearon la anatasa para elaborar el color blanco está

constituido por los fragmentos cerámicos CHU-46 y RSF-15580. En ellos se obtuvieron los espectros Raman cuyas bandas principales se corresponden con la anatasa ($140, 395, 516$ y 640 cm^{-1}) (EDWARDS *et al.* 2006; CLARK *et al.*, 2007) (Fig. 2D). La presencia de este mineral reproduce el debate sobre la utilización de este óxido de titanio (IV) bien como un constituyente más de la materia prima natural empleada en el engobe de las cerámicas (CONSTANTINESCU *et al.*, 2007; DE LA FUENTE & PÉREZ, 2008; BUZGAR *et al.*, 2010; CLARK *et al.*, 2007), bien como mineral mayoritario en el pigmento y por lo tanto representando un claro proceso de selección y concentración (EDWARDS *et al.*, 2006).

De las dos posibles vías de explicación, la opción más factible para los fragmentos analizados en este trabajo se presenta a partir de los datos obtenidos en los análisis de μ EDXRF. Los resultados del fragmento RSF-15580 indican que la decoración blanca tiene bajos porcentajes de Si (2.10 wt %) y Al (4.12 wt %) que cuestionan el carácter arcilloso y de engobe de la decoración. Si a ello se le une que los elementos mayoritarios son el Fe (51.51 wt %) y el Ti (16.05 wt %), la posibilidad de considerar a la decoración blanca como un engobe de caolín quedaría descartada. La relación Fe/Ti recuerda además a la proporción entre hematites y anatasa reflejada por Edwards *et al.* (2006), pudiendo establecerse con mayor convicción la hipótesis de la utilización de la anatasa como pigmento.

En cuanto al uso de mineral de calcio como responsable del color blanco, su empleo se ha constatado en los fragmentos VQG1-3 (d.e.), RSF-9875 (d.e.) y AEI-1013, si bien este último incluye una variación respecto a los dos primeros. En los tres casos los resultados por MRS no fueron concluyentes por lo que las conclusiones alcanzadas en este grupo se han basado en el análisis por μ EDXRF.

En los fragmentos VQG1-3 (d.e.) y RSF-9875 (d.e.) destacan como elementos mayoritarios el Fe (52.06 wt % máximo) y el Ca (31.03 wt % máximo), mientras que el Si y Al registran bajos porcentajes que descartan el uso de un material arcilloso (engobe) para la decoración del recipiente, y soportan la posibilidad de considerar el empleo de la calcita u otro material calcáreo como fuente del color blanco (Tabla 2) (DE LA FUENTE & PÉREZ, 2008).

La diferencia del fragmento AEI-1013 respecto a los dos anteriores reside en la presencia de Si (62.75 wt %) y Al (16.95 wt %) como elementos mayoritarios, indicando el empleo de un engobe arcilloso para la decoración de la pieza al que se ha añadido una cantidad de mineral de calcio más reducida.

4 – CONCLUSIONES

El uso de MRS ha permitido determinar un grupo básico de minerales causantes de la coloración: hematites para el rojo, carbón vegetal y pirolusita para el negro y anatasa para el blanco (Tabla 1). Junto a lo anterior, el análisis por μ EDXRF consiguió afinar en el proceso de elaboración de los pigmentos rojos a partir de las diferentes concentraciones de Fe registradas (Tabla 2). En el caso del pigmento negro, fue posible precisar el uso del carbón vegetal, pirolusita o de una mezcla de ambos según la cerámica. Para la elaboración del color blanco, además de la anatasa, el análisis por μ EDXRF identificó un engobe arcilloso con distinta cantidad de mineral de calcio. Los fragmentos que presentan anatasa en su decoración ayudan a entender la tecnología empleada en estas cerámicas. La anatasa se transforma en rutilo en un rango de temperaturas entre 800 y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DE WAAL, 2004; CLARK *et al.*, 2007), y dado que no se han obtenido espectros Raman del rutilo, se plantean dos posibles explicaciones para la presencia de un único óxido de titanio en la decoración: o la decoración se produjo posteriormente a la cocción del recipiente, o el horno donde se coció no alcanzó la temperatura de transformación de la anatasa a rutilo (inferior a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Finalmente, de todo lo anterior se desprende un control técnico y un conocimiento de las materias primas superior a la esperada, con importante dominio de la elaboración de pigmentos que permite establecer combinaciones y gradaciones en las concentraciones de los minerales con objeto de obtener tonalidades diversas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración y el apoyo técnico al CICT de la Universidad de Jaén por el uso del equipo de MRS y al CITI de la Universidad de Sevilla por el equipo de análisis de μ EDXRF. Este trabajo fue llevado a cabo gracias al apoyo material y económico del Centro Andaluz de Arqueología Ibérica y de los fondos FEDER.

REFERENCIAS

- AMBERS, J. (2004) – Raman analysis of pigments from the Egyptian Old Kingdom. *Journal of Raman Spectroscopy* 35:8-9, p. 768-773.
- BUZGAR, N.; BODI, G.; ASTEFANELI, D. & BUZATU, A. (2010) – The Raman study of white, red and black pigments used in Cucuteni Neolithic painted ceramics. *Géologie. Tumul.* LVI, nr. 1.
- CLARK, R. J. H.; WANG, Q. & CORREIA, A. (2007) – Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China. *Journal of Archaeological Science* 34 (11), p. 1787-1793.
- CONSTANTINESCU, B.; BUGOI, R.; PANTOS, E. & POPOVICI, D. (2007) – Phase and chemical composition analysis of pigments used in Cucuteni neolithic painted ceramics. *Documenta Prehistorica* XXXIV, p. 281-288.
- DE FARIA, D. L. A. & LOPES, F. N. (2007) – Heated Goethite and Natural Hematite: Can Raman Spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy* 11/20, vol. 45 (2), p. 117-121.
- DE LA FUENTE, G. A. & PÉREZ MARTÍNEZ, J. M. (2008) – Estudiando pinturas en cerámicas arqueológicas *Aguada Portezuelo* (ca. 600-900 AD) del Noroeste Argentino: nuevos aportes a través de una aproximación arqueométrica por microespectroscopía de Raman (MRS). *Intersecciones en Antropología* 9, p. 173-186.
- DE WAAL, D. (2004) – Raman investigation of ceramics from 16th and 17th century Portuguese shipwrecks. *Journal of Raman Spectroscopy*. 35: 8-9, p. 646-649.
- EDWARDS, H. G. M.; NIK HASSAN, N. F. & MIDDLETON, P. S. (2006) – Anatase—a pigment in ancient artwork or a modern usurper? *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385 (8), p. 1356-1365.
- GOODALL, R. A.; HALL, J.; EDWARDS, H. G. M.; SHARER, R. J.; VIEL, R. & FREDERICKS, P. M. (2007) – Raman microprobe analysis of stucco samples from the buildings of Maya Classic Copan. *Journal of Archaeological Science* 34 (4), p. 666-673.
- PARRAS-GUIJARRO, D.; MONTEJO-GÁMEZ, M.; RAMOS-MARTOS, N. & SÁNCHEZ, A. (2006) – Analysis of Pigments and Coverings by X-Ray Diffraction (XRD) and Micro Raman Spectroscopy (MRS) in the Cemetery of Tutugi (Galera, Granada, Spain) and the Settlement Convento 2 (Montemayor, Córdoba, Spain). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 64 (5), p. 1133-1141.
- PÉREZ, J. M. & ESTEVE-TÉVAR, R. (2004) – Pigment identification in Greek pottery by Raman microspectroscopy. *Archaeometry* 46 (4), p. 607-614.

ESTUDO ARQUEOMETALÚRGICO DAS DÁDIVAS FUNERÁRIAS DOS HIPOGEUS DO BRONZE PLENO DO SUDOESTE DA HORTA DO FOLGÃO (SERPA, PORTUGAL)

Pedro Valério¹, Rui J. Cordeiro Silva², Teresa R. Nunes da Ponte³, Maria de Fátima Araújo¹
& António M. Monge Soares¹

Resumo

A intervenção arqueológica na Horta do Folgão (Serpa) resultou de trabalhos de minimização de impactos sobre o património cultural, tendo sido escavados, entre outras estruturas, três hipogeus funerários do Bronze Pleno do Sudoeste. As dádivas funerárias incluíam um punção (hipogeu 2) e uma espada com seis rebites (hipogeu 3). Esta constitui um artefacto raro em contextos com a cronologia atribuída pelo radiocarbono para estas estruturas (1800-1600 a.C.). Os artefactos foram analisados para determinar a sua composição elementar (macro e micro-EDXRF) e a cadeia operatória utilizada (OM e SEM-EDS). Os resultados indicam que são constituídos por cobre com teores variáveis de arsénio (1,6% para o punção e 4,3% para a espada) integrando-se perfeitamente na metalurgia daquela época. A manufatura envolveu operações de martelagem e recozimento, sendo o tratamento térmico algo rudimentar no punção, mas bastante eficiente na espada. Para além disto, a deformação da lâmina foi mais intensa no gume e na área distal, para aumentar a sua dureza. Este estudo constitui um bom exemplo da aplicação de uma metodologia com afectação desprezável em artefactos de elevado valor arqueológico e museológico, de modo a compreender a evolução da metalurgia pré-histórica no território nacional.

Palavras-chave: Bronze Pleno, cobre arsenical, cadeia operatória

Abstract

Three Southwestern Middle Bronze Age funerary hypogea were excavated at the archaeological site of Horta do Folgão (Serpa, Portugal). Funerary offerings included a small awl and a sword with six rivets, the last being very rare among archaeological artefacts recorded from contexts of this epoch (1800-1600 BC). These metallic artefacts were characterized by EDXRF, micro-EDXRF, OM and SEM-EDS to establish their elemental composition and manufacture. They are composed of copper with variable arsenic contents (1.6% – awl; 4.3% – sword), which is typical among the South-western Middle Bronze Age metallurgy. The manufacture involved hammering and annealing with different characteristics, *i.e.* somewhat crude for the awl, but efficient for the sword. Besides, the blade was more deformed at the tip and especially at the cutting-edge, certainly to obtain a higher hardness. This study constitutes a good example of the use of an analytical methodology with negligible effects in important archaeological and museological artefacts, in order to get a better knowledge of the prehistoric evolution in the Portuguese territory.

Keywords: Middle Bronze Age, arsenical copper, post-casting work

¹IST/ITN, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal. pvalerio@itn.pt; faraujo@itn.pt; amsoares@itn.pt

²CENIMAT/I3N, Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Monte de Caparica, Portugal. rjcs@fct.unl.pt).

³Universidade do Porto, Rua António Patrício, n.º 28-3.ºA, 4150-098 Porto, Portugal. teresaricou_2@hotmail.com).

1 - INTRODUÇÃO

Os artefactos do Bronze Pleno no Sudoeste da Península Ibérica são principalmente utensílios e “utensílios/armas” de tipologia simples – furadores, agulhas, serras, machados, lâminas, punhais e pontas de seta – sendo as espadas (sem sombra de dúvida uma arma) a principal inovação deste período. Estes artefactos são constituídos por cobre “puro” ou cobre com teores variáveis de arsénio, sendo os bronzes ainda escassos entre o registo arqueológico.

A liga cobre-arsénio (As > 2%) foi inicialmente considerada uma inovação tecnológica, pois a presença de arsénio aumenta a dureza do metal. Se a adição deste elemento era deliberada ou se resultava da sua presença nos minérios de cobre tem sido matéria de debate. Para além disso, os minérios poderiam ser seleccionados de modo a produzir certas tipologias com teores superiores de arsénio. Por exemplo, no povoado Calcolítico de Vila Nova de São Pedro (VNSP), Azambuja, os “utensílios/armas” possuem, em geral, teores superiores de arsénio quando comparados com os das restantes tipologias (PEREIRA *et al.*, este volume).

Relativamente à cadeia operatória, o estudo preliminar de alguns artefactos argáricos parece evidenciar uma certa influência calcolítica, contando sobretudo com trabalho mecânico (ROVIRA, 2004). Pelo contrário, a utilização de recozimento após martelagem parece ser comum nos artefactos de VNSP (Pereira *et al.*, neste volume). Estamos, portanto, na presença de diversas realidades, o que torna especialmente importante estudos adicionais que permitam caracterizar e compreender melhor a metalurgia de cada região.

Este trabalho que agora se publica consistiu na caracterização das oferendas metálicas dos monumentos funerários do Bronze Pleno do Sudoeste da Horta do Folgão (HF), Serpa. Através de técnicas de microanálise foram determinadas as composições elementares, assim como os processos de manufatura dos artefactos. A comparação com artefactos coevos permitiu integrar os resultados na metalurgia do sul da Península Ibérica, possibilitando de igual modo intensificar o conhecimento sobre a metalurgia neste seu extremo sudoeste.

2 - O SÍTIO ARQUEOLÓGICO DA HORTA DO FOLGÃO

Os trabalhos arqueológicos realizados na HF revelaram estruturas negativas com diferentes tipologias e funcionalidades, mas que se podem agrupar em hipogeus e fossas tipo “silo” (NUNES DA PONTE *et al.*, no prelo). Os três monumentos funerários de tipo hipogeu escavados caracterizam, conjuntamente com os paralelos em território nacional – Alto de Brinches 3 (ALVES *et al.*, no prelo), Outeiro Alto 2 (VALERA & FILIPE, 2010), Torre Velha 3 (ALVES *et al.*, 2010) e Belmeque (SOARES, 1994) – um tipo de prática funerária integrável no Bronze Pleno do Sudoeste.

Do hipogeu 2 provêm um pequeno punção metálico (~ 2,7 cm) que, em associação a uma taça carenada de tipo Atalaia e a um recipiente cerâmico de carena baixa e fundo côncavo, constituíam as oferendas de inumação de um indivíduo adulto de sexo feminino. O hipogeu 3 continha a inumação de um indivíduo adulto do sexo masculino, bem como uma tacinha carenada e uma espada. A datação por radiocarbono deste esqueleto (Sac-2557 3400 ± 50 BP) enquadra a inumação entre 1800-1600 a.C. A espada apresenta uma folha triangular, mede ~ 47 cm de comprimento e possui um encabamento com rebites, tendo sido encontrados dois ainda cravados na espada e quatro separados da mesma. Um exemplar muito semelhante foi encontrado numa das sepulturas de La Mesa de Setefilla, Sevilha (AUBET SEMMLER, 1981). A datação por radiocarbono desta sepultura aponta para o mesmo período cronológico, revelando porventura ligações estreitas entre estas duas regiões do sudoeste da Península Ibérica.

3 – METODOLOGIA

A composição elementar foi determinada por micro espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias (micro-EDXRF) em áreas preparadas para análise. Esta preparação consistiu na remoção da camada de corrosão em pequenas áreas na superfície dos artefactos ($\varnothing < 5$ mm). A metodologia de análise, precisão e exactidão deste método encontram-se descritas em Valério *et al.* (2007). Nos rebites considerou-se admissível preparar para análise apenas um deles, sendo os restantes analisados sem preparação prévia por espectrometria de fluorescência de raios X, dispersiva de energias (EDXRF). Esta metodologia permite avaliar, de uma forma expedita, os principais elementos constituintes (ARAÚJO *et al.*, 1993). Os artefactos foram ainda observados por microscopia óptica (OM) para estabelecer as características microestruturais e processos de manufactura. Esta caracterização foi complementada por análises de microscopia electrónica de varrimento com microanálise por raios X (SEM-EDS), cuja metodologia se encontra descrita em Valério *et al.* (2010).

4 – RESULTADOS

As análises por micro-EDXRF estabeleceram que o punção é constituído por cobre com 1,6% de arsénio e um teor reduzido de ferro (Tabela 1). A OM identificou uma microestrutura fortemente zonada (Fig. 1), na qual as regiões mais ricas em arsénio (áreas mais claras) foram as últimas a solidificar, representando as regiões periféricas da estrutura dendrítica primitiva. As análises de SEM-EDS identificaram a fase γ ($\gamma \sim 28,2\%$ As; o teor inferior obtido para esta fase, 18,6% As, resultou da existência da fase α na área analisada), bem como inclusões de óxidos de cobre e arsénio. A segregação de arsénio na fase α foi igualmente quantificada: $< 0,10\%$ a $5,7\%$ As. A existência da fase γ e o elevado índice de zonamento deste punção com um teor de arsénio (1,6%) bastante inferior ao limite de solubilidade no cobre (em equilíbrio, $\sim 7-8\%$), sugere um arrefecimento suficientemente rápido após vazamento. A elevada velocidade de arrefecimento resulta das reduzidas dimensões do punção, sugerindo que não houve qualquer tentativa para controlar o arrefecimento do mesmo (por exemplo, por pré-aquecimento do molde). O punção sofreu um trabalho de martelagem e recozimento, evidenciado pelos grãos de tendência equiaxial com maclas e bandas de deformação. O tratamento térmico não foi suficiente para homogeneizar a liga, devido provavelmente à utilização de uma temperatura reduzida. O recozimento destes artefactos seria conduzido a baixa temperatura (300-400 °C), bastante para a recristalização mas insuficiente para a homogeneização num tempo razoável (NORTHOVER, 1989). Para além disto, dado que o índice de segregação representa o factor mais importante na homogeneização (BUDD, 1991), esta microestrutura fortemente zonada necessitaria de uma temperatura de recozimento elevada.

Tabela 1 – Composição dos artefactos metálicos da Horta do Folgão (média \pm desvio padrão).

Artefacto	Cu (%)			As (%)			Fe (%)
Punção	98,4	\pm	0,2	1,6	\pm	0,1	<0,05
Espada	95,7	\pm	0,5	4,3	\pm	0,5	<0,05
Rebite	97,0	\pm	0,1	3,0	\pm	0,1	<0,05

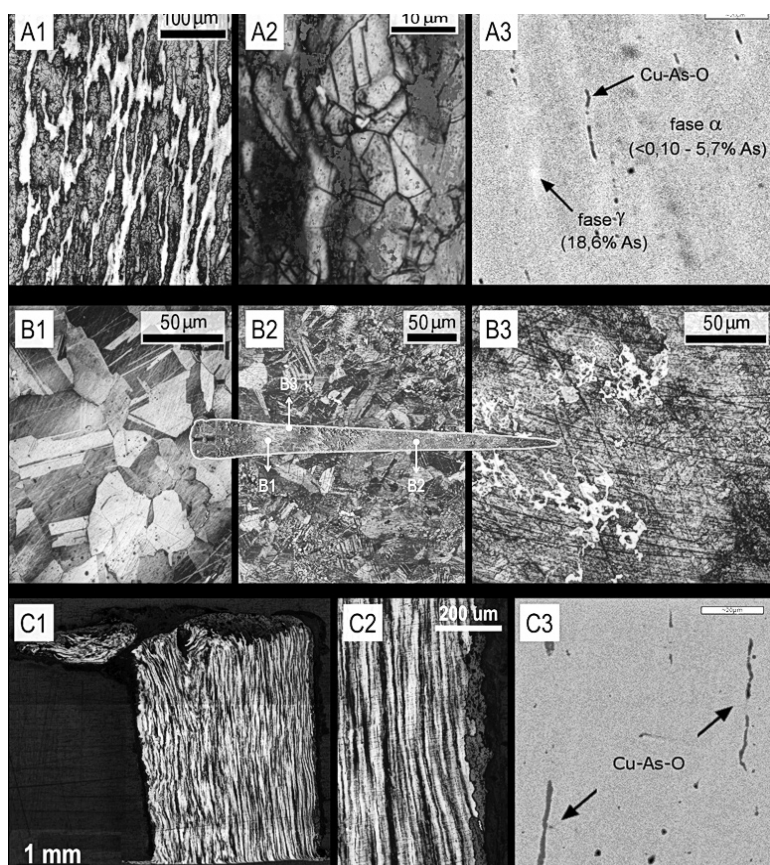


Fig. 1 – Microestruturas do (A) punção; (B) espada; (C) rebite da Horta do Folgão (A1, A2, B1, B2, B3, C1 e C2: OM; A3 e C3: SEM-EDS).

A espada é constituída por uma liga de cobre arsenical com 4,3% As (Tabela 1). Foram observados por OM três pontos localizados em diferentes zonas da lâmina de modo a caracterizar a sua manufactura. As características microestruturais consistem em grãos de tendência equiaxial com maclas e bandas de deformação (Fig. 1), sugerindo ciclos de martelagem e recozimento, bem como uma martelagem final para endurecer o material. No entanto, os diversos pontos apresentam também diferenças que permitem caracterizar melhor o fabrico da espada. A densidade superior de bandas de deformação na zona mais distal da lâmina (B2 *versus* B1, Fig. 1) sugere o aumento de intensidade de martelagem final na direcção distal da mesma. Para além disto, a maior deformação provocada no gume encontra-se bem patente na menor dimensão dos grãos desta zona face ao eixo central da lâmina (B3 *versus* B1, Fig. 1). O efeito cumulativo do menor grão e de uma maior densidade de bandas de deformação resulta no aumento significativo da dureza do gume desta espada.

Os rebites encontrados soltos não pertencem a qualquer dos orifícios na zona de encabamento da espada, dado que as extremidades achatadas destes rebites têm um diâmetro superior ao diâmetro dos orifícios. Deste modo, estes rebites estariam provavelmente colocados nas quatro reentrâncias existentes na periferia da zona de encabamento. O exemplar analisado por micro-EDXRF é constituído por um cobre arsenical com 3,0% As. A semelhança dos espectros de EDXRF dos vários rebites sugere que os restantes são igualmente constituídos por cobre com teores comparáveis de arsénio. A microestrutura do rebite apresenta bandas de segregação e inclusões (Cu-As-O) com uma morfologia muito alongada indicando uma deformação elevada (Fig. 1C). Os grãos de tendência equiaxial resultam de um recozimento, muito provavelmente aplicado para amaciar o

metal e facilitar a rebiteagem. A deformação provocada pela sua rebiteagem no encabamento da espada encontra-se bem visível na zona superior do rebite.

5 – OS METAIS DA HORTA DO FOLGÃO NO BRONZE PLENO DO SUDOESTE

As oferendas metálicas dos monumentos funerários da HF enquadram-se na metalurgia do Bronze Pleno do Sudoeste, a qual é caracterizada pela preponderância de cobres com teores variáveis de arsénio. Apesar da aparente distribuição fortuita dos teores de arsénio, certas tipologias parecem encontrar-se associadas às ligas mais ricas neste elemento. Tal parece ser o caso das espadas, pois tanto o exemplar da HF como outras espadas desta região (Setefilla, Trebujena e Fuente Tójar) apresentam teores elevados: 2,0-4,5% As (HUNT ORTIZ, 2003). Para investigar a distribuição dos teores de arsénio num número significativo de artefactos coevos podemos recorrer à colecção de 105 exemplares do Bronze Pleno (Argárico) do Sudeste (ROVIRA, 2004) (Fig. 2).

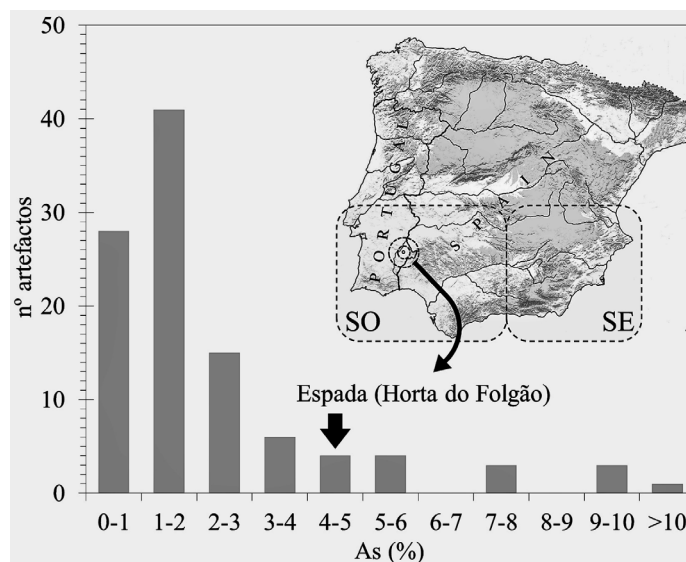


Fig. 2 – Distribuição dos teores de arsénio em artefactos da Cultura Argárica (ROVIRA, 2004) comparativamente com a espada da Horta do Folgão.

A maioria dos artefactos dessa colecção (~ 86%) apresenta teores de arsénio inferiores ao obtido na espada da HF (4,3% As). A utilização de um cobre arsenical pode estar relacionada com a possibilidade de obter uma dureza superior por martelagem. Por outro lado, os cobres arsenicais apresentam uma cor mais prateada, que seria apreciada para artefactos de prestígio. A eventual eleição de uma liga rica em arsénio para esta espada encontra uma correspondência no elevado cuidado colocado na sua manufactura. Contrariamente ao simples punção do hipogeu 2, que apresenta um tratamento térmico algo rudimentar, a espada sofreu um recozimento eficiente, bem como uma martelagem diferenciada ao longo da lâmina e, em especial no gume, numa clara tentativa de aumentar a sua dureza. Deste modo, esta espada parece ter sido produzida como um artefacto plenamente funcional, além da óbvia função de prestígio que determinou a sua utilização como oferenda funerária.

As oferendas metálicas da HF provam o domínio da tecnologia metalúrgica nesta região do sudoeste da Península Ibérica desde os primórdios do Bronze Pleno. No entanto, somente a construção de um *corpus* significativo de análises arqueometalúrgicas permitirá caracterizar melhor esta realidade e traçar a sua evolução.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho de investigação foi efectuado no âmbito do projecto EARLYMETAL financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (PTDC/HIS-ARQ/110442/2008). Os autores agradecem também o apoio financeiro concedido ao CENIMAT/I3N através do Projecto Estratégico LA25/2011-2012 (PEst-C/CTM/LA0025/2011).

REFERÊNCIAS

- ALVES, C.; COSTEIRA, C.; ESTRELA, S.; PORFÍRIO, E.; SERRA, M.; SOARES, A. M. M. & MORENO-GARCIA, M. (2010) – Hipogeuos funerários do Bronze Pleno da Torre Velha 3 (Serpa, Portugal). *O Sudeste no Sudoeste?! Zephyrus* 66, p. 133-153.
- ALVES, C.; ESTRELA, S.; PORFÍRIO, E. & SERRA, M. (no prelo) – Intervenção arqueológica no sítio Alto de Brinches 3 (Reservatório Serpa – Norte): Resultados preliminares. *Actas do 4.º Colóquio de Arqueologia do Alqueva – O Plano de Rega (2002-2010)*. Beja: EDIA.
- ARAÚJO, M. F.; ALVES, L. C. & CABRAL, J. M. P. (1993) – Comparison of EDXRF and PIXE in the analysis of ancient gold coins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 75 (1-4), p. 450-453.
- AUBET SEMMLER, M. E. (1981) – Sepulturas de la Edad del Bronce en la Mesa de Setefilla (Sevilla). *Madridrer Mitteilungen* 22, p. 127-149.
- BUDD, P. (1991) – Eneolithic arsenical copper: heat treatment and the metallographic interpretation of manufacturing processes. In: PERNICKA, E. & WAGNER, G. A. (Eds.), *Archaeometry'90, Proceedings of the International Symposium on Archaeometry*. Basel: Birkhäuser Verlag, p. 35-44.
- HUNT ORTIZ, M. A. (2003) – *Prehistoric Mining and metallurgy in South West Iberian Peninsula*. Oxford: Archaeopress (BAR International Series 1188).
- NORTHOVER, J. P. (1989) – Properties and use of arsenic-copper alloys. In: HAUPTMANN, A. (Ed.), *Old World Archaeometallurgy*. Bochum: Deutsches Bergbau Museum, p. 111-118.
- NUNES DA PONTE, T. R.; SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F. & FRADE, J. C.; RIBEIRO, I.; RODRIGUES, Z.; SILVA, R. J. C. & VALÉRIO, P. (no prelo) – O Bronze Pleno do Sudoeste da Horta do Folgão (Serpa, Portugal). Os Hipogeuos Funerários. *O Arqueólogo Português*. Lisboa.
- PEREIRA, F.; SILVA, R. J. C.; SOARES, A. M. M. & ARAÚJO, M. F. (2012) – Estudo arqueometalúrgico de artefactos provenientes do Castro de Vila Nova de São Pedro (Azambuja, Portugal). *Estudos Arqueológicos de Oeiras* 19, pp. 163-172.
- ROVIRA, S. (2004) – Tecnología metalúrgica y cambio cultural en la Prehistoria de la Península Ibérica. *Norba. Revista de Historia* 17, p. 9-40.
- SOARES, A. M. M. (1994) – O Bronze do Sudoeste na Margem Esquerda do Guadiana. As necrópoles do Concelho de Serpa. *Actas das V Jornadas de Arqueológicas (Lisboa, 1993)*. Lisboa: Associação dos Arqueólogos Portugueses, 2, p. 179-197.
- VALERA, A. C. & FILIPE, V. (2010) – Outeiro Alto 2 (Brinches, Serpa): Nota preliminar sobre um espaço funerário e de socialização do Neolítico Final à Idade do Bronze. *Apontamentos de Arqueologia e Património* 5, p. 49-56.
- VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F. & CANHA, A. (2007) – EDXRF and micro-EDXRF studies of Late Bronze Age metallurgical productions from Canedotes (Portugal). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 263 (2). Amsterdam, p. 477-482.
- VALÉRIO, P.; SILVA, R. J. C.; SOARES, A. M. M.; ARAÚJO, M. F.; BRAZ FERNANDES, F. M.; SILVA, A. C. & BERROCAL-RANGEL, L. (2010) – Technological continuity in bronze metallurgy during the Early Iron Age – a sight from Castro dos Ratinhos (South-western Iberian Peninsula). *Journal of Archaeological Science* 37 (8), p. 1811-1819.

II
BIOMATERIAIS
E ESTUDOS
PALEOAMBIENTAIS

BIOINDICADORES LEÑOSOS PARA CONOCER LOS CAMBIOS CLIMÁTICOS Y ANTRÓPICOS EN PORTUGAL

Y. Carrión Marco¹, E. Badal García¹ & I. Figueiral²

Resumen

Los carbones recuperados en contextos arqueológicos son bioindicadores claves para reconstruir la historia de las especies vegetales, su área de repartición espacial y cronológica. Su identificación botánica es una herramienta precisa para descifrar los cambios climáticos y las actividades humanas en el territorio, ya que las especies vegetales se pueden datar directamente por Acelerador de Espectrometría de Masas (ASM) para interpretar los cambios. En el presente trabajo revisamos los datos antracológicos de Portugal para identificar y distinguir los bioindicadores climáticos y antrópicos, y situarlos en una secuencia temporal basada fundamentalmente en las mencionadas dataciones ASM.

Palabras clave: Carbón, Prehistoria, Paleoeología, Dataciones AMS

Abstract

Archaeological charcoal is a key bioindicator used to reconstruct the bio-geographical history of plant species. Taxonomic identification and subsequent Accelerator Mass Spectrometry (AMS) dating can be used as a tool to identify and interpret the role of key plant species in terms of climate and human activities. A review of charcoal analysis data from Portuguese archaeological sites is presented here in an attempt to identify climatic and anthropogenic bioindicators and to place them in a chronological sequence mainly based on the above mentioned AMS dates.

Keywords: Charcoal, Prehistory, Palaeoecology, AMS radicarbon

1 – INTRODUCCIÓN

Las especies vegetales poseen un rango de tolerancia climática bien definido, que explican su distribución altitudinal y latitudinal en el planeta; cambios en las condiciones ambientales provocan una redistribución de las plantas, en busca de su óptimo ecológico. Algunas de estas especies, a las que llamamos bioindicadoras, tienen un rango de tolerancia climática tan preciso que permiten observar con claridad estos cambios ambientales a partir de su distribución. El carbón hallado en yacimientos arqueológicos y suelos naturales es un testimonio muy valioso de las formaciones vegetales existentes en un lugar y en un momento concreto del pasado que informa de los cambios a lo largo de una secuencia cronológica.

Desde los años 80 del siglo pasado se vienen realizando en Portugal análisis antracológicos en yacimientos del Pleistoceno superior hasta el Subatlántico (BADAL, 1987; CARRIÓN, 2005, FIGUEIRAL, 1993, 1998, 2008;

¹Universidad de Valencia, Av. Blasco Ibáñez 28, 46006 Valencia. yolanda.carrion@uv.es; ernestina.badal@uv.es

²INRAP Méditerranée. Centre de Bio-Archéologie et d'Ecologie, UM2/CNRS/EPHE, 163 Rue A. Broussonet, 34090. Montpellier. isabel.figueiral-rowe@inrap.fr

FIGUEIRAL & JORGE, 2008; VERNET & FIGUEIRAL, 1993, entre otros), por tanto, hay un corpus importante de datos que permiten distinguir las especies bioindicadoras de los grandes cambios climáticos del último ciclo glacial, así como de la expansión de las formaciones vegetales ligadas a la explotación antrópica de las zonas forestales durante el Holoceno reciente.

2 - RESULTADOS ANTRACOLÓGICOS EN PORTUGAL

2.1 - Los paisajes del Paleolítico

Los yacimientos que poseen secuencias antracológicas del Paleolítico son aún escasos en Portugal y situados todos en la zona centro del país, al norte del Tajo. La Gruta da Oliveira (Torres Novas) ofrece una imagen para la flora del Paleolítico medio (OIS4 y OIS3), mientras que Buraca Escura (Redinha), Buraca Grande (Redinha), Gruta do Caldeirão (Tomar) y el Cabeço do Porto Marinho (Rio Maior) tienen niveles del Paleolítico superior, cubriendo así una secuencia desde el final del OIS 3 y gran parte del OIS 2 (Fig. 1; Tabla 1). Todos estos yacimientos muestran la presencia de una vegetación criófila donde *Pinus sylvestris* juega un rol importante junto a brezos y leguminosas leñosas. En Oliveira, la flora está dominada casi exclusivamente por coníferas, pinos (*Pinus* tipo *P. sylvestris*), enebros (*Juniperus* sp.), algún brezo (*Erica* sp.) y otras angiospermas que por la antigüedad del carbón está muy mal conservado lo que dificulta su identificación a un mayor grado de detalle (BADAL *et al.*, 2011).

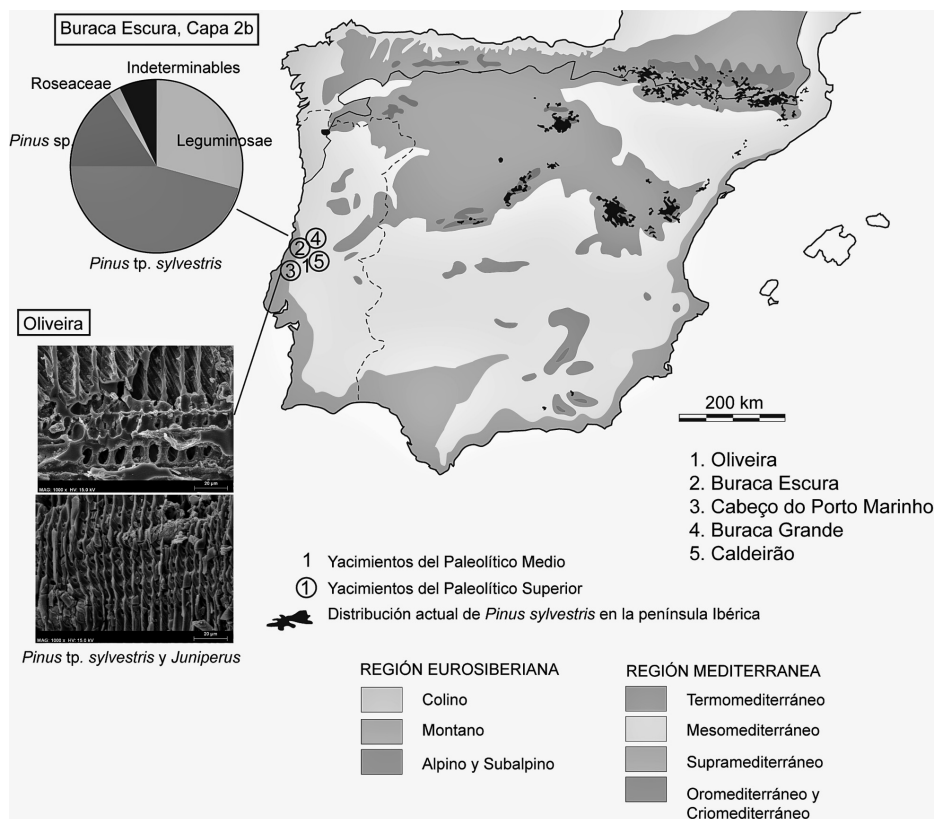


Fig. 1 - Resultados y situación de los yacimientos Pleistocenos dentro del contexto biogeográfico actual de la península Ibérica.

Tabla 1 – Especies leñosas datadas por radiocarbono utilizando diversos métodos.

Radiocarbono (BP)	Especie	Yacimiento	Nivel	Contexto	Laboratorio	Método	Referencia
42.800 + 2300/- 1800	<i>Pinus sylvestris</i>	Gruta da Oliveira	14	Musteriense	GrA-22024	ABA	Badal <i>et al.</i> (2011)
40.900 ± 1100	<i>Pinus sylvestris</i>	Gruta da Oliveira	14	Musteriense	Beta-183537	ABA	Badal <i>et al.</i> (2011)
39.540 + 490/-410	<i>Erica</i> sp.	Gruta da Oliveira	13	Musteriense	GrA-24410	ABA	Badal <i>et al.</i> (2011)
33.960 ± 800	<i>Pinus sylvestris-nigra</i>	Esmoriz	Tronco	Natural			García-Amorena <i>et al.</i> (2007)
29.000 ± 510	<i>Pinus sylvestris-nigra</i>	Esmoriz	Tronco	Natural			García-Amorena <i>et al.</i> (2007)
28.900 ± 240	<i>Pinus sylvestris-nigra</i>	San Pedro de Maceda	Tronco	Natural			García-Amorena <i>et al.</i> (2007)
24.500 ± 260	<i>Pinus sylvestris-nigra</i>	Esmoriz	Tronco	Natural			García-Amorena <i>et al.</i> (2007)
19.910 ± 260	<i>Pinus sylvestris-nigra</i>	Esmoriz	Tronco	Natural			García-Amorena <i>et al.</i> (2007)
7.970 ± 60	<i>Olea europaea</i>	Castelejo		Mesolítico	ICEN-211	AMS	Carrión <i>et al.</i> (2010)
6.862 ± 49	<i>Juniperus</i>	Rochas das Gaivotas	C-2 Lareira 2	Mesolítico	Wk-14797	AMS	Figueiral & Carvalho 2006)
6.820 ± 51	<i>Pistacia</i> sp.	Rochas das Gaivotas	C-2 Lareira 3	Mesolítico	Wk-14798	AMS	Figueiral & Carvalho 2006)
6.740 ± 40	<i>Pinus pinea</i>	Vele Píncel I	2	Neolítico	Beta-164664	AMS	Soares &Tavares (2004)
6.540 ± 40	<i>Pinus pinea</i>	Vale Píncel I	2	Neolítico	Beta-165946	AMS	Soares &Tavares (2004)
6.490 ± 50	<i>Pinus cf. pinea</i>	Vale Píncel I	2	Neolítico	Beta-168465	AMS	Soares &Tavares (2004)
6.460 ± 40	<i>Quercus</i> sp. <i>perennifolio</i>	Vale Píncel I	2 - Est. 87	Neolítico	Beta-168462	AMS	Soares &Tavares (2004)
6.390 ± 50	<i>Olea europaea</i>	Vale Píncel I	2	Neolítico	Beta-165793	AMS	Carrión <i>et al.</i> (2010)
6.350 ± 40	<i>Olea + Pistacia</i>	Vale Píncel I	2	Neolítico	Beta-165945	Conv.	Soares & Tavares (2004)
6.055 ± 45	<i>Olea</i> sp.	Gruta da Oliveira	8 (intrusiva)	Musteriense	GrA-29384	ABA	Badal <i>et al.</i> (2011)
5.720 ± 50	<i>Pinus pinea</i>	Ponta da Passadeira	Tronco Bosque	Natural	Beta: 190879	Conv.	inédito
5.040 ± 40	<i>Pinus pinea</i>	Ponta da Passadeira	Tronco Bosque	Natural	Beta: 189082	Conv.	inédito
4.450 ± 50	<i>Pinus</i> sp.	Ponta da Passadeira	4C - Est. XXV	Neolítico	Beta: 160055	AMS	inédito
130 ± 50	<i>Erica</i> sp.	Ponta da Passadeira	4C - Est. XVII (intrusiva)	Neolítico	Beta: 160054	AMS	inédito

ABA = datación con pretratamiento ácido-base-ácido; AMS = datación por acelerador de espectrometría de masas; Conv. = datación convencional.

En los niveles del Paleolítico superior se observa una mayor diversidad de especies, entre las que destacan los pinos criófilos (*Pinus sylvestris*), las leguminosas leñosas (fabaceae), los brezos (*Erica* sp.), *Prunus*, así como el boj (*Buxus sempervirens*), que se convierte en un marcador de clima fresco y relativamente húmedo (AUBRY *et al.*, 2001). En el nivel solutrense de Gruta do Caldeirão además de la flora anterior también se documentan especies más termófilas como *Olea europaea* var. *syvestris* pero su datación indica una introducción holocena, como ocurre en otros yacimientos (Tabla 1) (CARRIÓN *et al.*, 2010).

En el nivel Magdaleniense final del Cabeço do Porto Marinho se observa un conjunto floral característico de los paisajes tardiglaciares en Portugal: la sustitución de los pinares criófilos por los de especies de pino más termófilas (*Pinus pinaster* y *Pinus pinea*) y la expansión de especies forestales mediterráneas (*Quercus perennifolios*), fresno (*Fraxinus*), madroño (*Arbutus unedo*) y una débil representación de *Olea europaea* var. *sylvestris*, *Cistus*, *Rhamnus-Phyllirea*, etc. (FIGUEIRAL, 1993; 1995).

2.2 – Los paisajes del Epipaleolítico-Mesolítico

Los yacimientos que ofrecen información acerca del Epipaleolítico-Mesolítico son pocos: Areeiro II (Rio Maior), el Abrigo da Pena d'Água (Tomar) y Castelejo (Torrão), los dos primeros situados en la zona centro y el último en el sur del país. Todos muestran la culminación de la dinámica iniciada en el Tardiglacial como consecuencia del cambio climático global (CARRIÓN *et al.*, 2010; FIGUEIRAL, 1998). La subida de las temperaturas se traduce en una clara irrupción y expansión de especies termófilas, entre ellas, *Olea europaea*, *Pistacia lentiscus*, *Rhamnus-Phillyrea*, *Quercus perennifolio* o *Arbutus unedo*. Las dataciones AMS sobre carbones de *Olea* (Tabla 1) la remiten al Holoceno. La mayoría son coherentes con su posición estratigráfica y alguna son claramente intrusiones, caso de Gruta de Oliveira. En todo caso las fechas demuestran claramente la expansión de dicha especie desde principios del Holoceno por amplias zonas de Portugal (CARRIÓN *et al.*, 2010, FIGUEIRAL, 1998).

La desaparición de las especies criófilas (*Pinus* tipo *sylvestris*) junto a la expansión de los bioindicadores más termófilos (*Olea*, *Pistacia*, etc.) (Fig. 2) indican que la configuración biogeográfica quedaría establecida a principios del Holoceno y prácticamente no ha cambiado hasta la actualidad. Los pinos criófilos están sistemáticamente ausentes en las secuencias holocenas y, en su lugar, las especies más térmicas de este género (*P. pinea* y *P. pinaster*) constituyen por excelencia la vegetación característica de la franja litoral (Fig. 3).

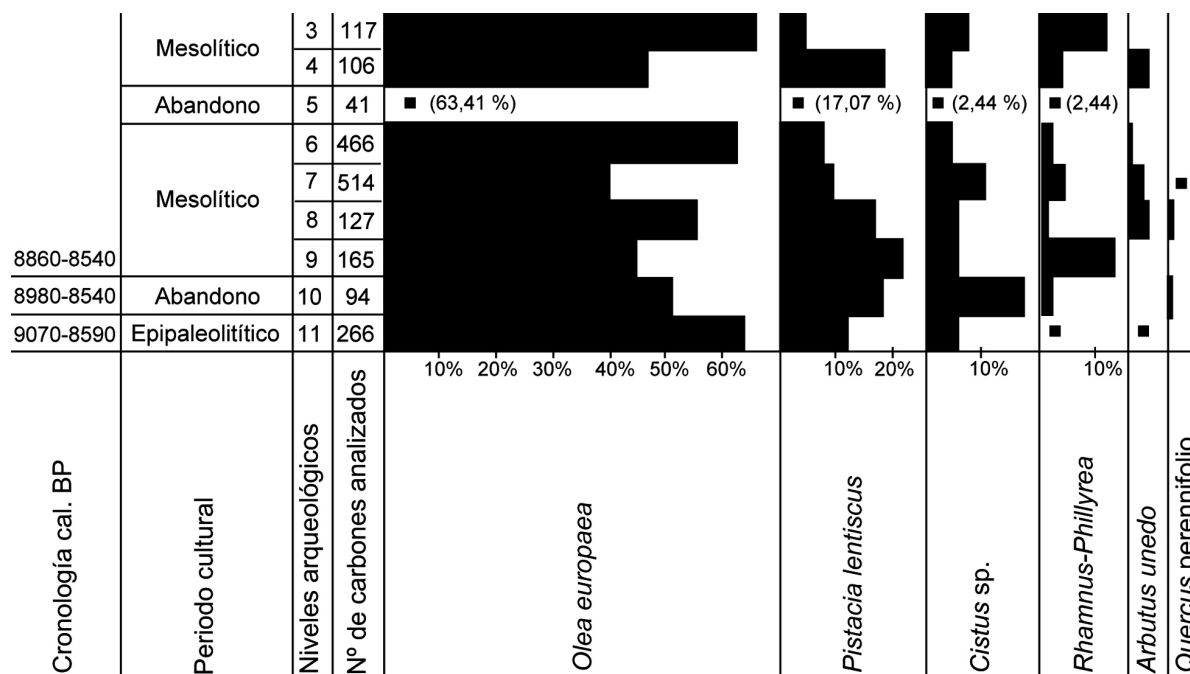


Fig. 2 – Diagrama antracológico de Castelejo (Torrão).

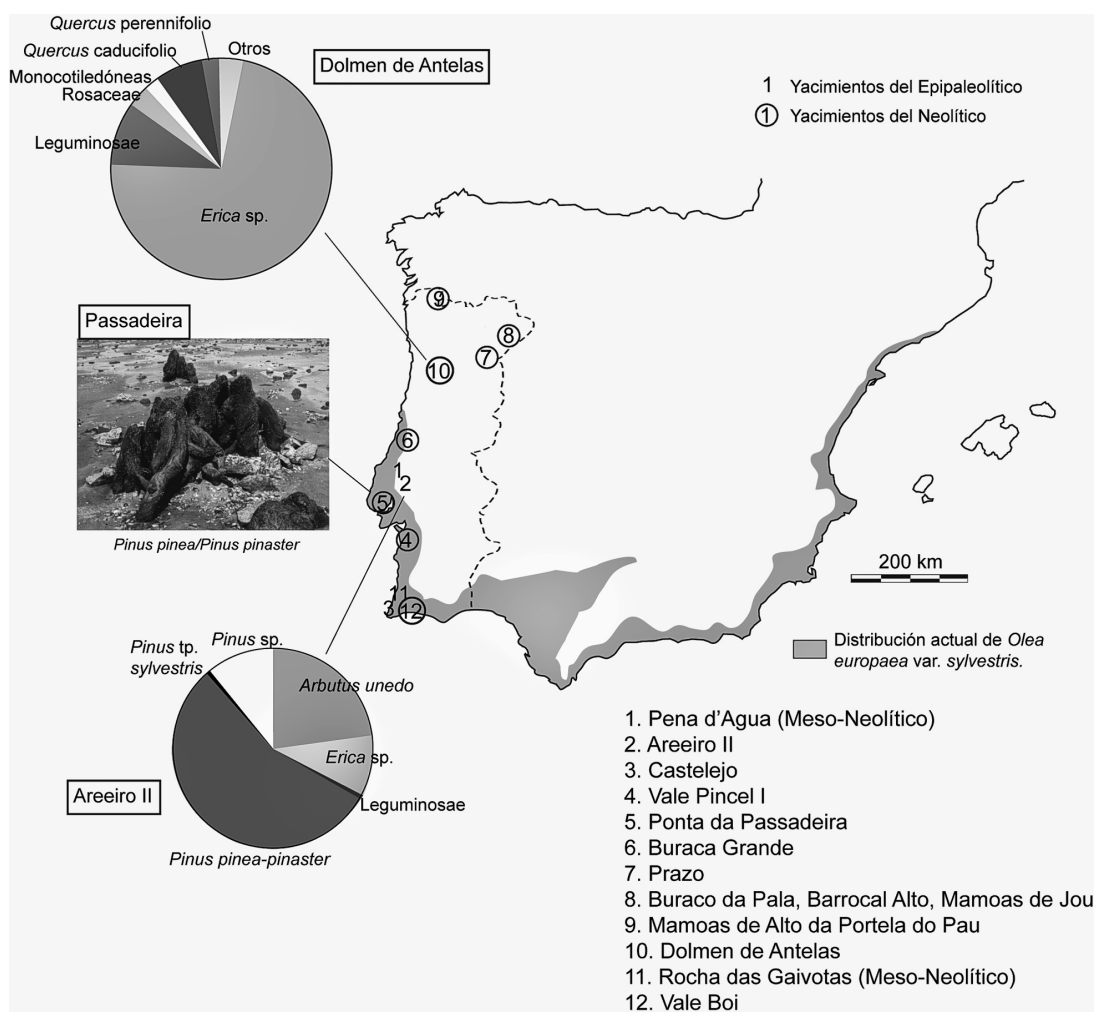


Fig. 3 – Situación y resultados de los yacimientos holocenos. El mapa muestra la distribución actual de *Olea europaea* var. *sylvestris*.

2.3 – Los paisajes del Neolítico

La llegada del Neolítico implica un importante cambio económico por el nuevo modo de vida de los grupos prehistóricos, que afecta a la relación de los seres humanos con el medio que les rodea. La práctica de nuevas actividades en relación con la agricultura y la ganadería (deforestación, pastoreo, tala, puesta en cultivo de tierras antes forestales, asentamientos cada vez mayores, etc.), además de la posesión de una tecnología adecuada para ello, va a provocar modificaciones en el paisaje a gran escala, que se harán patentes de forma más o menos temprana en las secuencias antracológicas del Neolítico portugués. Son más numerosos los yacimientos pertenecientes a esta cronología, ofreciendo así una secuencia desde la implantación de los primeros sistemas agrícolas hasta la plena antropización del paisaje.

La existencia de cierta continuidad de los primeros paisajes neolíticos con los del Epipaleolítico-Mesolítico es evidente en yacimientos como Buraca Grande o el Abrigo da Pena d'Água, donde la expansión de las especies termófilas origina bosques mediterráneos dominados por acebuche, lentisco, madroño, *Rhamnus-Phillyrea*, *Quercus perennifolia*, etc., que con las condiciones ombroclimáticas favorables pueden dar lugar a formaciones forestales densas.

La importancia de los pinares en las franjas costeras viene avalada por un registro excepcional en el estuario del Tajo, en la Ponta de Passadeira (Barreiro), donde se documentó un bosque fósil con numerosos tocones de árboles en posición de vida, identificados como *Pinus pinea* y *Pinus pinaster* (CARRIÓN, 2005; GARCÍA AMORENA *et al.*, 2007). Dos troncos de *Pinus pinea* fueron datados por AMS (Tabla 1) y sus fechas indican que el bosque perduró entre 5.700–5.000 BP. Posteriormente, la subida del nivel del mar supuso el fin de esta formación litoral que, probablemente, quedó instalada algo más al interior, ya que el yacimiento arqueológico de Ponta de Passadeira, datado en el Neolítico final (c. 4.500 BP) sigue ofreciendo restos carbonizados de estos pinos, además de un matorral leñoso con brezos y fabáceas probablemente adaptado a las condiciones edáficas de la franja sublitoral.

La explotación de estos pinares costeros por los grupos neolíticos, que se asentaron en la franja litoral, es evidente en la presencia sistemática de restos de piñas de pino piñonero en los yacimientos, caso de Vale Píncel I (Sines), donde se encontraron tanto brácteas de piñas, como los propios piñones, una dinámica de recolección de estos frutos observada en otros yacimientos desde el Paleolítico (BADAL, 1998) y muy ligada a enclaves costeros.

En cronologías del Neolítico existe ya una clara división paisajística entre el sur y el norte del Tajo, con formaciones esclerófilas termomediterráneas al sur de este río, donde abundan importantes marcadores de carácter térmico, como el acebuche o el lentisco (FIGUEIRAL & CARVALHO, 2006); mientras que al norte, son más abundantes las especies características de los bosques mesófilos con *Quercus caducifolia* y un importante sustrato arbustivo de fabáceas leñosas y brezos, entre los que deben cohabitar diversas especies de estas dos familias. Las Mamoas 1 e 2 do Alto da Portela do Pau (Castro Laboreiro) o el Dolmen de Antelas (Oliveira de Frades) presentan esta composición entre sus restos carbonizados (Fig. 3). No obstante, las citadas formaciones de brezos y leguminosas pasarán poco a poco a dominar los espectros del Neolítico final, constituyéndose como las únicas formaciones leñosas presentes en los yacimientos sobre todo de la Edad del Bronce en todo el ámbito atlántico al norte del Tajo (FIGUEIRAL, 1993). Los brezos, en particular, se han mostrado claramente como especies muy ligadas a los efectos de la actividad antrópica y a los incendios forestales, de forma que constituyen un género perfectamente adaptado a diversos tipos de alteración del ecosistema, con gran éxito de expansión.

3 – DISCUSIÓN: HISTORIA DE LOS INDICADORES CLIMÁTICOS EN PORTUGAL

Las secuencias valoradas en este artículo han permitido conocer la distribución latitudinal y altitudinal de las especies leñosas por el territorio portugués en una amplia escala temporal, desde el Paleolítico medio hasta el Neolítico final, y valorar los cambios producidos en la cubierta vegetal por causas climáticas y/o antrópicas a lo largo de la misma. Las dataciones AMS se deben realizar sobre carbones identificados botánicamente, de este modo se obtienen dos informaciones: primero la botánica y después la fecha radiocarbono (BADAL, 2006). Esta secuencia de análisis permite conocer la historia de las plantas leñosas más significativas desde el punto de vista bioclimático, su distribución temporal y geográfica. La identificación botánica más la fecha AMS se convierten en una herramienta fundamental a la hora de detectar los cambios climáticos y dar precisiones de orden medioambiental: temperatura, humedad, suelos, flora local, etc.

Entre las mejores especies indicadoras de temperatura están los pinos (*Pinus sylvestris*, *Pinus pinea*, *Pinus pinaster*), excelentes marcadores climáticos y edáficos, cuya distribución espacial y cronológica indica los cambios ambientales de los últimos milenios. *Pinus sylvestris* es un bioindicador de condiciones frías de la alta montaña mediterránea. En Portugal, en la actualidad, sólo se encuentra en la sierra de Gerês por encima

entre los 1200 - 1400 m de altitud (Fig. 1). Por el contrario *Pinus pinea* y *Pinus pinaster* son termófilos y viven desde el nivel del mar hasta la media montaña y siempre sobre suelos arenosos, descarbonatados o claramente silíceos. En la actualidad se distribuyen por amplias zonas de Portugal favorecidos, además, por plantaciones forestales recientes.

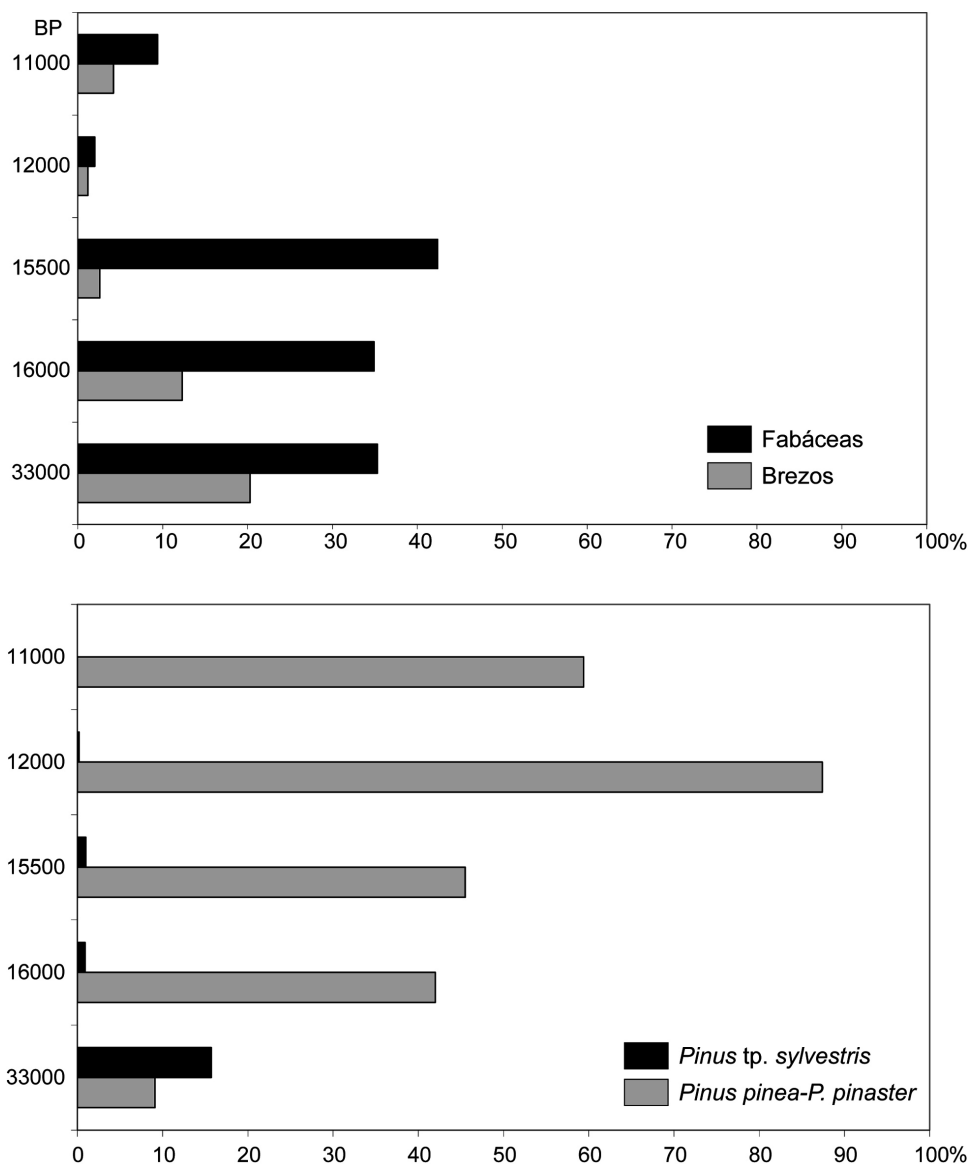


Fig. 4 - Dinámica de pinos, fabáceas y *Erica* en el OIS2.

Los análisis antracológicos demuestran que *Pinus* tipo *sylvestris* ocupó amplias zonas de Portugal durante el último ciclo glacial; llegando a zonas meridionales de la Extremadura y hasta el nivel del mar (BADAL *et al.*, 2011, GARCÍA-AMORENA *et al.*, 2007; FIGUEIRAL & CARCAILLET, 2005). Su posición estratigráfica y las dataciones radiocarbono lo sitúan desde el estadio isotópico de oxígeno 4 hasta el 2 (Fig. 4; Tabla 1). Si bien es posible que después del último máximo glacial se fuera retirando en altitud y latitud hasta su distribución actual que probablemente se alcanzó en el transito Pleistoceno-Holoceno (FIGUEIRAL & CARCAILLET, 2005).

Su presencia hasta el centro de Portugal indica unas condiciones ambientales de tipo supramediterráneo, es decir, las temperaturas media anual podrían estar entre 8 y 13 °C o incluso inferiores en las zonas del norte del país. Junto a los pinares se desarrollarían matorrales heliófilos de fabáceas y brezos (Fig. 4; Tabla 1) adaptados al frío y la xericidad pleistocena. Los datos polínicos no son concluyentes sobre los pinos por la dificultad para identificar la especie; no obstante se ha documentado *Pinus* tipo *sylvestris* en Charco de Candieira (Serra da Estrela, 1409 m. s.n.m.) durante el Tardiglacial y en Lagoa do Marinho (Serra do Gerês, 1150 m.s.n.m.) a inicios del Holoceno (RAMIL REGO *et al.*, 1993; VAN DER KNAAP & VAN LEEUWEN, 1997), lo que indicaría su retirada hacia la alta montaña como consecuencia del cambio climático global después del Pleniglacial. El declive de los pinos criófilos se acompaña del progresivo auge de los termófilos (*P. pinea* y *P. pinaster*) que culmina en el Holoceno con la configuración biogeográfica actual (Fig. 4). Las zonas litorales son colonizadas por los pinares mixtos de las dos especies termófilas y se entabla una competencia con las angiospermas típicas de los bosques esclerófilos mediterráneos: *Quercus*, *Olea*, *Pistacia*, etc.

Las especies termófilas, y en especial *Olea europaea*, *Pistacia lentiscus*, etc. son finos bioindicadores del inicio del Holoceno en Portugal ya que aparecen sistemáticamente en contextos de termicidad cálida, del mismo modo que su distribución actual está estrechamente asociada a la franja más cálida del Mediterráneo (Fig. 3) (CARRIÓN *et al.*, 2010). Todas las fechas radiocarbono disponibles hasta el momento la sitúan en el Holoceno (Tabla 1), siendo claramente abundantes a partir del 7.000 BP en las regiones del sur (Fig. 2). Los resultados antracológicos concuerdan con los palinológicos del sur de Portugal, ya que en los estuarios del Guadiana y del Boina-Arade se documentan bosques mediterráneos de *Pinus* y *Quercus* caducifolios y perennifolios acompañados de elementos termófilos como *Olea*, *Pistacia*, *Phyllirea*, etc. (FLECHER, 2005). En la secuencia polínica de Apostiça, la base del diagrama datado en 6.950 BP muestra una dominancia de pinos, junto a *Quercus* caducifolios, con presencia de *Olea* y discreta proporción de *Erica* y otras especies de matorral. Es a partir de 5.140 BP cuando se produce un incremento del matorral en detrimento de *Quercus* y pinos, alcanzando máximos en el 2.720 BP, mientras que *Olea* se mantiene con una curva casi continua (QUEIROZ & MATEUS, 1994); lo que demuestra que las prácticas agrícolas no disminuye su presencia en la zona. Esto mismo se observa en el yacimiento de Porto das Carretas (Mourão) donde el análisis antracológico muestra un dominio de *Quercus* perennifolios y *Olea* durante el Calcolítico y la Edad del Bronce (TERESO *et al.*, 2011).

La introducción de los sistemas agrícolas en Portugal significa un cambio radical en la gestión del entorno por parte de las comunidades humanas. Desde el Neolítico hasta la Edad del Hierro se van identificado marcadores de las actividades humanas en los territorios de producción, caso de Fabaceae, *Erica* o *Cistus*, que van parejas a la intensificación de la productividad, el incremento demográfico y la alteración de los ecosistemas naturales.

4 - CONCLUSIÓN

En síntesis y en base a los datos antracológicos, que recordamos hay *hiatus* cronológicos importantes, se pueden indicar los principales hitos en la historia de las especies bioindicadoras. En esencia son (Fig. 5):

– *Pinus sylvestris*: los pinos criófilos son especies fuertemente ligadas a contextos paleolíticos sin que, por el momento, se haya datado ningún individuo en contextos holoceno. No se descarta su posible pervivencia en algunos enclaves de mesomediterráneos durante las primeras fases del Holoceno, dada su abundancia en algunos yacimientos (Buraca Grande), pero hoy por hoy, no se puede demostrar con dataciones radiocarbónicas que apoyen esta hipótesis. Su declive y desaparición de las zonas bajas está íntimamente relacionado con el progresivo aumento de las temperaturas debido al cambio climático del Tardiglacial.

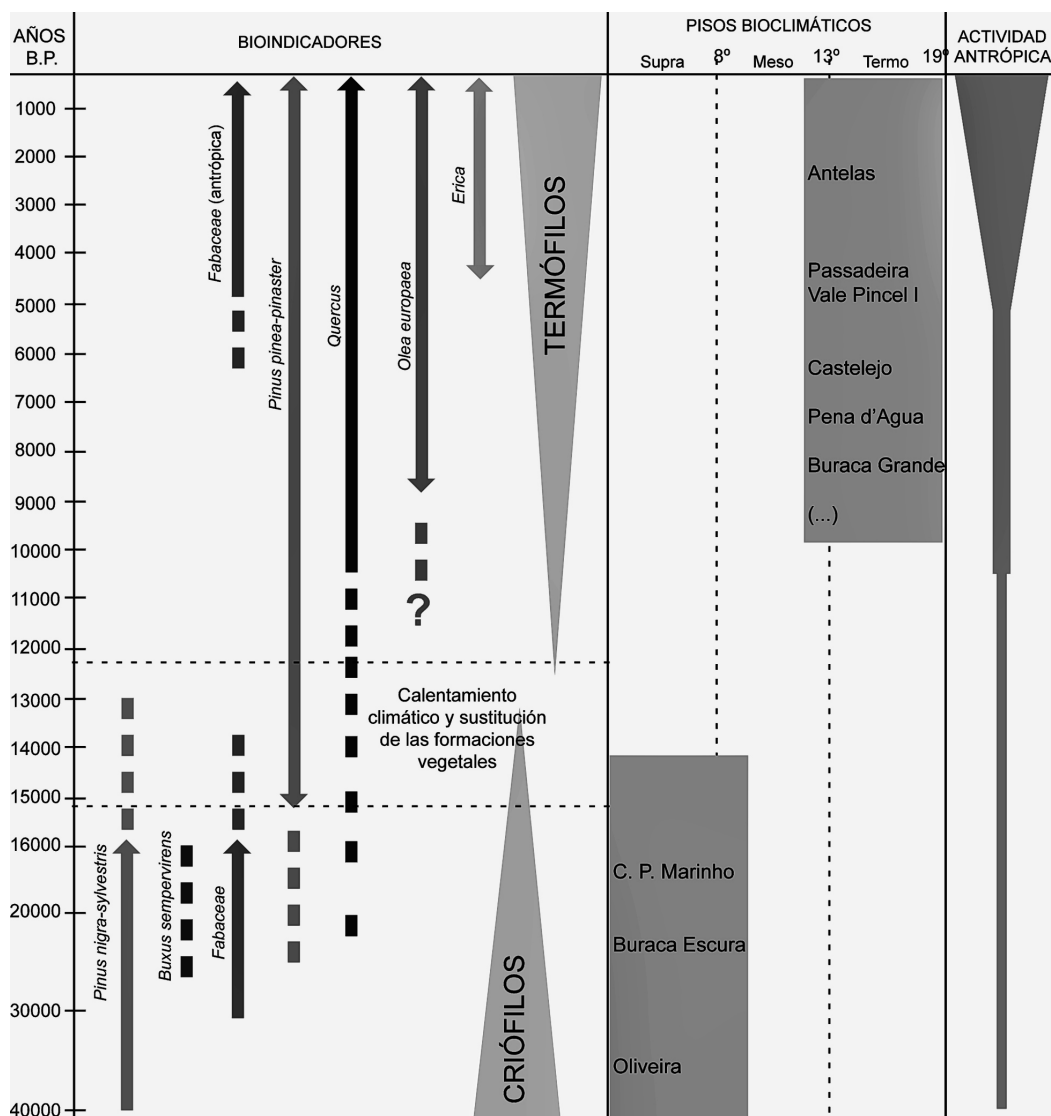


Fig. 5 – Síntesis de la dinámica de las plantas leñosas bioindicadoras y de las condiciones medioambientales en Portugal durante los últimos 40000 años.

– Dominio de formaciones abiertas de coníferas y matorrales criófilos de piornos (fabáceas) y brezos (*Erica*) durante los periodos más rigurosos del Pleistoceno. Según Frenzel *et al.* (1992) las temperaturas para el litoral atlántico peninsular oscilarían entre 6 y 10 °C de medias anuales y las precipitaciones no superan, en general, los 500 mm de media anual. Por tanto, se calcula un descenso de temperatura en relación a la actual entre 5 y 7 °C, pero en algunos puntos pudo ser mayor (BENNETT *et al.*, 1991).

– *Erica* sp.: Este género alberga muchas especies que no se pueden identificar por medio de la anatomía de la madera. Como género aparece tanto en el Pleistoceno como en el Holoceno aunque la proporción de sus restos varían siendo mucho más elevado a partir del Neolítico reciente. Se puede suponer que son especies diferentes las halladas en niveles pleistocenos de las encontradas en holocenos respondiendo a las condiciones medioambientales de cada contexto. En todo caso, *Erica* es un bioindicador claro de formaciones abiertas, heliófilas, frías en el Pleistoceno y cálidas en el Holoceno.

– *Pinus pinea*: de fuerte requerimiento edáfico porque se desarrolla sobre suelos arenosos o descarbonatados, fue frecuente en formaciones costeras de la península Ibérica. Aunque está presente durante el Pleistoceno en las zonas más meridionales de la península, su gran expansión va ligada al aumento de temperatura del Tardiglacial, observando un incremento de esta especie a partir de circa 16.000 BP. Los tocones en posición de vida de Ponta da Passadeira son muestra de pinares mixtos (*P. pinea* y *P. pinaster*) que ocuparon los estuarios, dunas y zonas litorales durante el Holoceno (Tabla 1).

– Comienzo de la curva ascendente de los taxones termófilos entorno al 16-15.000 BP en paralelo a la reducción de las formaciones de matorral criófilo.

– *Olea europaea*: las dataciones AMS realizada en carbones de *Olea* siempre son holocenas; sus restos ayudan a detectar contaminación estratigráfica puesto que cuando se encuentran en niveles pleistocenos, siempre es por procesos postdeposicionales. Es muy frecuente al sur del Tajo, pero aparece en algunos enclaves al norte y también en el piso mesomediterráneo a partir de la actividad humana en el territorio, es decir, se ve favorecida por una deforestación de la vegetación previa.

– La gestión del territorio para las prácticas ganaderas y agrícolas potenció una modificación drástica de las formaciones vegetales, es probable que los fuegos recurrentes de las zonas agrícolas y pastorales potenciaron la extensión de los matorrales antrópicos. La llamada “estepa cultural” (RAMIL, 1993) en Portugal se detecta por los brezales (*Erica*), piornales (Fabaceae) y jarales (*Cistus*). Estos matorrales se expande de forma muy clara a partir del final del Neolítico; durante la Edad del Bronce se constituye en las formaciones arbustivas muy expandidas y perfectamente adaptadas a las alteraciones antrópicas del territorio (incendios, pérdida de suelo, espacios abiertos...).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha beneficiado de los proyectos: FFI2008-01200/FISO (Ministerio de Ciencia e Innovación de España); PALEOALMONDA III (Instituto Portugués de Arqueología) y GV/2011/020 (Conselleria d'Educació, Generalitat Valenciana).

REFERENCIAS

AUBRY, T.; BRUGAL, J.-Ph.; CHAUVIÈRE, F.-X.; FIGUEIRAL, I.; MOURA, M. H. & PLISSON H. (2001) – Modalités d'occupations au Paléolithique supérieur dans la grotte de Buraca Escura (Redinha, Pombal, Portugal). *Revista Portuguesa de Arqueologia* 4 (2), p. 19-46.

BADAL, E. (1987) – O Povoado fortificado calcolítico do Monte da Tumba (Torrão) III: estudo antracológico. *Setúbal Arqueológica* 8, p. 87-102.

BADAL, E. (2006) – Carbones y cenizas, ¿qué nos cuentan del pasado? In: CARRIÓN, J. S.; FERNANDÉZ, S. & FUENTES, N. (Coords.), *Paleoambientes y cambio climático*. Murcia: Fundación Séneca, Agencia de Ciencia y Tecnología de la región de Murcia, p. 103-116.

BADAL, E. (1998) – El interés económico del pino piñonero para los habitantes de la Cueva de Nerja. In: SANCHIDRIÁN, J. L. & SIMÓN, M. D. (Eds.), *Las culturas del Pleistoceno superior en Andalucía*. Málaga: Patronato de la Cueva de Nerja, p. 287-300.

BADAL, E. VILLAVERDE, V. & ZILHÃO, J. (2011) – The fire of Iberian Neanderthals. Wood charcoal from three new Mousterian sites in the Iberian Peninsula. *Sagvntvm Extra-11*, p. 77-78.

- BENNETT, K. D.; TZEDAKIS, P. C. & WILLIS, K. J. 1991. Quaternary refugia of north European trees. *Journal of Biogeography* 18, p. 103-115.
- CARRIÓN, Y. (2005) – *La vegetación mediterránea y atlántica de la península ibérica. Nuevas secuencias antracológicas*. Trabajos Varios del S.I.P. N° 104. Diputación Provincial de Valencia. 314 p. Valencia.
- CARRIÓN, Y.; NTINOU, M. & BADAL, E. (2010) – *Olea europaea* L. in the North Mediterranean Basin during the Pleniglacial and the Early–Middle Holocene. *Quaternary Science Reviews* 29, p. 952-968.
- FIGUEIRAL, I. (1993) – Charcoal analysis and the vegetational evolution of North-West Portugal. *Oxford Journal Archaeology* 12 (2), p. 209-222.
- FIGUEIRAL, I. (1995) – Charcoal analysis and history of *Pinus pinaster* (cluster pine) in Portugal. *Review of Palaeobotany and Palynology* 89, p. 441-454.
- FIGUEIRAL, I. (1998) – O Abrigo da Pena d'Água (Torres Novas): a contribuição da antracologia. *Revista Portuguesa de Arqueologia* 1 (2), p.73-79.
- FIGUEIRAL, I. (2008) – Charcoal remains from portuguese prehistoric burials: palaeoenvironment and palaeoethnology. In: D'ANDRIA, F.; DE GROSSI MAZZORIN, J. & FIORENTINO, G. (Eds.), *Uomini, piante e animali nella dimensione del sacro*. Bari: Edipuglia, p. 89-96.
- FIGUEIRAL, I. & CARCALLET, C. (2005) – A review of Late Pleistocene and Holocene biogeography of highland Mediterranean pines (*Pinus* type *sylvestris*) in Portugal, based on wood charcoal. *Quaternary Sciences Review* 24, p. 2466-2476.
- FIGUEIRAL, I. & CARVALHO, A. F. (2006) – Rochas das Gaivotas e Vale Boi: os restos vegetais carbonizados, vestígios da vegetação meso-neolítica. *Promontoria* 4, p. 81-91.
- FIGUEIRAL, I. & JORGE, S. O. (2008) – Man-made landscapes from the third-second millennia BC: the example of Castelo Velho (Feixo de Numão, north-est Portugal). *Oxford Journal of Archaeology* 27 (2), p. 119-133.
- FLECHER, W. (2005) – *Holocene Landscape History of Southern Portugal*. PhD, Cambridge University.
- FRENZEL, B.; PÉCSI, M. & VELICHKO, A. A. (Eds.) (1992) – *Atlas of Paleoclimates and Paleoenvironments of the Northern Hemisphere. Late Pleistocene-Holocene*. Budapest-Stuttgart: Gustav Fisher Verlag..
- GARCÍA-AMORENA, I.; GÓMEZ MANZANEQUE, F.; RUBIALES, J. M.; GRANJA, H. M.; SOARES DE CARVALHO, G. & MORLA, C. (2007) – The Late Quaternary coastal forests of western Iberia: A study of their macroremains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 254, p. 448-461.
- QUEIROZ, P. F. & MATEUS, J. E. (1994) – Preliminary palynological investigation on the Holocene deposits of lagoa de Albufeira and lagoa de Melides, Alentejo (Portugal). *Revista de Biología* 15, p. 15-27.
- RAMIL-REGO, P. (1993) – Evolución climática e historia de la vegetación durante el Pleistoceno superior y el Holoceno en las regiones montañosas del Noroeste ibérico. In Pérez Alberti, A.; Guitián Rivera, L y Ramil-Rego, P. (Eds.), *La evolución del paisaje en las montañas del entorno de los Caminos Jacobeos*. Santiago: Xunta de Galicia, p. 25-60.
- RAMIL, P.; AIRA, M. J. & ALONSO, F. (1995) – Caracterización climática y vegetacional de la Serra de Gerès (Portugal) durante o Tardiglacial y el Holoceno: análisis polínico de Lagoa do Marinho. 3.^a *Reunião do Quaternário Ibérico* (Coimbra, 1993). Actas, p. 85-92.

- TERESO, J.; QUEIROZ, P.; SOARES, J. & TAVARES DA SILVA, C. (2011) – Charcoal analysis from Porto das Carretas: the gathering of wood and the palaeoenvironmental context of SE Portugal during the 3rd millennium. *Sagvntvm* Extra-11, p. 145-146.
- VAN DER KNAAP, W. O. & VAN LEEUWEN, J. F. N. (1997) – Late Glacial and early Holocene vegetation succession, altitudinal vegetation zonation and climatic change in the Serra da Estrela, Portugal. *Review of Palaeobotany and Palynology* 97, p. 239-285.
- VERNET, J.-L. & FIGUEIRAL, I. (1993) – The highlands of Aboboreira (North-West Portugal): ecological conditions from Middle/Late Neolithic to Early Bronze Age. Evidence from Charcoal analysis. *Oxford Journal of Archaeology* 12 (1), p. 19-28.

INTERPRETATION OF CLAY MINERAL ASSOCIATIONS OF QUATERNARY SEDIMENTS AT ALTO RIBATEJO (CENTRAL PORTUGAL)

Hugo Gomes¹, Pedro P. Cunha², Pierluigi Rosina¹ & Luiz Oosterbeek¹

Abstract

Research has been carried out in Alto Ribatejo (central Portugal, western Iberia) with the purpose of contextualizing Late Pleistocene and Early Holocene archaeological remains within the coeval landscape. Several regional Quaternary deposits were analysed in terms of their sand fraction mineralogy (microscopic observation) and clay mineralogy (X-ray diffraction of orientated aggregates).

The sedimentary record ascribed to the ~30-12 ka interval (Last Glacial and Tardi-glacial periods) is represented by colluviums and aeolian sands with predominance of illite. Illite is progressively replaced by vermiculite and some kaolinite or smectite in the upper stratigraphic levels of the Holocene deposits. The obtained data indicates cold and dry conditions during the Last Glacial/Tardi-glacial and a temperate climate in the Holocene.

Keywords: Alto Ribatejo, Quaternary, Clay mineralogy, XRD.

Resumo

A investigação realizada no Alto Ribatejo (Portugal Central, no Oeste da Península Ibérica), tem como objectivo a contextualização de vestígios arqueológicos do Pleistocénico final e início do Holocénico. Vários depósitos quaternários foram analisados em termos da mineralogia da fracção arenosa (observação microscópica) e mineralogia de argilas (difracção de raios X de agregados orientados). O registo sedimentar atribuído ao intervalo ~ 30-12 ka (períodos Último Glacial e Tardi-glacial) é representado por coluviões e depósitos de areias eólicas com predomínio de illite, a qual é progressivamente substituída por vermiculite e alguma caulinite ou esmectite, nos níveis estratigráficos superiores dos depósitos Holocénicos. Os dados obtidos indicam condições de frio e seca durante a última era Glacial / Tardiglacial, e um clima temperado no Holocénico.

Palavras-chave: Alto Ribatejo, Quaternário, Mineralogia de Argilas, DRX

1 – INTRODUCTION

One of the main avenues of the Transition Landscapes project (FCT funded, ref. PTDC/HAH/71361/2006) was the study of potential postglacial environmental constraints on human behavioural processes in the dawn of agro-pastoralism in the Alto Ribatejo (central Portugal, western Iberia). In order to assess the long-term mechanisms, but also short-lived processes and human activities, a special attention has been paid to contexts from the Late Pleistocene to Early Holocene. Taking into account the existence of climatic oscillations within this time frame it was hypothesised that a sedimentological perspective on selected open-air archaeological sites could allow the reconstruction of regional diachronic landscape variations.

¹Geosciences Center (FCT); Polytechnic Institute of Tomar. hugo.hugomes@gmail.com

²Department of Earth Sciences, IMAR-Marine and Environmental Research Centre, University of Coimbra. pcunha@det.ci.uc.pt

Clay mineral is a hydrated aluminium silicate basically composed of aluminium oxide, silica and water. It is the result of a slow decomposition and fragmentation process of rocks into grains of various sizes. This complicated process varies depending on the type of rocks (*e.g.*, crystalline, eruptive), atmospheric agents and erosion involved (CLARK, 1992).

A distinction exists between primary and secondary clays, the latter being finer and more plastic; they may also contain impurities due to a mixing with organic matter. Secondary or sedimentary clays are those that were transported further from the bedrock by water or wind. In the case of water, during the selective transportation clay particles of different sizes are sorted making the first deposits heavier; the others will deposit during the process according to their weight and the lighter particles are deposited where the water stops. Several studies were published relating different clay minerals with different palaeoclimatic conditions.

Clay mineral identification also allows the acquisition of information related to post-depositional evolution of sedimentary units (*e.g.*, CHAMLEY, 1989; ROCHA, 1993).

This study analyses clay mineral associations presented in sedimentary samples collected from different archaeological contexts, dating from the last 30,000 years, in an attempt to correlate climatic variations and cultural phases.

This study focuses on i) the recognition of depositional contexts and anthropic influence in regional Quaternary deposits, and ii) the establishment of possible correlations between archaeological levels and climatic variations. Sedimentological characterization and archaeological data were integrated, in order to build a chronostratigraphic framework linked to the cultural sequence.

2 – REGIONAL SETTINGS

The ~2,500 km² study area is located in the Alto Ribatejo, corresponding to the central-northern sector of the Lower Tejo Basin. The main Tejo tributaries, such as the Ponte da Pedra, Nabão, Zêzere and Ocreza rivers, show north-south drainages in this area. The three main geological units of the Alto Ribatejo (Fig. 1) have the following characteristics: 1) the Hesperian Massif, a Variscan basement comprising metamorphic (*e.g.* phylites, metagreywakes and quartzites) and magmatic rocks (dominated by granites) of Pre-Cambrian and Palaeozoic age; 2) the Estremenho Massif, which comprises Mesozoic limestones with some marls and sandstones; 3) the Lower Tejo Cenozoic basin comprising sands with minor silts and gravels. More specifically, Pleistocene deposits comprise karstic cave fillings (in limestone areas), fluvial terraces, colluvium and aeolian sands. The Holocene is mainly recorded in the valley floor infill and consists of sands and silts (ROSINA, 2004; ROSINA *et al.*, 2005, 2009; VIS *et al.*, 2010a, b).

3 – MATERIALS AND METHODS

The following open-air archaeological sites were selected: Ribeira da Ponte da Pedra, Amoreira, Santa Margarida da Coutada, Lajinha dolmen, Alvega historic alluvium. All of them are within the study area (Fig. 1) and were previously correlated with different archaeological cultural phases, spanning from the Upper Palaeolithic to modern times (*e.g.* ROSINA, 2004; CRUZ & OOSTERBEEK, 2005).

The information presented here is derived from stratigraphic, archaeological and chronological data collected under a standard geoarchaeological fieldwork approach. The sites were studied from a geomorphological and geological perspective; field description of sedimentary sections and stratigraphic

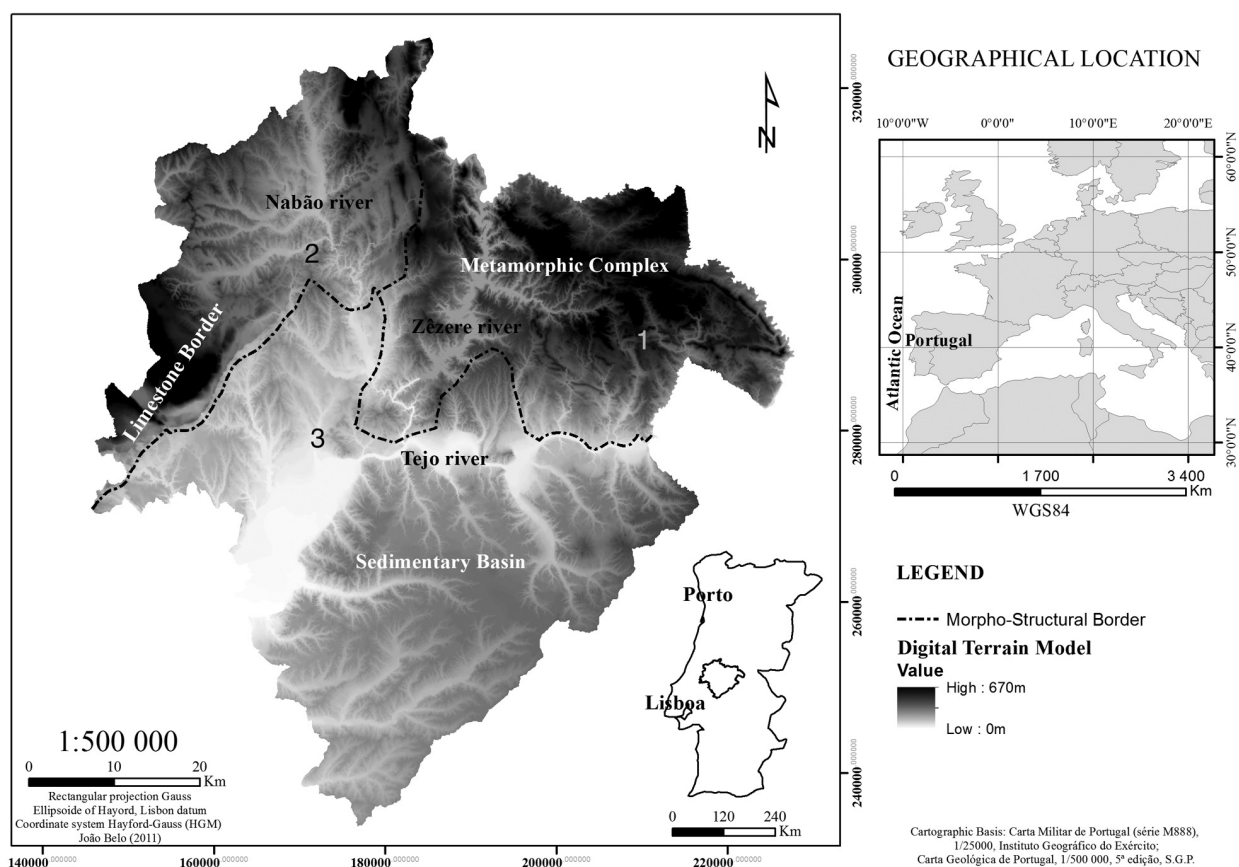


Fig. 1 – Digital Elevation Model (DEM) of the Alto Ribatejo region and geographic location of the studied sites.

correlation of the deposits and archaeological occupations were achieved. Sampling for laboratory analysis (*e.g.* absolute dating, sedimentology) was implemented (*e.g.*, BUTZER, 1982, 2008; TEXIER, 2000). A descriptive form was used to address the lithostratigraphic, sedimentary, pedogenic and anthropogenic characteristics of the deposits (cf. GRIMALDI *et al.*, 1999; ANGELUCCI, 2003; ROSINA *et al.*, 2005).

Sedimentological laboratory work included particle size analysis of unconsolidated sands, silts or clays, with application of sieving and laser methods (COURTY *et al.* 1989; BLOTT & PYE, 2001; DINIS, 2008). Mineralogical identification of the sand fraction was achieved by microscopic observation and of the < 2 μ m (clay mineralogy) by X-ray diffraction of orientated aggregates (THOREZ, 1975; CUNHA, 1992). These analyses were made in order to better recognise natural deposition origin and anthropic influence or perturbation. They are also useful techniques to correlate archaeological levels and climatic variations.

4 – RESULTS AND DISCUSSION

– Ribeira da Atalaia: the clay mineral association at the base of the colluviums is identical to the one presented by the T4 deposits (Table 1). Kaolinite peaks are large in the diffractograms indicating that the mineral is not well crystallized. The increase of kaolinite in the top layers of the sequence is probably the result of chemical weathering under good drainage, helped by warmer and humid climatic conditions.

Table 1 – Sedimentary and clay results with the descriptions of depositional context and ages.

Site	Sample code	Deposits	Granulometry	Mineralogy of <2 µm fraction	Periods
Outeiro Pedro	OP2 A	Alluvium	very fine sand	S.I.K	
Outeiro Pedro	OP2 B	Alluvium	coarse sand	S.I.K	
Outeiro Pedro	OP2 C	Alluvium	fine sand	S.I.K	
Outeiro Pedro	OP2 D	Alluvium	very fine sand	S.K.I	
Outeiro Pedro	OP2 H	Alluvium	coarse sand	S.K.I	Actual Floodplain
Outeiro Pedro	OP 5 A	Eluvium	fine sand	V.I.K	
Outeiro Pedro	OP 5 B	Eluvium	coarse silt	I.K.V	
Alvega	ALV10	Alluvium	coarse silt	I.V.S	
Alvega	ALV7	Alluvium	very coarse silt	V.I.K	
Alvega	ALV4	Alluvium	very fine sand	I.V.K	Little Ice Age (LIA)
Alvega	ALV2	Alluvium	very fine sand	I.K.V	
Santa Margarida Coutada	SMAC-B	Colluvium /Anthropic	very fine sand	V.I.K	Subboreal
Lajinha dolmen	LAG-A	Eluvium	very fine sand	V.I.K	
Lajinha dolmen	LAG-B	Eluvium	very coarse silt	V.I.K.GT	Atlantic
Lajinha dolmen	LAG-C	Eluvium	very coarse silt	V.I.K	
Amoreira Settlement	AMR-C	Alluvium	very fine sand	V.I.K	
Santa Margarida Coutada	SMAC-C	Aeolian	very fine sand	I.K.V	Late Glacial (Dryas?);
Atalaia	RPP 3	Colluvium 01	coarse sand	K.I.S.GT	
Atalaia	ATL-H	Colluvium C1a	coarse sand	K.I.V	
Atalaia	RPP 2	Colluvium	coarse sand	V.I.K	MIS2
Atalaia	ATL-G	Colluvium C1b	coarse sand	V.I.K.GT	
Atalaia	ATL-E	Colluvium C1b	coarse sand	V.I.K	
Atalaia	ATL-D	Colluvium C1b	coarse sand	V.I.K	
Atalaia	ATL-C	Colluvium C1b	coarse sand	V.I.K. GT	25 ka (Dias <i>et al.</i> , 2009)
Atalaia	ATL-A	hearth C2	very coarse sand	I.V.K	
Atalaia	ATL-B	hearth C2	coarse sand	I.V.K	
Atalaia	ATL-F	Colluvium C2	very coarse sand	I.K.V	
Atalaia	RPP 1	Terrace 5/ Colluvium	coarse sand	V.K.I	
Atalaia	RPP0802	Terrace 5	very fine sand	S.I.P	
Atalaia	RPP0803	Terrace 5	coarse silt	I.K.V	MIS 5
Atalaia	RPP0804	Terrace 5	coarse silt	I.K.S	
Atalaia	RPP0805	Terrace 5	coarse sand	I.K.V	
Atalaia	RPP0806	Terrace 5	coarse sand	I.K.V	
Atalaia	RPP 10	Terrace T4	very fine sand	I.K.S.GT	
Atalaia	RPP 8	Terrace T4	coarse sand	I.K.S.GT	
Fut. Field	FBF 3	Terrace T4	very coarse silt	K.I.V	MIS 7 or 9
Fut. Field	FBF 2	Terrace T4	very fine silt	I.K.V	
Fut. Field	FBF 1	Terrace T4	very coarse sand	K.I.V	

Legend: I - Illite; V - Vermiculite; K - Kaolinite; S - Smectite; Gt - Goethite; P - Palygorskite

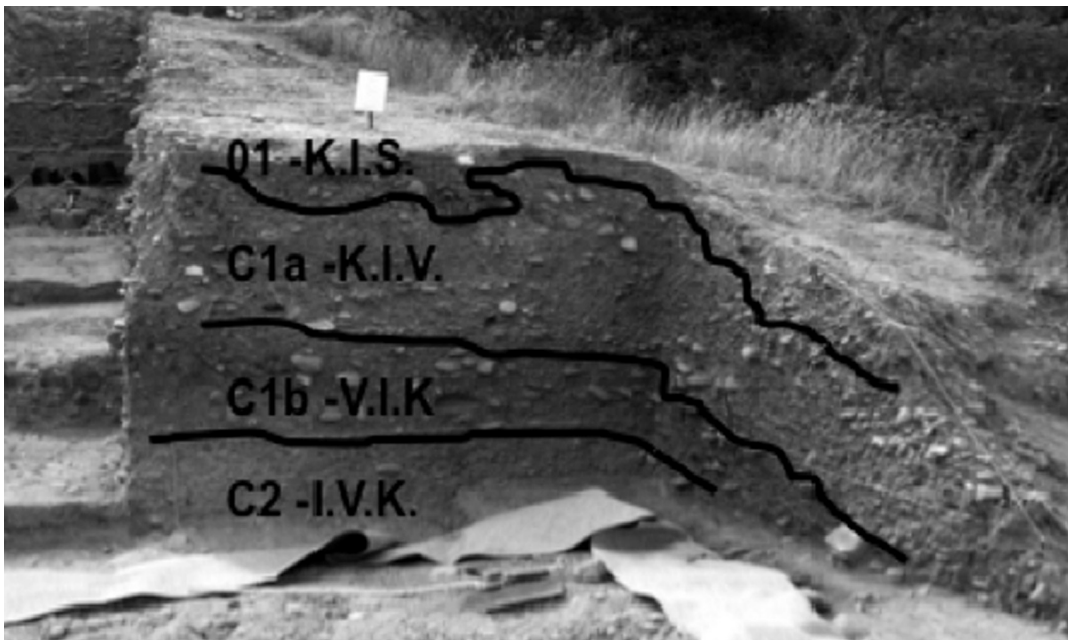


Fig. 2 – Ribeira da Atalaia site with indication of the identified colluvium layers. I: illite, V: vermiculite; K: kaolinite; S: smectite.

Since the base of the colluvial unit is dated ~25 ka, the vertical evolution on the relative abundance of the clay mineral should record the transition from the cold and dry climate of the Late Pleistocene to the temperate and humid environmental conditions of the Holocene. The identification of the clay minerals confirmed the macroscopic interpretation of three existing layers (Fig. 2). An association of illite, vermiculite and kaolinite was identified, but illite dominates at the base and kaolinite towards the top. The composition and texture of the colluvium indicates its sourcing by erosion of the terrace T4 deposits (IKS).

– Santa Margarida da Coutada: sediment analysis indicate that the layer C (Table 1; sample SMAC-C) consists of a silty very fine sand and illite is the main clay mineral (associated with kaolinite and vermiculite); illite generally indicates the degradation of micas under dry conditions. Temperate dry climate with enough water in the soil promote the genesis of vermiculite by chemical weathering. The sand associated with the archaeological level (SMAC-B) is very similar to the layer below, with the same grain-size statistical parameters, changing only in the clay mineral composition (vermiculite is predominant); it seems to be aeolian sand reworked by anthropic activities. Data integration leads to the interpretation that, probably during the Tardi-glacial to Preboreal periods a deposition of aeolian sands under cold and dry conditions occurred. Human occupation at ~30 ka was made under a probable temperate dry climate, with enough water in the soil to promote the genesis of vermiculite by chemical weathering.

– Amoreira: the sediment at the top of the fluvial terrace consists of silty very fine sand (Table 1), vermiculite being the most abundant clay mineral (associated to illite and kaolinite). The colluvium matrix (fraction <15 mm) consists of medium sand, associated with silt and pebbles (respectively, 18% and 17% of total weight).

– Lajinha dolmen: clay mineral identification showed almost identical percentages of vermiculite (the dominant mineral), illite and kaolinite in all samples. The sediment characteristic of the mound can be explained by the anthropic reworking and accumulation on the monument of a silty soil generated in the area by physical

weathering of the metamorphic substratum. Vermiculite indicates later chemical weathering, probably during the Atlantic and Subboreal periods.

– Alvega: comprises a ~8 m thick alluvial sedimentary succession, with several beds, fining upwards. The alluvium has a gravelly base (30 cm thick); no pebbles were found in other levels. Some layers have minor quantities of organic material. The clay mineral associations present illite-kaolinite-vermiculite at the base of the sequence and an improvement of vermiculite, until the top of the sequence that presents illite (again dominant), kaolinite and smectite. This mineralogical variation could be explained by changes in climatic or drainage conditions.

5 – CONCLUSION

The sedimentary record ascribed to the ~30-12 ka interval (Last Glacial and Tardi-glacial periods) is represented by colluviums and aeolian sands, contain Upper Palaeolithic or Epipalaeolithic industries associated to open-air sites, and have illite as the predominant clay mineral (association IVK), suggesting probable cold and dry conditions. In the Holocene deposits, illite is progressively replaced by vermiculite and some kaolinite or smectite in the upper stratigraphic levels, which could be related with temperature and humidity changes in temperate climate.

The clay mineral association is controlled by provenance but also by weathering process. Sediment ascribed to the Last Glacial and Tardi-glacial periods (cold and dry environmental conditions) have typically associations dominated by illite, but in the ones dated as Holocene, illite is progressively replaced towards the top by vermiculite and some kaolinite (generated in temperate climate). Several lithic industries were found associated with these deposits.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is within the scope of project PTDC/HAH/71361/2006 (scholarship to H. Gomes), approved by the Fundação para a Ciência e Tecnologia and co-founded by the FEDER. Research was supported by the Polytechnic Institute of Tomar, Archaeology Interpretation Centre of the Alto Ribatejo, Centro de Geociências (Research Group “Quaternary and Pre-History”) and IMAR-CMA – University of Coimbra.

REFERENCES

- ANGELUCCI, D. E. (2003) – A Partir Da Terra: A Contribuição da Geoarqueologia. In: MATEUS, J. & MORENO-GARCÍA, M. (Eds.) – Paleoeologia Humana e Arqueociências. Um programa multidisciplinar para a Arqueologia sob a tutela da cultura. *Trabalhos de Arqueologia* 29, p. 35-84.
- BLOTT, S. J. & PYE, K. (2001) – GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, p. 1237-1248.
- BUTZER, K. W. (2008) – Challenges for a cross-disciplinary geoarchaeology: the intersection between environmental history and geomorphology. *Geomorphology* 111 (1001), p. 402-411.
- BUTZER, K. W. (1982) – *Archaeology as human ecology. Method and theory for a contextual approach*. Cambridge: Cambridge University Press, 344 p.

- CHAMLEY, H. (1989) – *Clay Sedimentology*. Berlin: Springer-Verlag, 623 p.
- CLARK, K. (1992) – *The Potter's Manual*. London: Quarto Publishing Limited.
- COURTY, M. A.; GOLDBERG, P. & MACPHAIL, R. (1989) – *Soils and Micromorphology in Archeology*. Cambridge: Cambridge University Press, 244 p.
- CRUZ A. R. & OOSTERBEEK, L. (2005) – Amoreira 2005. Ângulo. Available on-line at www.cph.ipt.pt/angulo2006/img/05-06/amroreira.pdf (access: 21-09-2010).
- CUNHA, P. P. (1992). *Estratigrafia e sedimentologia dos depósitos do Cretácico Superior e Terciário de Portugal Central, a leste de Coimbra*. Ph.D. Thesis, Univ. Coimbra, 262 p.
- DIAS, M. I.; PRUDÊNCIO, M. I.; FRANCO, D.; CURA, S.; GRIMALDI, S.; OOSTERBEEK, L. & ROSINA, P. (2009) – Luminescence dating of a fluvial deposit sequence: Ribeira da Ponte da Pedra – middle Tagus valley, Portugal (2009). In: CAVULLI, F.; PRUDÊNCIO, M. I. & DIAS, M. I. (Eds.), *Defining a Methodological Approach to Interpret Structural Evidence/Archaeometry*. Oxford: Archaeopress (BAR International Series 2045, vol. 32, p. 101-111).
- DINIS, P. (2008) – Conjugação de técnicas em análise granulométrica de sedimentos. Algumas dificuldades e remedeios. In: CALLAPEZ, P. M.; ROCHA, R. B.; MARQUES, J. F.; CINHA, L. S. & DINIS, P. M. (Eds.), *A Terra: Conflitos e Ordem, Livro de Homenagem ao Professor Ferreira Soares*, p. 25-30.
- GRIMALDI, S.; ROSINA, P.; CRUZ, A. R. & OOSTERBEEK, L. (1999) – A geo-archaeological interpretation of some “Languedocian” lithic collections of the Alto Ribatejo (Central Portugal). In: CRUZ, A. R. (Ed.), *Human Population Origins in the Circum-Mediterranean Area. Arkeos 5*. Tomar: CEIPHAR, p. 231-241.
- ROCHA, F. J. F. T. (1993) – *Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro*. Ph.D. Thesis. Univ. Aveiro, Portugal, 398 p.
- ROSINA, P. (2004) – *I Depositi quaternari nella Media Valle del Tago (Alto Ribatejo, Portogallo centrale) e le industrie litiche associate*. Ph.D. Thesis. Università di Ferrara, Italy, 206 p.
- ROSINA, P.; OOSTERBEEK, L.; CURA, S.; GOMES, H.; CARRONDO, J. & GOMES, J. (2009) – Análise sedimentológica dos depósitos coluvionares do sítio arqueológico da Ribeira da Atalaia, Contribuição para uma interpretação geoarqueológica. VII Reunião do Quaternário Ibérico “O futuro do ambiente da Península Ibérica – As lições do passado geológico recente”. Faro, Portugal, p. 215-218.
- ROSINA, P.; OOSTERBEEK, L.; JAIME, A. & CURA, S. (2005) – Archaeological sites associated with Tagus middle valley deposits (Alto Ribatejo – Portugal). In: SANTOJA, P.; GONZÁLES, M. (Eds.), *Geoarqueología y Patrimonio en la Península Ibérica y el Entorno Mediterráneo*, p. 273-282.
- TEXIER, J.-P. (2000) – À propos des processus de formation des sites Préhistoriques. *Paleo* 12, p. 379-386.
- THOREZ, J. (1975) – *Phyllosilicates and Clay Minerals: a laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis*. G. Lelotte Dison, 579 p.
- VIS, G.; KASSE, C.; KROON, D.; JUNG, S.; ZUUR, H. & PRICK, A. (2010a) – Late Holocene Sedimentary Changes in Floodplain and Shelf Environments of the Tagus River (Portugal). *Proceedings of the Geologists' Association* 121 (2), p. 203-217.
- VIS, G.; BOHNCKE, S. J. P.; SCHNEIDER, H.; KASSE, C.; COENRAADS-NEDERVEEN, S.; ZUURBIER, K. & ROZEMA, J. (2010b) – Holocene flooding history of the Lower Tagus Valley (Portugal). *Journal of Quaternary Science* 25 (8), p. 1222-1238.

III

CONSERVAÇÃO

ELEMENTOS PARA UMA ARQUEOLOGIA DE MISTURAS DE CERA-RESINA USADAS COMO ADESIVOS EM TALHA E ESCULTURA POLICROMADA

Agnès Le Gac^{1,2*}, José Carlos Frade³, Ana Margarida Cardoso³, Paula Barros¹, Elsa Murta⁴
& António Candeias³

Resumo

Uma mistura de cera de abelha e resina Dammar (nas proporções de 7 partes de cera para 2 de resina), preparada como adesivo, foi profusamente utilizada em Portugal, durante a segunda metade do século XX, para fixar pinturas a tempera e douramentos a água aplicados em esculturas policromadas. Este tipo de tratamento resultou de uma transferência de saber em Conservação oriundo do Norte da Europa, nomeadamente através da formação de jovens estagiários estrangeiros no *Institut Royal du Patrimoine Artistique*, em Bruxelas. Tratamentos com cera-resina foram postos em causa nos anos 70 e seguintes. Este artigo apresenta a metodologia adoptada para reencontrar este adesivo em esculturas em que foi aplicado e mostrar até que ponto é possível identificar ambas a cera e a resina nos estratos pictóricos. As análises feitas por micro-Espectroscopia de infravermelhos a transformée de Fourier e Pyrolyse seguida de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa põem em evidência a dificuldade em detetar a resina; um resultado que pode limitar bastante a reconstituição do percurso histórico e conservativo de muitas obras.

Palavras-chave: cera, cera-resina, adesivo, escultura, policromia, douramento, FTIR, Py-GC/MS

Abstract

A mixture of beeswax and Dammar resin (in a ratio of 7 parts to 2 parts, respectively) prepared as an adhesive, was profusely used for fixing water gilding and tempera coatings on polychrome sculptures, in Portugal, in the second half of the twentieth century. This practice was the result of a conservation technology transfer that took place throughout northern Europe, namely throughout education and training of young restorers from abroad at *Institut Royal du Patrimoine Artistique* in Brussels. This type of treatment was challenged in the 1970's. This paper presents the methodology used (from an archaeological perspective) to find again these substances on sculptures which have been impregnated with them, and show until which point it is possible to detect both wax and resin in the paint layers. The results obtained by micro Fourier transform infrared spectroscopy, and Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry proved difficult to put in evidence the presence of the Dammar resin; a limit which is not without consequences for the historic and conservation assessment of our heritage.

Keywords: wax, wax-resin, adhesive, sculpture, polichromy, gilding, FTIR, Py-GC/MS

1 - INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS

A utilização, no século XX, de misturas de cera de abelha e resina natural em Escultura Policromada, em países como a Bélgica (SERCK-DEWAIDE, 2000) e Alemanha, posteriormente adoptada por Portugal também

¹Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Campus da Caparica, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal. alg@fct.unl.pt

²Centro de Física Atómica, Universidade de Lisboa, Av. Prof. Gama Pinto, 2, 1649-003 Lisboa, Portugal.

³Laboratório de Conservação e Restauro-JF, IMC-IP, Rua das Janelas Verdes. 1249-018 Lisboa, Portugal. * Autor para a correspondência.

⁴Departamento de Conservação e Restauro, IMC-IP, Rua das Janelas Verdes. 1249-018 Lisboa, Portugal.

para fixar os revestimentos cromáticos de estátuas e elementos de talha, tem sido alvo de controvérsia desde muito cedo e mais especialmente nos anos 70 (MURTA, 2009). Para contribuir para a História da Conservação e Restauro da Escultura Policromada em Portugal, pretendeu-se fazer a “arqueologia” desses materiais uma vez aplicados, mostrando até que ponto é possível identificá-los, tanto de forma qualitativa como quantitativa. Vários métodos de exame – fotografia digital, microscopia ótica (MO) –, e de análise – micro espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (micro-FTIR) e pirolise seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS) – foram aplicados. Primeiro, para criar uma base de dados relativa às matérias-primas e às suas misturas preparadas de acordo com os protocolos constantes da literatura. Segundo, para comparar esses dados-referência com os dados obtidos nas mesmas condições laboratoriais a partir da análise dos estratos pictóricos de obras tratadas com cera-resina (sejam estas obras bens integrados conservados *in situ* ou bens móveis tratados em oficina).

No âmbito desse projeto, o presente artigo incide sobre situações particulares:

1) A separação de fases que ocorre em broas de cera (na altura da fundição da cera de opérculos ou de favos) e também em placas de cera-resina, aquando do seu fabrico e arrefecimento; embora a cera, enquanto substância única, e as misturas de cera com resina, enquanto compostos, sejam sempre tidos como homogêneos. A separação de fase verifica-se pela divisão horizontal interna de uma broa de cera em várias *demãos* ou de um pão de cera-resina em três *demãos*.

2) A mistura específica de 7 partes de cera de abelha para 2 partes de resina Damar, face ao número considerável de obras tratadas com este adesivo nos últimos 50 anos;

3) Os dois protocolos geralmente adotados para a aplicação da mistura supra são: a) cera-resina (já dividida em porções) derretida em banho-maria com “White spirit” e aplicada com trincha – Penetração do adesivo com secador de cabelo – Remoção dos excessos a quente com trincha, e/ou a frio com cotonete e “White spirit”; b) cera-resina derretida localmente com espátula quente (sem adição de solvente) – Penetração com espátula quente através de film Melinex® - Remoção dos excessos a frio com “White spirit”.

2 – MATERIAIS

2.1 – Cera de abelha (TULLOCH, 1980; MURTA, 2009)

A cera produzida pela abelha europeia (*Apis mellifera*) é uma mistura complexa que inclui mais de 300 componentes, entre os quais: monoésteres (35%), hidrocarbonetos (14%), ácidos livres (12%), diésteres (14%), hidroxi poliésteres (8%), hidroxi monoésteres (4%), poliésteres de ácidos (2%), monoésteres de ácidos (1%) e produtos não identificados (7%) (TULLOCH, 1980). A cera de abelha, cuja cor pode variar de branco ou amarelo muito claro a castanho escuro, consoante a zona de extração (favos em construção, opérculos, favos para melário ou para nova prole) e a idade dos favos, tem uma baixa ponto de fusão (61-64 °C). A cera oferece uma grande resistência à hidrólise e à oxidação, permanecendo bastante estável ao longo do tempo. É solúvel em solventes de baixa polaridade ou apolares.

A cera estudada, de favos em construção, foi recolhida em 2005 pelo apicultor António Carvalheiro, de Queijas (Portugal) (Amostra C1 – Fig. 1b).

2.2 – Resina Damar (MILLS & WERNER, 1955; MILLS & WHITE, 1987; DOELEN, 1999)

A resina Damar provém de árvores da sub-família Dipterocarpoideae da família Dipterocarpaceae, com maior concentração na Malaia e Indonésia. Em produtos importados, a origem botânica nem sempre é conhecida. Esta resina do grupo das triterpénicas consiste em compostos das séries tetracíclicas do damarano,

Fig. 1a

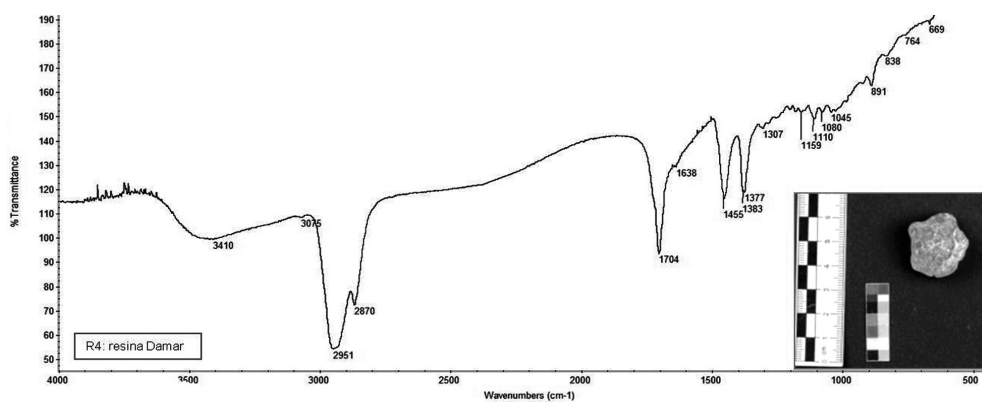


Fig. 1b

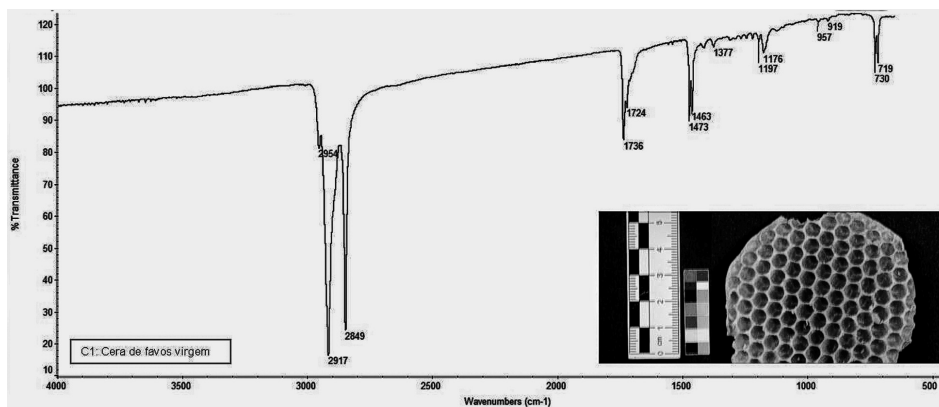


Fig. 1c

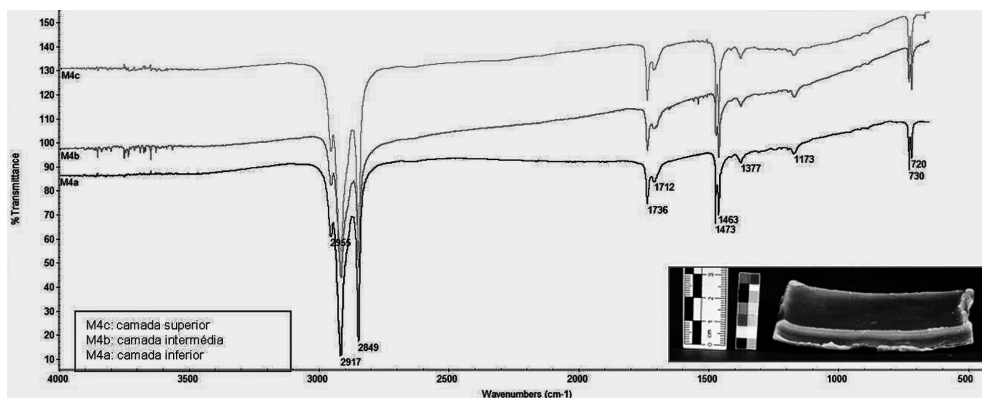


Fig. 1 – Espectro de IV (μ -FTIR): a) Resina Damar; b) Cera de favos virgens; c) Três fases observadas na placa de cera de abelha e resina Damar (7:2) preparada em laboratório.

nos compostos pentacíclicos do ácido ursonico e do aldeído correspondente, e em hidrocarbonetos poliméricos, insolúvel em metanol ou etanol. A resina Damar apresenta uma boa solubilidade em solventes orgânicos, funde entre 100 e 150 °C, tem baixa acidez e elevado poder adesivo. Amarelece menos do que outras resinas naturais. A resina Damar foi adquirida junto do fornecedor Martins Fernandes, Lda., em Lisboa (Amostra R4 – Fig. 1a).

2.3 – Mistura de cera de abelha com resina Damar (7:2) (LE GAC, 2009; MURTA, 2009)

A mistura de cera de abelha com resina Damar (7:2) foi preparada manualmente em laboratório em 2011. O seu fabrico seguiu os procedimentos implementados na Bélgica e transmitidos a Portugal, a saber: 1) 700 g

de cera e 200 g de resina foram derretidos separadamente em banho-maria (de água para a cera e de óleo para a resina). Ficando ambas líquidas, a resina foi vertida na cera e a mistura homogeneizada. A mistura foi depois filtrada para remover possíveis impurezas e vertida num molde de madeira revestido com film anti-aderente Melinex® até obter uma espessura de 15-20 mm. Antes do seu arrefecimento completo, a placa assim obtida foi seccionada em esquadria para obter pequenas porções prestes a ser usadas como adesivo (Amostra M4 – Fig. 1c).

3 – METODOLOGIA E PARTE EXPERIMENTAL

Para obter dados comparáveis, fez-se separadamente a análise molecular da cera de abelha e da resina Damar, bem como da mistura de ambas substâncias nas proporções de 7 partes de cera para 2 partes de resina conforme referido. Procurou-se detetar a dita mistura em obras escultóricas cujos estratos pictóricos tinham sido tratados com este adesivo de fixação, sendo bem documentados o seu modo de aplicação e o ano da sua utilização.

Entre as obras selecionadas para efeito de investigação, aborda-se aqui:

1) o retábulo mor da Sé Velha de Coimbra, cuja policromia atualmente visível data de 1685. A sua intervenção com cera de abelha-resina Damar data de 1976 (LE GAC, 2009). O adesivo diluído com “White spirit” foi aplicado com trincha e secador. Uma camada residual deste adesivo, tendo até 60 µm de espessura, pôde ser observada na superfície de várias amostras ao MO sob radiação visível e UV (Fig. 2a).

2) a Capela de Santa Teresa da Igreja de Santo Alberto, Lisboa, datada do século XVIII, cujo douramento a água foi tratado com a mistura de cera de abelha-resina Damar (7:2) em 1982 e 1994. O adesivo diluído com “White spirit” foi aplicado com trincha e secador e os excessos removidos a frio com o mesmo solvente.

3.1 – *Micro-FTIR*

As amostras foram analisadas por micro-FTIR utilizando-se um microscópio Continuum da Thermo Nicolet acoplado a um espectrómetro de infravermelho (IV) Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet. Cada espectro resulta da acumulação de 256 varrimentos, traçados com uma resolução de 4 cm⁻¹ entre os 4000 cm⁻¹ e os 650 cm⁻¹.

3.2 – *Py-GC-MS*

As análises por Py-GC-MS foram efetuadas num sistema integrado constituído por um pirolisador de filamento (CDS Pyroprobe 2000 heated filament pyrolyser) e um cromatógrafo gasoso (Agilent 6890N) acoplado a um espectrómetro de massa (Agilent 5975N). Cada amostra foi colocada numa barqueta de quartzo e introduzida na interface do pirolisador, mantida a 250 °C, onde ocorreu a sua pirólise a 610 °C durante 10 s, na presença de hidróxido de tetrametilamónio (TMAH – 25% (w/w) em metanol).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a cera de favos (Fig. 1b) e a resina Damar (Fig. 1a), enquanto matérias-primas analisadas separadamente, os espectros IV mostram as bandas de absorção características da cera de abelha e da resina triterpénica constantes da literatura (KÜHN, 1960; MILLS & WHITE, 1987; DERRICK *et al.*, 1999) (Tabela 1). Relativamente à mistura de cera de abelha-resina Damar preparada em laboratório, disponível no seu estado sólido, verificou-se a formação de três fases pela sobreposição de três camadas de cor ligeiramente diferente. Procurou-se fazer a análise de cada uma. Na Fig. 1c, apresenta-se os espectros das três fases assim formadas. Os espectros são todos iguais e as bandas respetivas devem-se principalmente à cera (Tabela 1). Como as bandas devidas à presença de resina estão sobrepostas com as da cera, a absorção a 1709 cm⁻¹ é, nesse caso, a única banda que poderia ser relacionada com a resina.

Tabela 1 – Interpretação dos espectros IV das amostras referidas no presente artigo.

Amostra	Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
Cera de favos em construção Amostra C1 (2005)	2954	Elongação C-H em grupos metilo (CH ₃)
	2917, 2849	Elongações C-H assimétrica e simétrica em grupos metileno (CH ₂)
	1736	Elongação do grupo carbonilo (C=O) em grupos éster
	1473	Vibrações de deformação C-H em grupos metileno (CH ₂)
	1463, 1377	Vibrações de deformação C-H em grupos metilo (CH ₃)
	1176	Elongação C-H em grupos éster
	730 / 719	Modo de vibração CH ₂ <i>rocking</i>
Resina Damar Amostra R4 (2005)	2951, 2870	Elongação C-H em grupos metilo (CH ₃)
	1704	Elongação do grupo carbonilo (C=O) em grupos cetona
	1638	Elongação C=C relacionada com sal de ácido carboxílico
	1455, 1377	Vibrações de deformação C-H em grupos metilo (CH ₃)
	1200-1000	Elongações C-O dos grupos ácido e álcool
	891, 838, 764, 669	Bandas características da região de <i>fingerprint</i>
Cera abelha-resina Damar (7:2) Amostra M4 (2011)	2955	Elongação C-H em grupos metilo (CH ₃)
	2918, 2849	Elongações C-H assimétrica e simétrica em grupos metileno (CH ₂)
	1737	Elongação do grupo carbonilo (C=O) em grupos éster
	1709	Elongação do grupo carbonilo (C=O) em grupos cetona
	1473	Vibrações de deformação C-H em grupos metileno (CH ₂)
	1463, 1377	Vibrações de deformação C-H em grupos metilo (CH ₃)
	1173	Elongação C-H em grupos éster
730 / 720	Modo de vibração CH ₂ <i>rocking</i>	
Cera de abelha-resina Damar (7:2) Amost. C4-03 (1976)	2955	Elongação C-H em grupos metilo (CH ₃)
	2917, 2849	Elongações C-H assimétrica e simétrica em grupos metileno (CH ₂)
	1736	Elongação do grupo carbonilo (C=O) em grupos éster
	1709	Elongação grupo carbonilo (C=O) em grupos cetona – Não visível
	1473	Vibrações de deformação C-H em grupos metileno (CH ₂)
	1463, 1376	Vibrações de deformação C-H em grupos metilo (CH ₃)
730 / 720	Modo de vibração CH ₂ <i>rocking</i>	
Cera de abelha-resina Damar (7:2) Amost. AOB (1982-1994)	c. 2955	Elongação C-H em grupos metilo (CH ₃)
	c. 2919, 2849	Elongações C-H assimétrica e simétrica em grupos metileno (CH ₂)
	1736	Elongação do grupo carbonilo (C=O) em grupos éster
	1709	Elongação do grupo carbonilo (C=O) em grupos cetona
	1471	Vibrações de deformação C-H em grupos metileno (CH ₂)
	1463	Vibrações de deformação C-H em grupos metilo (CH ₃)
730 / 720	Modo de vibração CH ₂ <i>rocking</i>	

Nas análises efetuadas por micro-FTIR em amostras recolhidas de obras tratadas com cera de abelha-resina Damar (7:2), verifica-se apenas a presença de cera na superfície (adesivo residual) da amostra C4-03 (Figs. 2a-2b), bem como em profundidade nas camadas de policromia da amostra AOB (Fig. 2c). Nos espectros de IV obtidos na análise dos três estratos (preparação, bolus e folha de ouro) constituindo o douramento da Capela de Santa Teresa, mal se vê a banda a 1709 cm⁻¹ atribuída à resina (Tabela 1). Esta situação não é de admirar perante os resultados já obtidos com a mistura de cera-resina na forma de provete, com o agravante nas policromias de a leitura dos espectros ser mais complexa na presença de cargas, pigmentos e ligantes.

Fig. 2 a

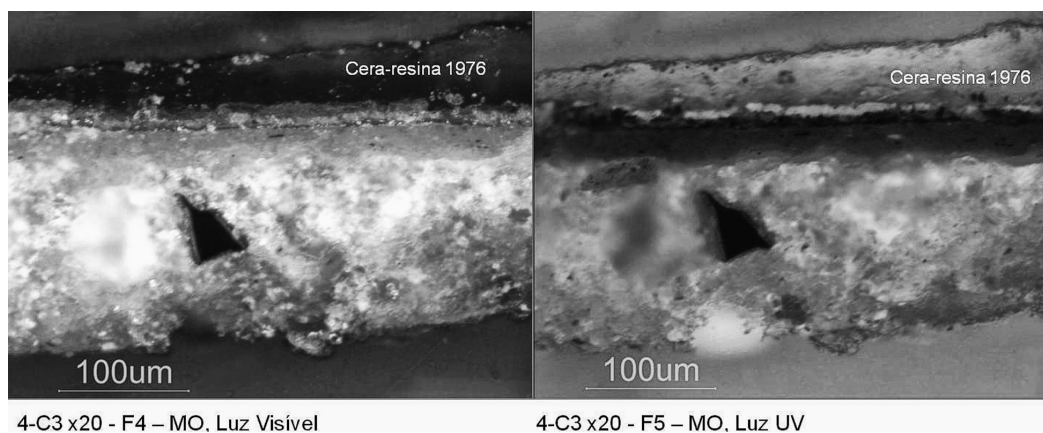


Fig. 2 b

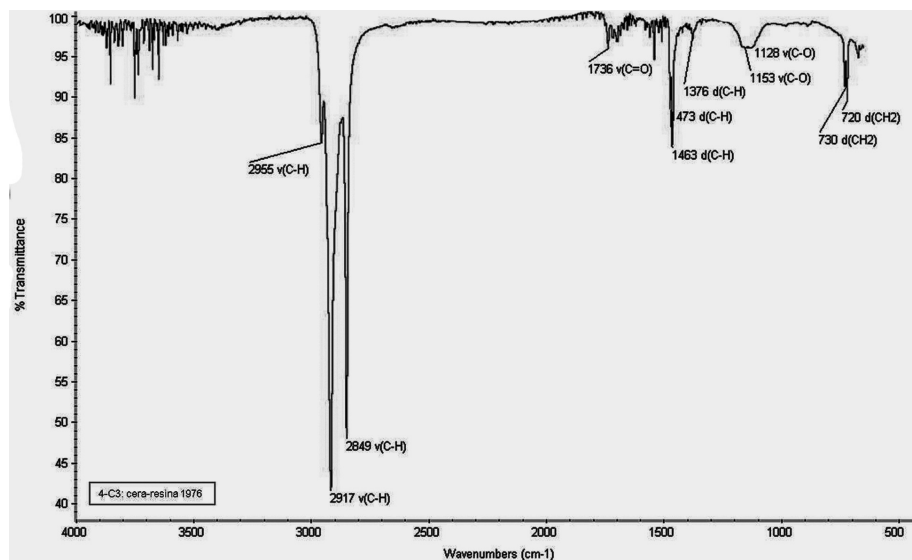


Fig. 2 c

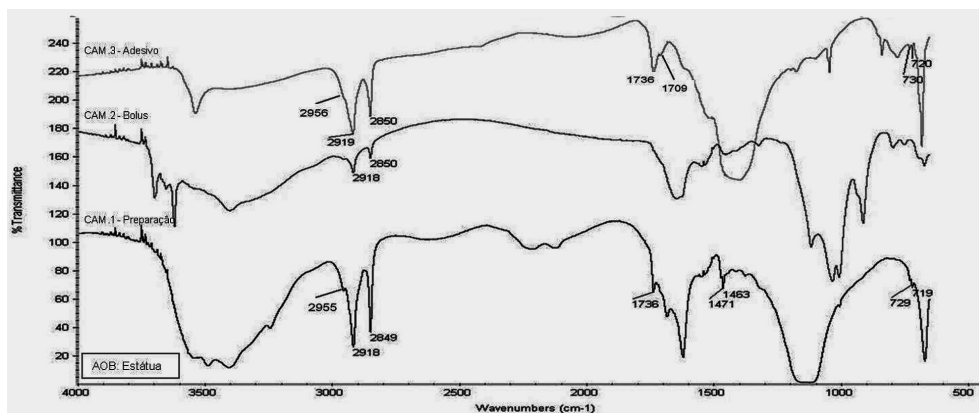


Fig. 2 - a) Corte transversal da amostra 4-C3 do retábulo mor da Sé Velha de Coimbra, em luz refletida e sob radiação UV, com camada residual de cera de abelha-resina Damar (7:2) aplicada em 1976; b) Espectro de IV desta camada residual; c) Espectros de IV dos três estratos constituindo o douramento da Capela de Santa Teresa - Igreja de Sto Alberto em Lisboa (amostra AOB), fixos com cera de abelha-resina Damar (7:2) em 1982 e 1994.

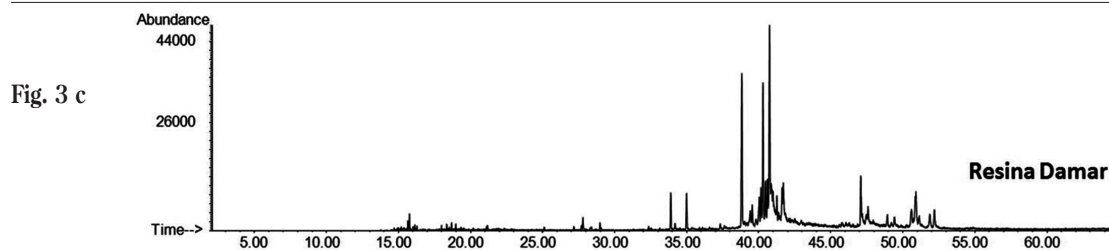
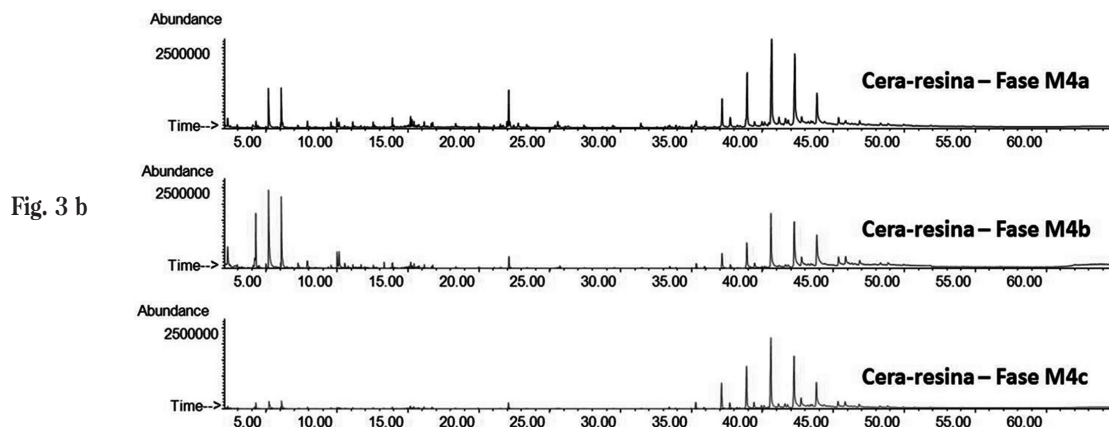
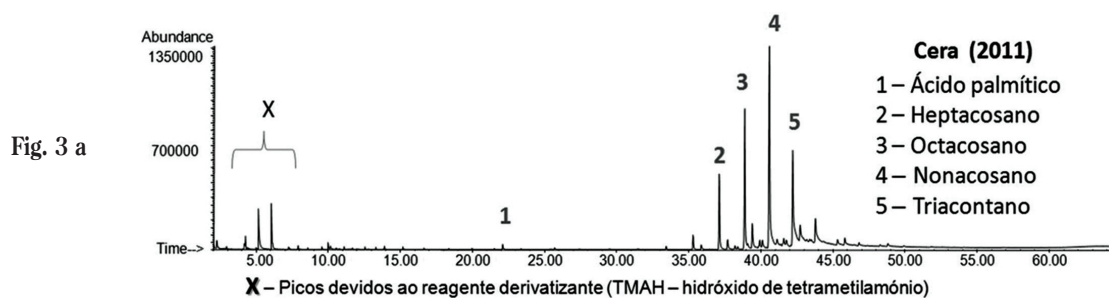


Fig. 3 – Pirogramas obtidos por Py-GC-MS: a) Cera de abelha; b) Resina Damar; c) Três fases observadas na placa de cera de abelha e resina Damar (7:2) preparada em laboratório..

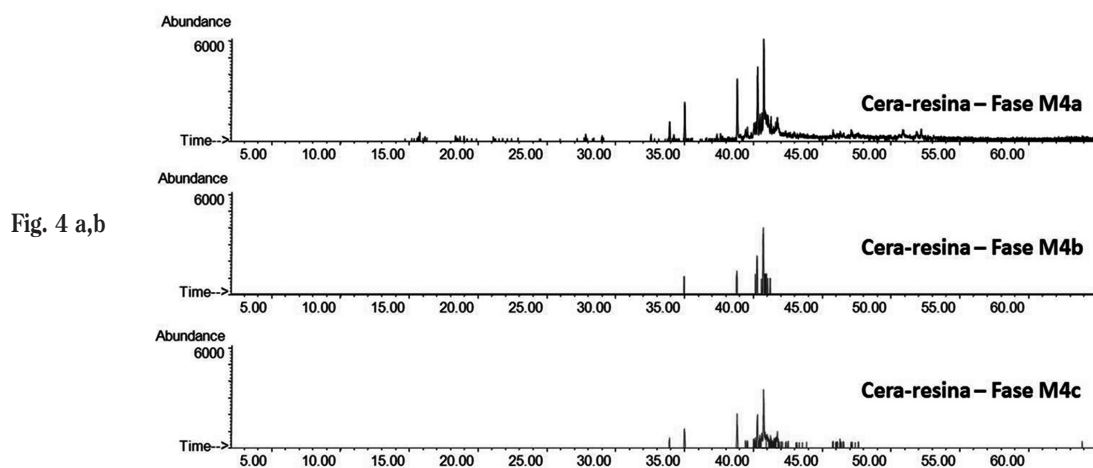


Fig. 4 – Cromatogramas de massa do ião m/z 205 obtidos por Py-GC-MS: a) Resina Damar; b) Três fases observadas na placa de cera de abelha e resina Damar (7:2) preparada em laboratório.

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para se conseguir uma separação eficiente entre os produtos de pirólise da cera e os da resina, é necessário otimizar as condições cromatográficas, tanto para a mistura em estudo como para as outras misturas de cera de abelha e resina encontradas na literatura. Só assim se poderá tentar obter resultados analíticos que comprovem a realidade conservativa de esculturas policromadas e talha dourada outrora intervencionadas com adesivo de tipo cera-resina; e talvez se identificar os compostos responsáveis pela formação das fases durante o fabrico da mistura. Seja como for, novos protocolos experimentais terão que ter em conta as mudanças físico-químicas que ocorrem durante a aplicação do adesivo nas obras e com o seu posterior envelhecimento. O provete novo de cera de abelha-resina Damar (7:2), que nunca serviu para uma fixação efetiva, não pode oferecer uma total comparação com vestígios mais ou menos antigos de cera-resina extraídos de bens culturais, e isso por várias razões: pelas quantidades disponíveis para a análise; pelo facto de o adesivo usado ter passado por vários estados sucessivos – sólido, líquido e diluído com solvente – para promover a fixação de policromias e a remoção de excessos de cera-resina; pela “idade” do composto e a sua interação com os materiais presentes nas obras (LE GAC, 2009). Na abordagem arqueológica pretendida, todos estes parâmetros merecem ser equacionados.

REFERÊNCIAS

- ASPERGER, A.; ENGEWALD, W. & FABIAN, G. (1999) – Analytical characterization of natural waxes employing pyrolysis–Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 50, p. 103-115.
- DERRICK, M. R.; STULIK, D. & LANDRY, J. M. (1998) – *Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific Tools for Conservation*. Los Angeles: The Getty Conservations Institute.
- DOELEN, G. Van der (1999) – *Molecular Studies of Fresh and Aged Triterpenoid Varnishes*. PhD thesis. University of Amesterdam.
- KÜHN, H. (1960). *Detection and identification of waxes, including punic wax, by IR spectrography*. *Studies in Conservation*, 5, 71-80.
- LE GAC, A. (2009) – *Le Retable Majeur de la Sé Velha de Coimbra et la polychromie dans le diocèse de Coimbra à l'époque baroque: Aspects techniques et esthétiques*. Tese de Doutouramento. FCT-UNL, Lisboa.
- MILLS, J. S. & WERNER, A. E. A. (1955) The chemistry of dammar resin. *Journal of the Chemical Society*, p. 3132-3140.
- MILLS, J. S. & WHITE, R. ([1987] 20065) – *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Oxford: Elsevier Butterworth-Henemann.
- MURTA, E. (2009) – The use of wax-resin in conservation treatments for gilded surfaces. *e-conservation magazine*, 11, p. 83-93. <http://www.e-conservationline.com/content/view/799/259/>
- SERCK-DEWAIDE, M. (2000) – Bref Historique de l'Évolution des Traitements des Sculptures. *Bulletin KIK-IRPA* 27, p. 157-169 [numéro spécial: 50 ans: 1948-1998]
- TULLOCH, A. P. (1980) – *Beeswax: composition and analysis*. *Bee World* 61, p. 47-62.
- WRIGHT, M. M. & WHEALS, B. B. (1987) - Pyrolysis-mass spectrometry of natural gums, resins and waxes, and its use for detecting such materials in ancient Egyptian mummy cases (cartonnages). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 11, 195-211.
- WRIGHT, M. M. & WHEALS, B. B. (1987) – Pyrolysis-mass spectrometry of natural gums, resins and waxes, and its use for detecting such materials in ancient Egyptian mummy cases (cartonnages). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 11, p. 195-211.

ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO POR XRF PORTÁTIL DEL *RETABLO DE LA NATIVIDAD DEL SEÑOR* DEL MAESTRO DE MOGUER (SIGLO XVI)

A. Kriznar¹, V. Muñoz¹, M. A. Respaldiza² & M. Vega¹

Resumen

El museo de Bellas Artes de Sevilla conserva varias obras de pintores españoles anónimos del siglo XVI. Entre ellas destaca el *Retablo de la Natividad del Señor* (hacia 1525) atribuido al Maestro de Moguer. El objetivo de este estudio es conocer los materiales pictóricos empleados por este pintor, para lo que se han empleado técnicas de análisis no destructivo: inspección mediante luz UV y fluorescencia de rayos X (XRF). Se han podido identificar la mayoría de los pigmentos inorgánicos utilizados por el Maestro, todos ellos característicos para esa época: albayalde (identificado por la presencia de Pb en los espectros de XRF), ocre amarillo y rojo (Fe), amarillo de plomo-estaño (Pb, Sn), bermellón (Hg), un verde a base de cobre (Cu) y azurita (Cu). La presencia de Au confirma el empleo de láminas de oro. En varias zonas de la tabla se han confirmado retoques posteriores a base de blanco de zinc (Zn).

Palabras clave: pintura sobre tabla, pigmentos, luz UV, Fluorescencia de rayos X

Abstract

In the collection of the Fine Arts Museum of Seville there are several artworks by anonymous Spanish painters from the 16th century. One of the most interesting among them is the *Nativity altarpiece* (around 1525) attributed to the Master of Moguer. The objective of the present research was to get information on painting materials applied by the artist. For this purpose, non-destructive analytical techniques have been used: exam with UV light and X-ray fluorescence. It was possible to identify the majority of the inorganic pigments used by the Master, all of them characteristic for that period of time: lead white (identified by the presence of Pb on XRF spectra), yellow and red ochres (Fe), lead-tin yellow (Pb, Sn), vermilion (Hg), a copper based green pigment (Cu) and azurite (Cu). The presence of Au confirms the application of silver foil. In several areas of the panel later interventions have been confirmed on the bases of zinc white (Zn).

Keywords: panel painting, pigments, UV light, X-ray-fluorescence

1 – INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El museo de Bellas Artes de Sevilla conserva varias obras de pintores españoles anónimos del siglo XVI. No se sabe mucho acerca de los detalles técnicos y de su forma de trabajar, por lo que se decidió iniciar un estudio comparativo de obras selectas que permitiera obtener más información sobre los pigmentos y las técnicas pictóricas empleadas por estos pintores. Entre las obras escogidas destaca por su interés el *Retablo de la Natividad del Señor* (hacia 1525) atribuido al Maestro de Moguer. Este pintor anónimo es representante del primitivo Renacimiento y seguidor de Alejo Fernández (IZQUIERDO & MUÑOZ, 1990; VALDIVIESO, 1992).

¹Museo de Bellas Artes de Sevilla, Plaza del Museo 9, 41001 Sevilla, España.

²Centro nacional de aceleradores, Universidad de Sevilla, Av. Thomas A. Edison 7, Parque tecnológico Cartuja '93, 41092 Sevilla, España.
akriznar@us.es

El retablo muestra la Sagrada familia en la tabla central, rodeada de cuatro santos (Fig. 1). Actualmente se encuentra en proceso de restauración y tiene planeado realizar un estudio de reflectografía IR para detectar posibles dibujos preparatorios.



Fig. 1 – Maestro de Moguer: *Retablo de la Natividad del Señor* (siglo XVI).

2 – METODOLOGÍA

Antes de iniciar el proceso de restauración, se observó la tabla con la luz UV que reveló varios retoques posteriores (Fig. 2). Después, se analizó el cuadro con la técnica no destructiva de Fluorescencia de rayos X (XRF), directamente *in situ* (Fig. 3). El equipo de XRF portátil usa un tubo de Rayos X de 30 kV con el ánodo de W y un detector SSD con una resolución en energía de 140 eV para el pico de 5.9 keV. La Fluorescencia de rayos X hace posible un análisis elemental y puede identificar elementos químicos con número atómico Z mayor de 14. Por lo tanto, sólo se puede identificar los materiales inorgánicos. Además, no se puede distinguir entre aquellos caracterizados por el mismo elemento químico pero con diferente composición molecular, como por ejemplo sucede con diferentes pigmentos a base de plomo o varios verdes a base de cobre (PALAZZI, 1997; SECCARONI & MOIOLI, 2002; GÓMEZ, 2000).

En el retablo de la *Natividad del Señor* se eligieron 75 puntos para el análisis de diferentes colores y tonalidades con el fin de conocer la paleta del pintor. Los pigmentos se identificaron en base a los elementos químicos presentes en los espectros de los puntos analizados, según las energías características de los picos de rayos X (SECCARONI & MOIOLI, 2002). Los números de cuentas en los distintos picos característicos de los elementos químicos presentes en los espectros dependen de la cantidad de pigmento empleado y de la capa superficial o subyacente en la que se encuentran.



Fig. 2 – Detalle del retablo observado con la luz UV. Destacan retoques posteriores visibles como manchas oscuras, sobre todo en los bordes del cuadro (marcados con círculos).



Fig. 3 – Análisis *in situ* por fluorescencia de rayos X.

3 – RESULTADOS

3.1 – Preparación e imprimación

La presencia más o menos alta de Ca en todo el cuadro indica el empleo de preparación hecha a base de sulfato (CaSO_4) o carbonato (CaCO_3) de calcio (KNOEPFLI *et al.*, 1990; BRACHERT, 2001; TOWNSEND *et al.* 2008). Los picos más altos de Ca se observan sobre todo en las partes doradas, ya que la señal de la preparación no viene atenuada por las capas de color. Por otro lado, en todos los puntos analizados se observan picos altos de Pb, cuyos números de cuentas varían dependiendo de los pigmentos empleados y del grosor de las capas de color. La presencia en toda la tabla indica la existencia de una capa uniforme de imprimación, hecha a base de un pigmento de plomo, probablemente albayalde (PbCO_3). La aplicación de una imprimación lo confirma sobre todo la presencia de Pb en las partes doradas, donde no hay capas de color que interfieran.

3.2 – Pigmentos

El análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) identificó un gran número de pigmentos inorgánicos, todos ellos característicos para la época en que fue realizada la tabla. En algunos casos no se ha podido diferenciar entre varios pigmentos a base del mismo elemento característico, mientras que el uso de pigmentos orgánicos es por ahora sólo una hipótesis basada en el conocimiento sobre los pigmentos empleados en el siglo XVI (WEST FITZHUGH *et al.*, 1987-2007; KNOEPFLI *et al.*, 1990; MONTAGNA, 1993; EASTAUGH *et al.*, 2008).

3.2.1 – Blanco

El pigmento blanco es albayalde o blanco de plomo, confirmado con cuentas altas de Pb (PbCO_3). Está presente prácticamente en todo el cuadro, usado de forma independiente o mezclado con otros colores para aclararlos. Es el pigmento más importante para las carnaciones, que en esta tabla son muy pálidas.

3.2.2 – Carnación y elementos de la cara

En todos los puntos analizados encontramos los mismos elementos químicos, sobre todo Pb y Hg, que identifican albayalde (PbCO_3) y bermellón (HgS) como los pigmentos principales para el color claro de la carnación. Para las tonalidades más rojizas se usó más bermellón (cuentas más altas de Hg), mientras que para las más pálidas, más albayalde (cuentas más altas de Pb). El pintor añadió también un poco de un ocre (Fe) y un verde a base de cobre (Cu). En las carnaciones de la Virgen, San Miguel y San Francisco se observan también picos bajos de Sn, revelando una pequeña cantidad de amarillo de plomo-estaño (Fig. 4). Las pupilas están hechas con un negro orgánico, probablemente de huesos o de marfil (cuentas relativamente altas de Ca), mientras que el iris se pintó en todos los casos con azurita (Cu). Los labios están pintados con bermellón (Hg) y modelados con un ocre rojo (Fe).

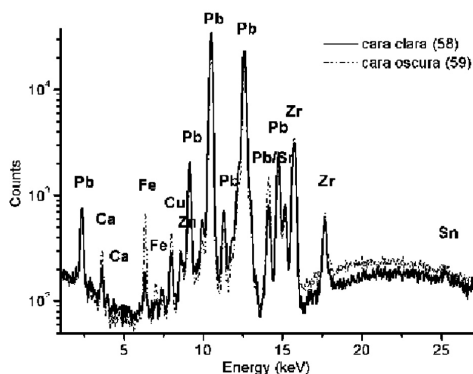


Fig. 4 – Espectro XRF de la carnación clara y oscura de San Francisco. En el color oscuro suben las cuentas de Ca, Fe y Cu, mientras que las de Pb bajan, lo que indica una mayor cantidad de negro de marfil, ocre y verde a base de cobre y menos albayalde.

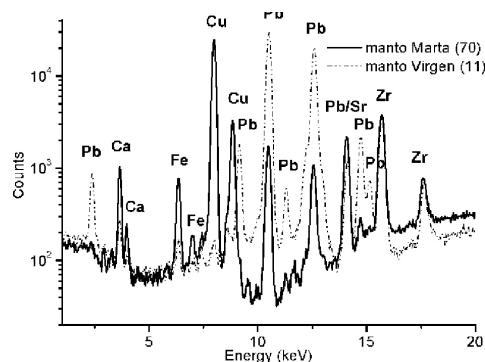


Fig. 5 – Espectro XRF de dos colores azules diferentes. La línea negra identifica el uso de azurita (Cu), mientras que la roja indica el uso de un azul, probablemente orgánico.

3.2.3 – Amarillo

Los pigmentos amarillos empleados son un ocre ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) y un amarillo de plomo-estaño (Pb_2SnO_4). El primero se empleaba para el color más oscuro, muchas veces mezclado con un verde a base de cobre (Cu) y un poco de bermellón (Hg), mientras que las partes más claras y las luces están ejecutadas con el segundo, como se observa muy bien sobre todo en el pelo de las figuras. El amarillo de plomo-estaño aparece en cantidades pequeñas también en algunas carnaciones y mezclado con el color verde para obtener una tonalidad más clara y cálida (árboles, gorro verde).

3.2.4 – Rojo

Los pigmentos rojos principales son el ocre rojo ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) y el bermellón (HgS). Todas las vestimentas rojas están hechas principalmente con el segundo pigmento, revelado por los picos altos de Hg, mientras que el modelado suele ser realizado con ocre rojo (Fe) y a veces incluso con una pequeña cantidad de azurita (Cu). El bermellón se encuentra también en las carnaciones. Puede ser que el pintor empleara un rojo orgánico; este colorante no se puede identificar directamente con XRF, como ya se explicó anteriormente. Sin embargo, en algunas zonas rojas se observan picos altos de Ca que podrían provenir de un sustrato de CaCO_3 de una laca roja, empleada, quizás, como veladura (WEST FITZHUGH, 1987-2007; EASTAUGH 2008).

3.2.5 – Azul

El pigmento azul empleado es prácticamente en todos los casos azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), como prueban los picos más o menos altos de Cu. Las cuentas más altas se encuentran en los colores más oscuros, mientras

que en las tonalidades más claras suben las de Pb (más albayalde), como por ejemplo en el cielo. Para los tonos más oscuros el pintor añadió posiblemente negro de huesos o de marfil (picos altos de Ca). Por otro lado, en el manto de la Virgen los picos de Cu son apenas apreciables (Fig. 5). Puede ser que el pigmento azul empleado sea ultramar aunque, teniendo en cuenta el color azul pardo, es aún más probable el uso de un azul orgánico, quizás indigo.

3.2.6 – Verde

En todas las zonas verdes analizadas se observan picos altos de Cu, indicando que se trata de un pigmento verde a base de cobre. Como ya se explicó, estos pigmentos no se pueden identificar con más precisión usando sólo XRF. Teniendo en cuenta la época en la que se pintó la tabla, puede ser uno de los tres pigmentos que eran entonces más conocidos: malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), verdigris ($\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o un resinado de cobre ($\text{Cu(C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO)}_2$). Debido al color oscuro y saturado del verde, se trata probablemente del último. En todos los casos, el pintor le añadió al pigmento verde una cantidad mayor o menor de amarillo de plomo-estaño (Pb, Sn) y un ocre (Fe), dependiendo del color más claro u oscuro que quería conseguir.

3.2.7 – Marrón

Para el color marrón se utilizó un ocre (Fe(OH)_2), mientras que la sombra (Fe, Mn) sólo se encontró en pocas cantidades. El pintor solía mezclarlo con un negro orgánico, probablemente de huesos o marfil (Ca) y un verde a base de cobre.

3.2.8 – Negro

Los pigmentos negros suelen ser orgánicos, por lo tanto no son posibles de detectar con XRF. Sin embargo, se ha observado en este cuadro que en las zonas oscuras, como sombras o colores oscuros, suben las cuentas de Ca. Este elemento es característico de pigmento negro de hueso o marfil ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3 + \text{C}$), además de P, que es demasiado ligero para ser detectado. Por lo tanto, a base de estas observaciones se ha llegado a la hipótesis de que el pintor empleaba probablemente este negro (WEST FITZHUGH *et al.*, 1987-2007; MONTAGNA, 1993; EASTAUGH 2008).

3.3 – Oro

El uso de oro se ha confirmado con picos altos de Au en las zonas doradas como las aureolas o ropajes. Las cuentas de Au son más altas en las aureolas, revelando que en estas zonas se empleó una lámina de oro más gruesa que para los ropajes. En todos los casos el oro se aplicó encima de una capa de bol rojo, una arcilla rica en óxidos de hierro, confirmada con picos altos de Fe.

3.4 – Retoques y repintes

En varias zonas del cuadro se observan retoques de diferente tamaño, destacados ya con la luz UV y luego confirmados por XRF en base a la presencia de Zn y en algunos casos también de Ti y Cr (Fig. 6). Revelan el uso de pigmentos modernos, blanco de zinc, de titanio y un pigmento de cromo, probablemente verde.

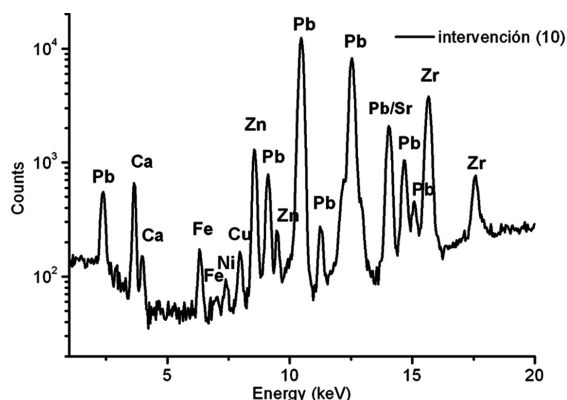


Fig. 6 – Espectro XRF del manto de la Virgen. Los picos altos de Zn identifican la presencia importante de pigmento moderno blanco de zinc y por lo tanto de un retoque posterior.

4 - CONCLUSIÓN

Los resultados descubrieron retoques posteriores y sobre todo identificaron la mayoría de los pigmentos inorgánicos, que son característicos para el siglo XVI: albayalde (Pb), ocres amarillos y rojos (Fe), amarillo de plomo-estaño (Pb, Sn), bermellón (Hg), un verde a base de cobre (Cu), azurita (Cu) y sombra (Mn, Fe), así como también confirmaron la presencia de oro y de retoques posteriores. El pintor empleó probablemente también un rojo, un negro y un azul orgánicos. La pintura se encuentra actualmente en el proceso de la restauración, para el cual serán de utilidad los resultados obtenidos.

REFERENCIAS

- BRACHERT, T. (2001) – *Lexikon historischer Maltechniken, Quellen – Handwerk – Technologie – Alchemie*. München: Callwey Verlag.
- EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T. & SIDDAL, R. (2008) – *Pigment Compendium: A dictionary and optical microscopy of historical pigments*. Amsterdam, Elsevier.
- GÓMEZ, M. L. (2000) – *Exámen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Cátedra, Instituto del patrimonio histórico español.
- IZQUIERDO, R. & MUÑOZ, V. (1990) – *Museo de Bellas Artes: Inventario de pintura*. Sevilla: Grafiberica.
- KNOEPFLI, A.; EMMENEGGER, O.; KOLLER, M. & MEYER, A. (Eds.) (1990) – *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*. I-II. Stuttgart: Philipp Reclam jun.
- MONTAGNA, G. (1993) – *I pigmenti: Prontuario per l'arte e il restauro*. Firenze: Nardini.
- PALAZZI, A. (1997) – *Analisi chimica per l'arte e il restauro*. Fiesole: Nardini.
- SECCARONI, C. & MOIOLI, P. (2002) – *Fluorescenza X: Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*. Firenze: Nardini.
- TOWNSEND, J. H.; DOHERTY, T.; HEYDENREICH, G. & RIDGE J. (Eds.) (2008) – *Preparation for painting, the artist's choice and its consequences*. London: Archetype Publications.
- VALDIVIESO, E. (1992) – *La pintura en el Museo de Bellas Artes de Sevilla*. Sevilla: Edición Galve.
- WEST FITZHUGH, E.; FELLER, R. L.; ROY, A. & BERRIE, B. (Eds.) (1987-2007) – *Artist's pigments: A Handbook of their history and characterisation*. I-IV. Washington: National Gallery of Art; New York, Oxford: Oxford University Press.

CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS EN LA OBRA DEL PINTOR COSTUMBRISTA ESPAÑOL *PÉREZ JIMÉNEZ* MEDIANTE XRF

P. Pajuelo Cabezas¹, M. J. Nuevo^{1*} & A. Martín Sánchez¹

Resumen

José Pérez Jiménez fue un pintor costumbrista español nacido en Segura de León (Badajoz), en 1887, donde inicia su obra pictórica, que desarrolla principalmente en Oviedo, donde muere en 1967. Con un equipo portátil de fluorescencia de rayos X se han analizado los pigmentos utilizados en algunas de sus pinturas más representativas. Las obras *De vuelta de la Fuente* (1908), *El Ramito de Flores* (1910) y *Los Recién casados* (1912), pertenecientes a la primera época, se han comparado con una obra posterior, *Autorretrato* (1938), con objeto de analizar la evolución de la paleta de este pintor. En este sentido, se ha comprobado un cambio en el pigmento utilizado para el color blanco, de acuerdo con la época en que fueron realizadas las diferentes pinturas. Además, dos de las obras analizadas presentan áreas restauradas, lo que nos ha permitido comparar los pigmentos utilizados en la restauración con los pigmentos originales, y así obtener una valiosa información acerca del método de restauración utilizado.

Palabras clave: EDXRF, sistemas portátiles, análisis no destructivo, medidas *in situ*

Abstract

The pigments used by the Spanish costumbrism painter Pérez Jiménez (Segura de León, Badajoz, 1887-Oviedo, 1967) in some of his most representative paintings, have been characterized by a portable EDXRF. The paintings *De vuelta de la Fuente* (1908), *El Ramito de Flores* (1910), and *Los Recién casados* (1912), were analyzed and compared to a later work, *Autorretrato* (1938), in order to see the evolution of the artist palette. In this painting, a change in the white colour pigment has been found, which is in agreement with the date of its making. Moreover, two of the paintings present restoration in different areas, which have been analyzed in order to compare with the original pigments. Some noteworthy differences have been found in both paintings, suggesting that a different restoration technique has been applied.

Keywords: EDXRF, Portable systems, Non-destructive analysis, In situ measurements

1 – INTRODUCCIÓN

El interés creciente de las últimas décadas por el patrimonio histórico y cultural, junto con el desarrollo de la tecnología a lo largo del siglo XX, ha propiciado la aplicación y adaptación de métodos que inicialmente eran exclusivos de la ciencia, tanto a su estudio como también a su conservación y cuidado. El hecho de que las obras pertenecientes al patrimonio sean piezas únicas que reflejan el legado de nuestros antepasados, les confiere un inestimable valor histórico, además del artístico. Por esta razón, un problema mayor con el que nos encontramos en la aplicación de técnicas de análisis a estas obras de arte es que se requieren técnicas que no sean destructivas ni agresivas. Otro inconveniente, derivado del incalculable valor de las obras pictóricas, es

¹Dpto. de Física. Avda. Elvas s/n. Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz (España).

*maria@unex.es

que son de difícil traslado a un laboratorio para su análisis, por lo que técnicas que puedan ser aplicadas in situ (CESAREO, GIGANTE & CASTELLANO, 1999) se hacen imprescindibles. La fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF) ha emergido como una técnica muy adecuada para la caracterización de los elementos inorgánicos que componen un material dado. En este sentido, la aplicación de esta técnica al estudio de los pigmentos utilizados en obras pictóricas de un determinado autor puede arrojar mucha luz sobre su obra. En este trabajo se han caracterizado los pigmentos utilizados por el pintor costumbrista español José Pérez Jiménez (Segura de León, Badajoz 1887 – Oviedo 1967) analizando algunas de sus pinturas más representativas expuestas y custodiadas en el museo de Bellas Artes de Badajoz (ARAYA & RUBIO, 1986; PEDRAJA, 1986).

2 - METODOLOGÍA

El instrumental portátil del que se dispone (NUEVO & MARTÍN SÁNCHEZ, 2011; NUEVO, MARTÍN SÁNCHEZ, OLIVEIRA & OLIVEIRA, 2011) está compuesto por un tubo de generación de rayos X (ECLIPSE III, Amptek Inc., Bedford, MA), un módulo de detección y un sistema de láseres cruzados de posicionamiento (Fig. 1). La fuente de alimentación de rayos X opera de manera continua hasta 30 kV/100 μ A generando un haz proveniente de un ánodo de Ag que es colimado a la salida con un colimador de 1.5 cm de diámetro. Aunque puede alimentarse tanto por batería como por corriente alterna, es preferible esta segunda opción (cuando sea posible) siempre con el uso de un controlador. El módulo de detección consta de un detector de rayos X, tipo fotodiodo Si-PIN, refrigerado termoelectricamente, de alto rendimiento, un preamplificador y un sistema de refrigeración (todo ello incluido en el modelo XR-100CR, Amptek Inc.). Este sistema tiene una resolución energética de 220 eV (FWHM) para el pico de 5.9 keV de ^{55}Fe , con una constante de tiempo de 12 μ s, según las indicaciones dadas por el fabricante.

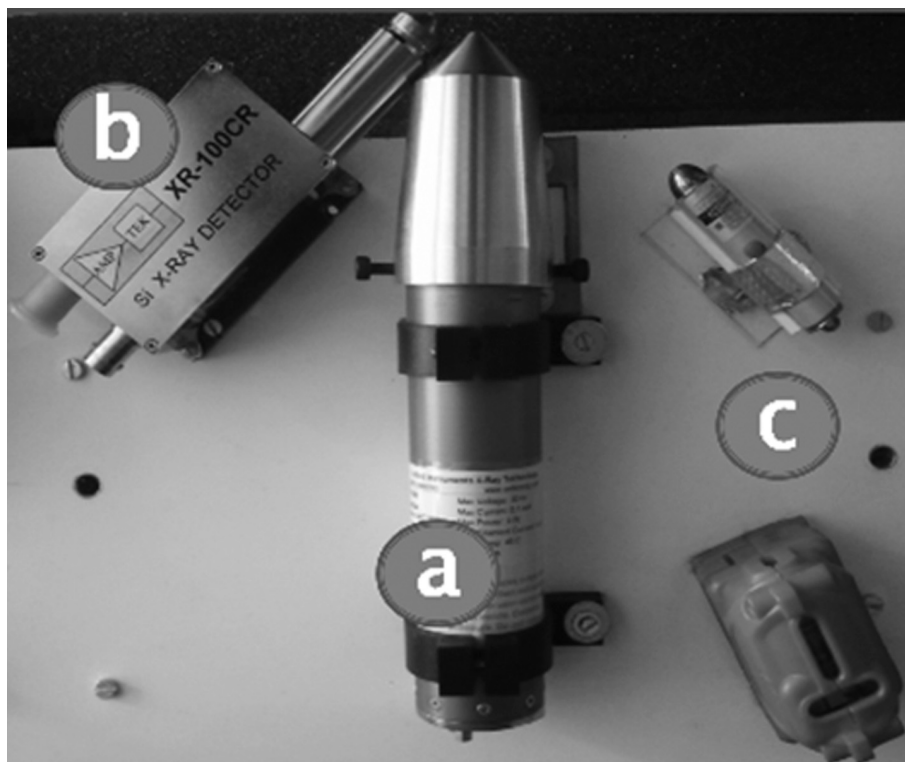


Fig. 1 – Espectrómetro portátil. (a) Tubo de rayos X; (b) detector; (c) láseres de posicionamiento.

El rango de energías que puede medir está comprendido entre 2 y 150 keV, intervalo suficiente para poder registrar la mayor parte de las emisiones principales de la gran mayoría de elementos de la Tabla Periódica (ZSCHORNACK, 2007). Este módulo se conecta a una fuente de alimentación dotada con un amplificador, y ésta a su vez, a un analizador multicanal “de bolsillo”, y a un ordenador portátil para la colección y análisis de los espectros de rayos X procedentes de la muestra.

Para localizar los puntos de interés sobre la muestra utilizamos un sistema de láseres cruzados, compuesto por un láser de nivel y otro de punto, ajustados para determinar el punto de intersección entre el rayo X incidente y el eje del detector. Estos componentes (tubo, detector y láseres) están fijados a una plataforma con una geometría específica (Fig. 1) determinada por experimentos previos en los cuales se obtuvieron los mejores resultados con un rayo de incidencia normal a la muestra, formado un ángulo de 45° con el rayo reflejado, siendo la distancia a la muestra de 1.5 cm.

El análisis de los picos de fluorescencia obtenidos en el espectro en cada punto permite identificar los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. La identificación de estos elementos se ha realizado mediante la aplicación del código WinQxas (2001) de la IAEA. La presencia de un elemento en un color determinado proporciona la clave para la identificación del pigmento utilizado.

3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se han incluido las obras *De vuelta de la Fuente* (1908), *El Ramito de Flores* (1910) y *Los Recién casados* (1912), pertenecientes a la época de juventud, que se han comparado con una obra posterior, *Autorretrato* (1938), con objeto de caracterizar la paleta de este pintor e indagar en su posible evolución. Mediante un examen visual, se pueden observar grandes diferencias entre las tres primeras mencionadas respecto de la cuarta (Fig. 2). Mientras que en *De vuelta de la Fuente*, *El Ramito de Flores* y *Los Recién casados* predominan colores vivos (rojo, verde, azul,...), en *Autorretrato* su paleta se limita a tonos neutros y más oscuros. Otra característica destacable es el diferente estado de conservación de las obras. En *Los recién casados* y *El Ramito de Flores* se aprecia un cierto deterioro, especialmente en algunas zonas, no apareciendo éste en las dos pinturas restantes consideradas. Según fuentes consultadas (ARAYA & RUBIO, 1986), la causa de este estado se debe a los bombardeos aéreos sobre Oviedo acaecidos en la Guerra Civil Española, siendo *El Ramito de Flores* restaurado por el propio autor en 1950. La restauración de *Los Recién Casados* ha sido efectuada directamente en el Museo de Bellas Artes de Badajoz. Estos acontecimientos han sido considerados a la hora del planteamiento de los objetivos, y como consecuencia, en la elección de los puntos para su análisis.

En la Tabla 1 se presentan los elementos identificados en cada color analizado en cada obra y los posibles pigmentos asociados. Como podemos observar, la presencia de plomo (siempre mayoritaria) en los espectros de todas las obras, con independencia del color analizado, nos sugiere la utilización de blanco de plomo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), en la capa de preparación, pigmento extensamente empleado desde la antigüedad hasta la primera mitad del siglo XX. Además de plomo, en dos de los cuadros, *Los Recién casados* y *Autorretrato*, se ha identificado una presencia constante y apreciable de zinc. Este hecho nos hace suponer que en esas obras la capa base presenta una mezcla con blanco de zinc (ZnO) bien empleada en la capa base original o bien como consecuencia del método de restauración. Referente a *Los Recién Casados* cuya restauración fue acometida en el museo, la aparición de zinc proviene del método de restauración, donde un segundo lienzo fue aplicado al original en su parte trasera mediante la técnica de planchado. El análisis de la capa base de este lienzo trasero confirmó esta hipótesis.



Fig. 2a



Fig. 2b



Fig. 2c

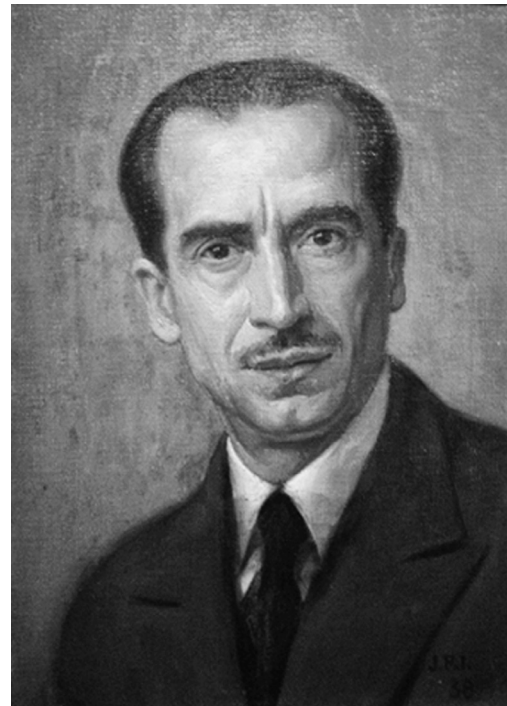


Fig. 2d

Fig. 2 – Obras analizadas. a) *De vuelta de la fuente*, también llamada *Filosofía del arte*, 1908. Óleo sobre lienzo, 179 × 138 cm. b) *El Ramito de Flores*, 1910. Óleo sobre lienzo 200 × 224 cm. c) *Los Recién casados*, 1912. Óleo sobre lienzo, 189 × 141 cm. d) *Autorretrato*, 1938. Óleo sobre lienzo, 46,5 × 31 cm.

Tabla 1 – Elementos encontrados en los colores analizados en las diferentes obras estudiadas y los posibles pigmentos correspondientes.

	<i>Los Recién casados</i>	<i>El Ramito de Flores</i>	<i>De Vuelta de la Fuente</i>	<i>Autorretrato</i>	Posibles Pigmentos
Rojo	Pb, Zn, Hg, Fe, S	Pb, Hg, Fe, S	Pb, Hg, S, Ba, Ca	n.a.	Hg S, Fe ₂ O ₃
Blanco	Pb, Zn, Ca	Pb	Pb	Pb, Zn,	2PbCO ₃ · Pb (OH) ₂ , CaCO ₃ , ZnO
Azul	Pb, Zn, Cr, Co	n.a.	Pb, S, Cr, Fe, Co	n.a.	CoO · Al ₂ O ₃ , Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
Verde	Pb, Zn, Cr, Fe	Pb, Zn, Cr, Fe	n.a.	n.a.	Cr ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ · 2H ₂ O
Negro	n.a.	n.a.	Pb, As, Fe, Ca, Hg, Cr, S	Pb, Zn, Fe, Mn	FeO · Fe ₂ O ₃ , MnO + Mn ₂ O ₃ C + Ca ₃ (PO ₄) ₂
Ocre	Pb, Zn	Pb, Fe, S, As, Hg	Pb, Fe, Hg, S, As, Ba, Cr	n.a.	Fe ₂ O ₃ · H ₂ O, BaCrO ₄

(n.a. = no analizado)

Por otro lado, la presencia de zinc (abundante) en todos los puntos analizados, independientemente del color elegido en la obra *Autorretrato* (1938) sugiere que la capa de preparación de esta obra fue realizada mediante una mezcla de blanco de plomo con blanco de zinc, un pigmento que empezó a ser utilizado en la segunda mitad del siglo XIX. Además de las diferencias visuales ya mencionadas, en los colores analizados (blanco y negro) existen diferencias en la composición de los pigmentos como podemos observar en la Tabla 1. Mientras que en este cuadro, el color negro se consigue a base de óxidos de hierro (FeO · Fe₂O₃) y de manganeso en menor proporción (MnO + Mn₂O₃), sin embargo, los espectros para conseguir este color en *Los Recién Casados* presentan trazas de diversos elementos (S, Pb + S, Ca, Hg, Cr) además del hierro, en ausencia de manganeso lo que sugiere que Pérez Jiménez podría haber utilizado negro de carbón con distintas impurezas, mezclados con los óxidos de hierro.

Un último objetivo de este trabajo era el estudio de las diferencias (en caso de existir) entre los pigmentos de las áreas originales y los de las áreas restauradas, en la obra *El Ramito de Flores*, que según la bibliografía fue restaurada por el propio artista. En este sentido tenemos que decir que no hemos apreciado diferencias significativas entre los espectros correspondientes, lo que sugiere que Pérez Jiménez utilizó los mismos pigmentos para su restauración que los que había utilizado cuarenta años antes para la realización de la obra.

4 – CONCLUSIONES

En este trabajo, cuatro obras representativas del pintor costumbrista extremeño Pérez Jiménez han sido analizadas. Los resultados obtenidos indican que la restauración llevada a cabo en el Museo de Bellas Artes se ha realizado con una capa base de óxido de zinc que ha impregnado el lienzo original. Por otro lado, la restauración realizada por el autor en 1950 no supuso un cambio en los pigmentos originales usados, aunque sí se ha encontrado una evolución del color blanco, desde el blanco de plomo utilizado en las obras iniciales, a un blanco de plomo mezclado con blanco de zinc usado en 1938.

AGRADECIMIENTOS

A D. Román Sánchez Nieves y a D.^a M.^a Teresa Rodríguez Prieto, Director y Conservadora del Museo de Bellas Artes de Badajoz y a la Junta de Extremadura (Ayuda GR10160, cofinanciada con fondos FEDER).

REFERENCIAS

- CESAREO, R.; GIGANTE, G. & A. CASTELLANO, A. (1999) – *Nucl. Instrum. Meth.* A 428, p. 171-181.
- ARAYA, C. & RUBIO, F. (1986) – *31 Obras del Museo Provincial de Bellas Artes*, Badajoz.
- PEDRAJA, F. (1986) – Las artes plásticas en la primera mitad del siglo XX. In: *Historia de la Baja Extremadura*. Tomo II. Badajoz.
- NUEVO, M. J. & MARTÍN SÁNCHEZ, A. (2011) – Application of XRF spectrometry to the study of pigments in glazed ceramic pots. *Appl. Rad. Isot.* 69, p. 574-579.
- NUEVO, M. J.; MARTÍN SÁNCHEZ, A.; OLIVEIRA, C. & J. OLIVEIRA, J. (2011) – In situ EDXRF analysis of rock art pigments from “Abrigo dos Gaivões” and “Igreja dos Mouros” caves (Portugal). *X-Ray Spectrom* 40, p. 1-5.
- QUANTITATIVE X-RAY SPECTRA ANALYSIS SYSTEM (WinQxas), Version 1.3. IAEA, Vienna (2001).
- ZSCHORNACK, G. (2007) – *Handbook of X-ray data*. Berlin: Springer-Verlag.

PERFIS DE CONTAMINAÇÃO E INACTIVAÇÃO MICROBIANA EM AZULEJOS

T. Silva¹, S. Cabo Verde¹, G. Cardoso¹, A. C. Fernandes¹, M. J. Trindade¹, C. I. Burbidge¹, M. I. Dias¹,
M. L. Botelho¹ & M. I. Prudêncio¹

Resumo

Um dos maiores desafios na conservação de objectos de arte é a prevenção e o controlo da contaminação por organismos. O objectivo do presente estudo foi a avaliação de metodologias de quantificação e caracterização da microbiota presente em azulejos, com o intuito de estimar a dose mínima de radiação gama (Cobalto-60) necessária para inactivar a população microbiana das amostras. Foram seleccionados dois painéis de azulejos como objectos de estudo devido aos sinais evidentes de biodeterioração: o “Grande Panorama de Lisboa” (23 m comprimento), do início do século XVIII, a peça mais notável do Museu Nacional do Azulejo e classificada como Tesouro Nacional; e o painel “Quinta de Santo António” (século XVIII).

A recolha, isolamento e quantificação da carga microbiana presente nas amostras de azulejos foram efectuadas pelos métodos de zaragatoa e contagem de unidades formadoras de colónias (UFC). Os isolados foram caracterizados fenotipicamente por técnicas convencionais de microbiologia de modo a estabelecer padrões de contaminação. As amostras de azulejos do painel “Quinta de Santo António” foram expostas a doses sub-letais (1 a 4 kGy) de radiação gama tendo-se caracterizado quantitativamente e qualitativamente a população microbiana sobrevivente. Nos painéis analisados, a carga microbiana estimada variou entre 10^2 - 10^3 UFC/100 cm² de azulejo, sendo maioritariamente constituída por bacilos Gram positivos (> 56%). A irradiação de amostras do painel “Quinta de Santo António” indicou um decréscimo do número de microrganismos de aproximadamente 25% para 4 kGy, contudo a microbiota não apresentou uma cinética de inactivação exponencial. Os resultados obtidos sugerem a potencialidade de aplicação da radiação gama na descontaminação de azulejos como tratamento de conservação.

Palavras-chave: Inactivação microbiana, radiação gama, azulejos

Abstract

One of the major challenges in the conservation of cultural heritage is the prevention and control of contamination caused by microorganisms.

The goals of the present study were the evaluation of methodologies for the characterization and quantification of the bioburden present in ancient ceramic tiles, and the estimation of the minimum dose of gamma radiation (Cobalt-60) necessary to inactivate the bioburden of these samples. Two ceramic tile panels were selected as case studies due to the evident signals of biodeterioration: the “Grande Panorama de Lisboa” (23 m length), of the beginning of the XVIII century, the most notable piece of the National Tile Museum and classified as National Treasure; and the panel “Quinta de Santo António” (XVIII century). The sampling, isolation and quantification of the bioburden present in the tiles were performed by the swab method followed by counting of colony forming units (CFU). The microorganisms isolated were phenotypically characterized by conventional techniques of microbiology in order to establish contamination patterns. Tile samples from the panel “Quinta de Santo António” were exposed to sub-lethal doses (1 to 4 kGy) of gamma radiation, and the bioburden of survival population evaluated both quantitatively and qualitatively.

In the analyzed panels, the estimate bioburden varied between 10^2 - 10^3 CFU/100 cm² of tile, consisting mostly of Gram positive rods (> 56%). The gamma rays irradiation indicated a decrease of the number of the microorganisms of approximately 25% for 4 kGy. However, the microbial load did not present an exponential inactivation kinetics. The obtained results suggest the potentiality of application of gamma radiation in the tile decontamination as a conservation treatment.

Keywords: Microbial inactivation, gamma radiation, ceramic tiles

¹Instituto Tecnológico e Nuclear, EN 10, 2686-953 Sacavém, Portugal. telmasilva@itn.pt

1 - INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, existe uma preocupação crescente na conservação do património cultural, nomeadamente na prevenção e controlo da contaminação biológica (*e.g.* insectos, fungos, líquenes) (PEPE *et al.*, 2008; WARSCHEID & BRAAMS, 2000).

Os microrganismos estão entre os principais agentes biológicos causadores de deterioração nos objectos de arte. A biodeterioração pode estar relacionada com as condições ambientais (humidade, temperatura, luz e pH) e as propriedades físico-químicas do objecto (GIANNANTONIO *et al.*, 2009), constituindo assim diferentes nichos ecológicos que podem ser explorados por uma vasta diversidade de espécies microbianas. Os mecanismos pelos quais os microrganismos danificam os objectos podem incluir reacções químicas com o material (*e.g.* excreção microbiana de um ácido orgânico ou inorgânico), ruptura física (*e.g.* excreção microbiana de substância polimérica que causam stress mecânico) e alterações inestéticas (*e.g.* produção de pigmentos) (GIACOMUCCI *et al.*, 2011). Consequentemente, um conhecimento profundo da complexidade do ecossistema microbiano é um pré-requisito para um controlo eficaz da biodeterioração (WATANABE *et al.*, 2006). Diversas técnicas de conservação do património cultural têm sido desenvolvidas, no entanto alguns desses métodos envolvem produtos químicos tóxicos ou abrasivos (POLO *et al.*, 2010). A radiação gama tem sido documentada como um tratamento alternativo na conservação de objectos de arte (RIZZO *et al.*, 2002; DA SILVA *et al.*, 2006).

O objectivo deste estudo foi detectar, quantificar e caracterizar a população microbiana presente em amostras de azulejos pertencentes ao património cultural Português, antes e após irradiação, de modo a avaliar a aplicabilidade de um tratamento de conservação por radiação gama.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Amostragem

As recolhas foram efectuadas no Museu Nacional do Azulejo, no painel “Grande Panorama de Lisboa” (início do século XVIII, faiança a azul sobre branco, 115 × 2247 cm), painel exposto e no de reserva; e no painel “Quinta de Santo António” (século XVIII; painel em restauro), proveniente de um poço de água.

Na recolha da população microbiana presente nas amostras utilizou-se uma zaragatoa estéril por azulejo. A selecção dos azulejos a amostrar tentou recolher zonas com e sem sinais visíveis de deterioração de modo a ser representativa de toda a microbiota presente nos objectos. No painel “Grande Panorama de Lisboa” foram efectuadas recolhas em 11 azulejos (N = 11) expostos e 8 (N = 8) da reserva. No Painel da “Quinta de Santo António” foram amostrados 5 azulejos (N = 5). As recolhas foram efectuadas nas condições de 23,4 °C de temperatura e 58,6% de humidade.

2.2 - Caracterização da carga microbiana

Após recolha, as zaragatoas foram colocadas em tubos com uma solução de soro fisiológico (0,9% NaCl) com o tensioactivo Tween 80 (0,1%), e homogeneizadas durante um minuto no vórtex, de forma a potenciar a remoção dos microrganismos. A quantificação dos microrganismos foi efectuada por espalhamento de inóculos de 1 mL (em triplicado) da solução de lavagem das zaragatoas em placas com meio sólido Tryptic Soy Agar (TSA). As placas foram incubadas a 30 °C durante 7 dias em atmosfera aeróbia, e as unidades formadoras de

colónias (UFC) foram contabilizadas. A caracterização morfológica dos microrganismos isolados foi realizada após o término do tempo de incubação, e a selecção de isolados foi efectuada de modo a ser representativa de todas as morfologias macroscópicas (cor, forma, elevação, margem e dimensão) das colónias obtidas para cada um dos painéis de azulejos analisados. O isolamento das colónias foi realizado por repicagens sucessivas a partir de uma colónia isolada em meio de cultura sólido TSA. A caracterização morfológica consistiu na visualização microscópica da morfologia e agrupamento celular, coloração de gram, verificação da actividade catalásica e presença da enzima oxidase (teste da oxidase). Na determinação destas características recorreu-se a métodos convencionais de microbiologia utilizando-se como referência o manual *Methods for General and Molecular Bacteriology* (GERHARDT *et al.*, 1994). O esquema de classificação utilizado baseou-se na 1.^a edição do *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology* (KRIEG & HOLT, 1984), que apresenta onze tipos morfológicos (I a XI) classificados segundo a morfologia e agrupamento celular, presença ou ausência de endósporos, coloração gram e testes bioquímicos (teste da catalase e oxidase). A frequência relativa para cada tipo morfológico m foi calculada para o número de estirpes tipificadas t por painel:

$$f_m (\%) = \frac{n_m}{n_t} \times 100$$

2.3 – Estudos de inactivação microbiana

As amostras do painel “Quinta de Santo António” foram irradiadas na fonte experimental de Cobalto-60 (Precisa 22, 8.233 kCi em Novembro 2009), localizada na Instalação de Radiações Ionizantes - IRIS no *campus* do ITN. Os azulejos foram colocados individualmente em sacos de plásticos estéreis e irradiados às doses de 1, 2 e 4 kGy a um débito de dose de 1,7 kGy/h (1 azulejo/dose). As doses absorvidas foram monitorizadas por dosimetria de rotina (Dosímetros Amber Perspex, Harwell). A uniformidade de dose (D_{\max}/D_{\min}) foi de 1,2. O número de microrganismos sobreviventes foi estimado segundo o método de determinação da carga microbiana apresentado anteriormente. A microbiota sobrevivente foi igualmente morfológicamente caracterizada. Os ensaios de inactivação microbiana foram sempre acompanhados por amostras ($n = 2$; início e fim dos tempos de irradiação) de azulejos não irradiadas (0 kGy), que foram utilizadas para caracterização da carga microbiana inicial.

2.4 – Análise dos resultados

A carga microbiana média foi estimada em UFC por 100 cm² de azulejo para cada um dos painéis analisados. Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente por ANOVA, de modo a verificar diferenças significativas entre os valores médios de carga microbiana entre os painéis, bem como entre a contaminação inicial e o número de sobreviventes após as doses de radiação. Diferenças significativas entre as médias foram determinadas pelo teste de Tukey para um nível de significância de 0,05.

3 – RESULTADOS

3.1 – Caracterização da carga microbiana

A carga microbiana média estimada para as amostras de azulejos analisadas variou entre 10²-10³ unidades formadoras de colónias por 100 cm² de azulejo (Tabela 1).

Tabela 1 – Carga microbiana média estimada para os painéis de azulejo em estudo ($8 < n < 12$).

Painel	Carga microbiana média \pm erro padrão (UFC/100 cm ²)
“Grande panorama de Lisboa” - exposto	$2,4 \times 10^2 \pm 1,3 \times 10^2$
“Grande panorama de Lisboa” - reserva	$13,0 \times 10^2 \pm 7,5 \times 10^2$
“Quinta de Santo António”	$4,4 \times 10^2 \pm 0,8 \times 10^2$

O painel “Grande Panorama de Lisboa” em reserva apresentou um valor ligeiramente superior de contaminação microbiana comparativamente com os outros dois painéis, contudo, os valores médios de carga microbiana não são significativamente diferentes ($P > 0,05$) para um nível de significância de 0,05. Se quantitativamente a carga microbiana média dos azulejos sugere ser homogénea, qualitativamente os resultados da caracterização morfológica apontam para uma heterogeneidade/diversidade da população microbiana dos painéis de azulejos amostrados. Um total de 199 isolados foi caracterizado morfológicamente e tipificado. A frequência relativa dos tipos morfológicos dos isolados de cada um dos painéis de azulejos encontra-se representada graficamente na Tabela 2.

Tabela 2 – Frequência relativa dos tipos morfológicos dos isolados de cada um dos três painéis de azulejos.

	Frequência relativa (%)				
	Grupo I	Grupo V	Grupo VI	Grupo XI	
	0	18	12	61	3
Doses (kGy)	1	0	0	1	12
	2	0	9	0	0
	4	11	0	0	86

“Grande panorama de Lisboa” – exposto: $n = 60$ /reserva: $n = 106$; Quinta de Santo António: $n = 33$.

Nota: Os grupos morfológicos II, III, IV, VII, VIII, IX e X foram retirados por não apresentarem valores de frequência relativa significativos.

Considerando os 11 tipos morfológicos definidos, os isolados do “Grande Panorama de Lisboa” agruparam-se em 4 tipos morfológicos para o painel em reserva, e em 5 tipos para o painel exposto. Os microrganismos mais frequentes foram os bacilos gram positivos produtores de endósporos (tipo morfológico V; 46%) para os azulejos expostos, e os cocos gram positivos catalase positivos (tipo morfológico I; 80%) para os azulejos em reserva. Esta diversidade poderá dever-se aos diferentes ambientes a que cada uma das partes do painel está sujeita, a fracção do painel em armazém mais resguardado do que o exposto, que apresenta mais sinais de biodeterioração.

O painel da “Quinta de Santo António”, em restauro numa zona aberta do Museu do Azulejo, apresentou uma população microbiana distinta constituída por 5 grupos morfológicos, sendo o mais frequente os bacilos gram positivos não produtores de endósporos (61%).

Relativamente aos fungos filamentosos, considerados um dos principais agentes de biodeterioração, foram detectados com uma frequência que variou entre 3 a 8%.

A identificação de comunidades microbianas constituídas por bactérias e fungos em azulejos foi anteriormente referenciada (GIACOMUCCI *et al.*, 2011; KRIEG & HOLT, 1984), porém não existe até à data nenhuma citação quantitativa da microbiota dos azulejos.

3.2 – Estudos de inactivação microbiana

Com o objectivo de estudar a inactivação da população microbiana em azulejos, amostras do painel da “Quinta de Santo António” foram irradiadas numa fonte de Co-60 às doses sub-letais de 1, 2 e 4 kGy (1 azulejo/dose). De uma forma generalizada, assume-se que a inactivação microbiana por um agente letal segue uma cinética exponencial. Especificando para a radiação ionizante, esta cinética caracteriza-se por um decréscimo exponencial do número de sobreviventes em função da dose absorvida. O logaritmo do número estimado de sobreviventes em função da dose absorvida encontra-se representado graficamente na Fig. 1.

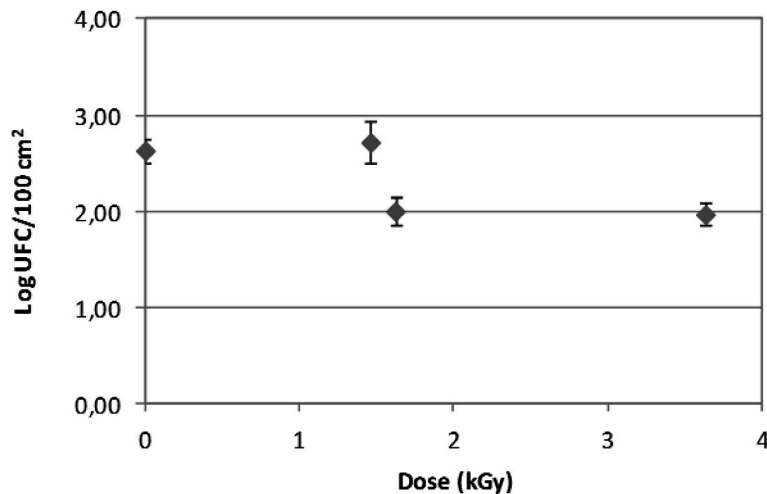


Fig. 1 – Curva de sobrevivência para a população microbiana de azulejos da “Quinta de Santo António” irradiados na fonte de Co-60 ($3 < n < 12$; $\alpha = 0,05$).

Com base nos resultados obtidos, a microbiota das amostras de azulejos analisadas não segue uma cinética de inactivação exponencial. Porém, um decréscimo significativo de aproximadamente 25% ($P < 0,05$) da população microbiana dos azulejos foi verificado a partir dos 2 kGy. De salientar, que foram utilizadas baixas doses de radiação gama com intuito de se obterem microrganismos sobreviventes, não se pretendendo igualmente provocar alterações visuais e estruturais nos azulejos.

O perfil morfológico da população microbiana antes e após irradiação ($n=206$) foi analisado de forma a conhecer a sua dinâmica com as doses de radiação gama aplicadas. A frequência relativa dos tipos morfológicos dos microrganismos sobreviventes para cada dose encontra-se representada graficamente na Tabela 3. Os resultados obtidos indicaram que, com o aumento da dose, o tipo morfológico inicialmente maioritário (Grupo V – bacilos não esporulados) vai desaparecendo, prevalecendo os fungos filamentosos (Grupo XI, 86%). A baixa eficiência de inactivação obtida poderá dever-se à heterogeneidade da população microbiana e à sua constituição, dado que os fungos filamentosos são usualmente considerados mais resistentes à radiação gama do que as bactérias.

É de referir que o intuito da aplicação radiação gama como processo de conservação não é a esterilização, mas sim a descontaminação, ou seja a redução significativa (> 90%) do número de microrganismos detectados nos azulejos. Contudo, doses mais elevadas devem ser testadas para aumentar a eficiência da inactivação microbiana, sem que ocorram alterações indesejáveis nas propriedades visuais (*e.g.* escurecimento) e estruturais dos azulejos.

Tabela 3 – Frequência relativa dos tipos morfológicos dos microrganismos iniciais.

		Frequência relativa (%)				
		Grupo I	Grupo V	Grupo VI	Grupo VIII	Grupo XI
Doses (kGy)	0	18	12	61	6	3
	1	0	0	1	87	12
	2	0	9	0	91	0
	4	11	0	0	0	86

Amostras não irradiadas (0 kGy; n = 33) e sobreviventes (n = 173) às doses de radiação gama a que amostras de azulejos do painel da “Quinta de Santo António” foram expostas.

Nota: Os grupos morfológicos II, III, IV, VII, IX e X foram retirados por não apresentarem valores de frequência relativa significativos.

4 – CONCLUSÕES

Os materiais ao interagir com o meio ambiente sofrem transformações constantes. No entanto, quando as alterações são irreversíveis, gerando perda de valor, o processo é denominado degradação e se resultante actividade metabólica de organismos biodegradação ou biodeterioração. Entre os microrganismos que podem contribuir significativamente para a deterioração de materiais de natureza mineral como o cimento, pedras, aço cerâmica e vidro encontram-se as bactérias heterotróficas, fungos e algas (PEDI *et al.*, 2009).

Com base na metodologia utilizada foi estimada para as amostras de azulejos analisadas, uma carga microbiana de 100 – 1000 UFC por 100 cm² de azulejos, constituída maioritariamente por bactérias. Entre os três painéis de azulejos amostrados, a constituição morfológica da comunidade microbiana não demonstrou um padrão de contaminação. Adicionalmente, o painel “Grande Panorama de Lisboa” localizado em dois locais diferentes apresentou um perfil da população microbiana distinto, o que poderá indicar que a composição físico-química do azulejo não é um factor preponderante na sua biocontaminação. No entanto, a heterogeneidade da população microbiana entre painéis aponta o factor ambiente como um potencial parâmetro crítico na biodeterioração dos azulejos.

A resposta dos microrganismos à radiação pode ser considerada multifactorial, dependendo de factores intrínsecos (mecanismos enzimáticos de reparação), mas também de factores extracelulares, como a temperatura, a atmosfera gasosa, a actividade da água (a_w), pH, componentes químicos do substrato (neste caso específico a composição do azulejo), o débito de dose e as condições de armazenamento após irradiação. A irradiação de azulejos com radiação gama (doses entre 1 e 4 kGy) indicou uma eficiência máxima de inactivação microbiana de 25%, e uma comunidade microbiana após irradiação composta maioritariamente por fungos filamentosos. Os resultados obtidos sugerem a potencialidade de aplicação da radiação gama na descontaminação de azulejos como tratamento de conservação. Futuramente irão ser testadas doses mais elevadas de radiação gama em diferentes tipos de azulejos, de modo a estudar o padrão de inactivação microbiano sem que ocorram alterações irreversíveis nas propriedades visuais (*e.g.* escurecimento) e estruturais dos azulejos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Museu Nacional do Azulejo pela disponibilidade e fornecimento das amostras de azulejos. Este trabalho foi suportado financeiramente pelo projecto RADIART (PTDC/HIS-HEC/101756/2008).

REFERÊNCIAS

- DA SILVA, M.; MORAES, A. M. L.; NISHIKAWA, M. M.; GATTI, M. J. A.; VALLIM DE ALENCAR, M. A.; BRANDÃO, L. E. & NÓBREGA, A. (2006) – Inactivation of fungi from deteriorated paper materials by radiation. *International Biodeterioration & Biodegradation* 57, p. 163 – 167
- GERHARDT, P.; MURRAY, R. G. E.; WOOD, W. A. & KRIEG, N. R. (1994) – *Methods for general and molecular bacteriology*. Washington: American Society for Microbiology.
- GIACOMUCCI, L.; BERTONCELLO, R.; SALVADORI, O.; MARTINI, I.; FAVARO, M.; VILLA, F.; SORLINI, C. & CAPPITELLI, F. (2011) – Microbial Deterioration of Artistic Tiles from the Façade of the Grande Albergo Ausonia & Hungaria (Venice, Italy). *Microbial Ecology*, DOI 10.1007/s00248-011-9812-0.
- GIANNANTONIO, D. J.; KURTH, J. C.; KURTIS, K. E. & SOBECKY, P. A. (2009) – Molecular characterizations of microbial communities fouling painted and unpainted concrete structures. *International Biodeterioration and Biodegradation* 63, p. 30-40.
- KRIEG, N. R. & HOLT, J. G. (1984) – *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. 1st edition. Baltimore: Williams & Wilkins.
- PEDI, N.; CONCEIÇÃO, E.; FERNANDES, M. J.; MASSA, D.; NOGUEIRA, E.; PÉRSIDE, R.; ARCOVERDE, J. H.; LEMOS, S.; MARSDEN, A. & NEVES, R. (2009) – Fungos isolados em azulejos do convento de Santo António, Recife, Pernambuco. *JEPEX 2009 – IX Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFRPE*, p. 550-551.
- PEPE, O.; SANNINO, L.; PALOMBA, S.; ANASTASIO, M.; BLAIOTTA, G.; VILLANIA, F. & MOSCHETTI, G. (2008) – Heterotrophic microorganisms in deteriorated medieval wall paintings in southern Italian churches. *Microbiological Research* 165 (1), p. 21-32.
- POLO, A.; CAPPITELLI, F.; BRUSETTI, L.; PRINCIPI, P.; VILLA, F.; GIACOMUCCI, L.; RANALLI, G. & SORLINI, C. (2010) – Feasibility of Removing Surface Deposits on Stone Using Biological and Chemical Remediation Methods. *Microbial Ecology* 60, p. 1-14.
- RIZZO, M. M.; MACHADO, L. D. B.; BORRELY, S. I.; SAMPA, M. H. O.; RELA, P. R.; FARAH, J. P. S. & SCHUMACHER, R. I. (2002) – Effects of gamma rays on restored painting from the XVIIth century. *Radiation Physics and Chemistry* 63, p. 259-262.
- WARSCHEID, T. H. & BRAAMS, J. (2000) – Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46, p. 343-368.
- WATANABE, K.; OHFUJI, H.; ANDO, J. & KITAGAWA, R. (2006) – Elemental behavior during the process of corrosion of sekishu glazed roof-tiles affected by *Lecidea* s. lat. sp. (crustose lichen). *Clay Minerals* 41 (4), p. 819-826.

TOMOGRAFIA DE NEUTRÕES APLICADA A AZULEJOS DOS SÉCULOS XVI E XVII – VISUALIZAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO, DIAGNÓSTICO E OPTIMIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE CONSERVAÇÃO

M. A. Stanojev Pereira¹, M. I. Prudêncio^{1,2}, J. G. Marques¹, M. O. Figueiredo, M. I. Dias^{1,2}
T. P. Silva¹, L. Esteves³, C. I. Burbidge^{1,2}, M. J. Trindade^{1,2}, R. Marques^{1,2} & M. B. Albuquerque⁴

Resumo

O equipamento de Tomografia com neutrões (TN) instalado no Reactor Português de Investigação (Sacavém, Portugal) foi utilizado para visualizar a estrutura interna de azulejos portugueses antigos submetidos a tratamentos de conservação. Os neutrões possuem a vantagem de serem fortemente atenuados pelo hidrogénio, de modo que a TN é capaz de mapear os compostos hidrogenados, com elevada sensibilidade. O presente estudo explora o potencial desta técnica para avaliação da eficiência de distribuição do consolidante Palaroide® B-72 no interior de azulejos utilizando dois processos de aplicação – pincelagem e imersão. Os resultados mostraram que a técnica de pincelagem é a mais eficiente, conduzindo a uma maior e melhor distribuição do consolidante dentro do azulejo. Após tratamento, a água permanece durante mais tempo entre o vidrado e o corpo cerâmico.

Palavras-chave: Tomografia de neutrões, Azulejo, Conservação, Consolidante, Pincelagem e imersão, Técnica não-destrutiva

Abstract

Neutron tomography (NT) setup installed at the Portuguese Nuclear Research Reactor (Sacavém, Portugal) has been applied to visualize the inner structure of ancient Portuguese glazed tiles undergoing conservation treatments. Neutrons have the advantage of interacting strongly with hydrogen, so NT is able to map hydrogenous compounds with high sensitivity. NT showed that brushing technique appears to be more efficient than immersion for the application of the consolidant Paraloid® B-72 inside tiles. After treatment and immersion in water, water remains more time between the glaze and the ceramic body.

Keywords: Neutron tomography, Glazed tiles, Conservation, Consolidant, Brushing and immersion, Non-destructive testing

1 – INTRODUÇÃO

As técnicas de tomografia por neutrões têm sido amplamente utilizadas para investigar a estrutura interna de objectos de interesse cultural (arqueológicos e históricos), auxiliando a comunidade envolvida nestes estudos a compreender: (i) os processos de fabrico; (2) eventuais restauros anteriormente efectuados; e (3) o estado de preservação ou degradação de peças fabricadas com vários tipos de materiais (LEHMANN *et al.*, 2005, 2010a, 2010b).

¹Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal.

²GeoBioTec – GeoBiotecnologias, Geocnologia e GeoEngenharias (Fundação para a Ciência e a Tecnologia), Univ. Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

³Museu Nacional do Azulejo, Rua da Madre de Deus n.º 4, 1900-312 Lisboa, Portugal.

⁴Conservar-Inovar, Lda., Av. Duque de Loulé n.º 77-4.º Dt.º, 1055-088 Lisboa, Portugal.

Os azulejos estão entre os tópicos de interesse na investigação e preservação do património cultural, sendo o território português um importante sítio de ocorrência. Com efeito, Portugal está entre as nações que apresentam maior tradição no seu fabrico e utilização, sendo possível encontrar grandes painéis ricamente ilustrados em muitos edifícios históricos, que datam dos séculos XVI ao XIX. O estado de conservação dos painéis é variável, atingindo por vezes estados muito avançados de degradação.

Em face deste problema, em conservação e restauro utilizam-se por vezes produtos químicos conhecidos como consolidantes, cuja acção é intervir, de uma maneira artificial, na estrutura do objecto, reforçando-o. Um bom consolidante deve apresentar algumas características, como capacidade de penetração, efeito sobre a porosidade do material, reversibilidade e durabilidade. Para além disso, não deverá selar as camadas superficiais, mantendo-se a permeabilidade a qualquer humidade existente. Deve ainda assegurar uma protecção futura e garantir que sua aparência final seja a mais original possível (CLIFTON, 1980; ANTUNES, 1992; CARROTT *et al.*, 1997; CARRETI & DEI, 2004; CARVALHO *et al.*, 2006; VAZ *et al.*, 2008; CONSTÂNCIO *et al.*, 2010).

Uma das características que mais interessam aos peritos de conservação é a capacidade de penetração do consolidante no corpo cerâmico. A aplicação da técnica não destrutiva de tomografia de neutrões (TN) é altamente apropriada para este fim, uma vez que permite a visualização do consolidante no interior do objecto. Com efeito, os neutrões possuem uma alta sensibilidade para elementos com baixo número atómico, podendo ser usado com facilidade para detectar e mapear compostos ricos em hidrogénio, tais como os polímeros acrílicos (LEHMANN *et al.*, 2005; KAESTNER *et al.*, 2008).

A aplicação da TN para visualização de azulejos antigos portugueses tem vindo a ser objecto de estudos anteriores (PRUDÊNCIO *et al.*, 2012). Neste trabalho prosseguiu-se com a aplicação desta técnica, incluindo experiências de imersão em água dos azulejos não tratados e tratados para conhecer a distribuição da água no interior dos azulejos.

Assim, este trabalho tem como objectivo geral contribuir para o estabelecimento da melhor estratégia para a conservação de azulejos antigos, em particular através de: (1) desenvolvimento de uma ferramenta de visualização para a inspecção de penetração do consolidante em azulejos, com base na tomografia de neutrões usando o Reactor Português de Investigação; (2) avaliação da eficiência de dois métodos de tratamento com o consolidante Paraloid® B-72 – pincelagem e imersão em solução; e (3) avaliação da distribuição da água no interior dos azulejos.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Amostras, consolidante e os tratamentos

Na Fig. 1 mostram-se fotografias de dois fragmentos de azulejos utilizados neste estudo : a) NSA – Igreja Nossa Senhora dos Aflitos, Elvas; b) MNA – Igreja da Madre de Deus, Museu Nacional do Azulejo, Lisboa.

Os procedimentos de consolidação das amostras foram realizados no Museu Nacional do Azulejo, seguindo protocolos padrão, aplicando o Paraloid® B-72 (co-polímero de metacrilato de etilo e acrilato de metilo), um adesivo acrílico disponível comercialmente que atende as exigências descritas anteriormente. Uma vez preparada a solução em acetona (1:9), o produto é aplicado com pincel ou imersão (Fig. 2), onde neste último caso o processo é realizado em um recipiente hermeticamente fechado para evitar o aumento na viscosidade da solução devido à evaporação do solvente.

Após o processo de aplicação, a amostra é seca a temperatura ambiente e o excesso de resina é removido utilizando-se algodão embebido em acetona.

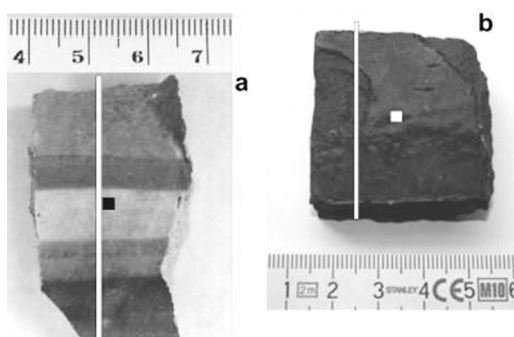


Fig. 1 – Fragmentos dos azulejos estudados: (a) Igreja Nossa Senhora dos Aflitos, Elvas (NSA); (b) Igreja da Madre de Deus, Museu Nacional do Azulejo, Lisboa (MNA). Os quadrados localizam as análises dos perfis (Figs. 4 e 5) e segmentos de recta referem-se aproximadamente às secções obtidas por TN (Figs. 6 e 7).

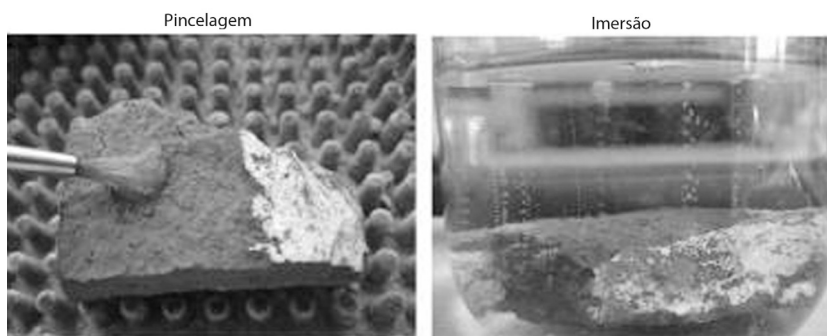


Fig. 2 – Fotos das técnicas de pincelagem e imersão na aplicação de resina (amostra MNA).

2.2 – Difração de raios X

A análise mineralógica do corpo cerâmico dos azulejos foi realizada por difracção de raios X (DRX), usando um difractómetro de RX da Philips. As proporções de minerais foram determinadas semi-quantitativamente usando as áreas dos picos de acordo com Rocha (1993).

2.3 – Tomografia com neutrões

O equipamento de tomografia está instalado no acesso horizontal da coluna térmica do Reactor Português de Investigação (RPI) no Instituto Superior Técnico (IST)/Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN). Uma imagem tomográfica é uma representação em 3-D, obtida a partir da reconstrução de imagens individuais adquiridas em vários ângulos de uma amostra, e é obtida fazendo incidir sobre o material um feixe de neutrões, cujo padrão transmitido atinge uma tela cintiladora, cuja luz é capturada por uma câmara. Após as imagens serem adquiridas, o Software Octopus (Ghent University, Belgium) reconstrói a imagem tridimensional e com o software VG Studio (Volume Graphics, Germany) a imagem pode ser analisada em várias faces e detalhes.

Na Fig. 3 apresentam-se fotografias do equipamento de NT instalado no RPI (Sacavém Portugal) (STANOJEV PEREIRA *et al.*, 2010), onde se pode ver a amostra MNA colocada numa mesa giratória (B) para a irradiação.

As amostras foram irradiadas na seguinte ordem: (i) não tratada; (ii) húmida; (iii) seca e posteriormente pincelada com 10% Paraloid® B-72 em acetona e seca à temperatura ambiente; e (iv) imersa em 10% Paraloid® B-72 em acetona e seca à temperatura ambiente. No caso da amostra MNA, realizou-se ainda a irradiação após ter sido imersa em água e seca a 100 °C durante 2 horas.



Fig. 3 – Imagens do equipamento de tomografia de neutrões (TN) do Reactor Português de Investigação (RPI): (A) visão externa da blindagem e mesa de controlo; (B) detalhe interno do equipamento com a saída do feixe de neutrões e a mesa rotatória com a amostra do azulejo MNA.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O corpo cerâmico da amostra NSA é composto principalmente de quartzo (37%), volastonite (17%), gelenite (21%), feldspato (10%) e analcite (10%). As principais fases minerais presentes no corpo cerâmico da amostra MNA são quartzo (47%) e filossilicatos (micas) (40%), além de pequenas quantidades de calcite (8%) e feldspatos (5%). Estes resultados apontam para diferentes temperaturas de cozedura para as duas amostras, inferiores no caso da amostra MNA e superiores (cerca de 900 °C) para a NSA, tendo em conta a presença/ausência de filossilicatos, volastonite e gelenite.

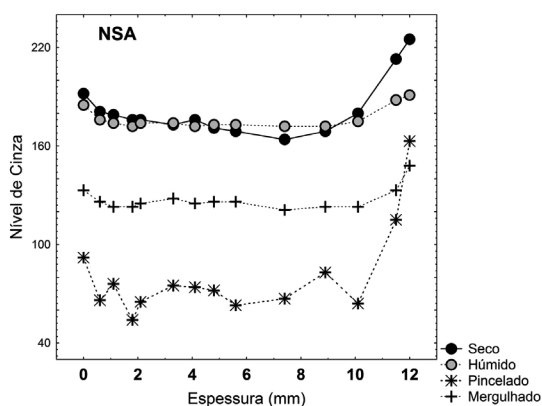


Fig. 4 – Variação do nível de cinza desde o vidro à parte de trás da amostra NSA (Igreja Nossa Senhora dos Aflitos, Elvas, Portugal) obtidos por tomografia de neutrões: não tratadas; pincelado e imerso correspondem às condições a que o azulejo foi submetido para a aquisição das imagens.

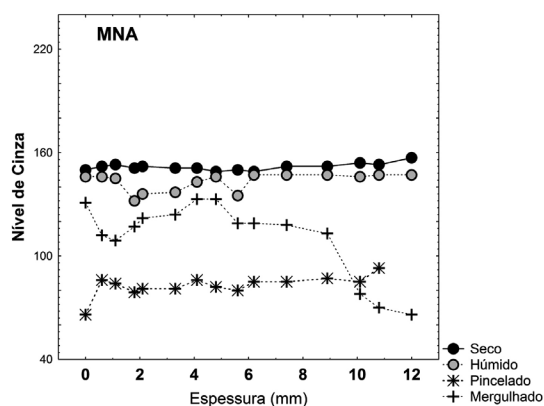


Fig. 5 – Variação do nível de cinza desde o vidro à parte de trás da amostra MNA (Igreja Madre de Deus, Lisboa, Portugal) obtidas por tomografia de neutrões: não tratadas; pincelado e imerso correspondem às condições a que o azulejo foi submetido para a aquisição das imagens.

Nas Figs. 4 e 5 estão representadas as distribuições do consolidante na estrutura do azulejo, em perfis perpendiculares à superfície do vidro (localização indicada na Fig. 1). Os resultados obtidos por NT para os fragmentos secos e húmidos mostram que a amostra MNA apresenta um nível de cinza aproximadamente constante, e mais baixo do que a amostra NSA, o que pode ser explicado pela presença de maiores teores de hidrogénio nos seus minerais constituintes (em particular nos filossilicatos). A argamassa na face traseira da amostra NSA é mais transparente aos neutrões do que o corpo cerâmico. Ao compararem-se os níveis de cinza nas amostras secas e húmidas, observa-se: (i) NSA – onde existem restos de argamassa na parte de trás do azulejo é onde se encontram as maiores diferenças nos níveis de cinza entre o fragmento seco e húmido,

indicando que a água se concentra na argamassa; e (ii) MNA – o fragmento húmido apresenta em geral níveis de cinza mais baixos do que seco, o que pode ser explicado pela maior capacidade de absorção da água pelos seus componentes mineralógicos, nomeadamente os filossilicatos. Com base na variação dos níveis de cinza, a impregnação do consolidante na amostra NSA por pincelagem foi cerca de 30% maior do que por imersão, excepto para a parte oposta ao vidrado, onde a quantidade final de resina é similar. Também na amostra MNA a eficiência de aplicação do consolidante por pincelagem mostrou uma superioridade de cerca de 25%, principalmente próximo do vidrado e na parte de face traseira, onde a resina parece ter sido mais concentrada em comparação à imersão. As Figs. 6 e 7 mostram cortes internos das imagens tomográficas de ambas amostras, nas quais é possível observar a distribuição do agente consolidante, representado pela cor cinza claro.

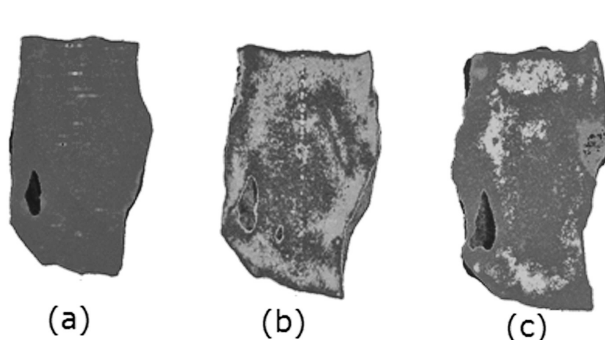


Fig. 6 – Imagens tomográficas da amostra de azulejo NSA: (a) antes de qualquer tratamento; (b) após a aplicação de resina utilizando a técnica de pincelagem; (c) após a aplicação de resina usando técnicas de imersão (cinza escuro – corpo cerâmico; cinza claro resina).

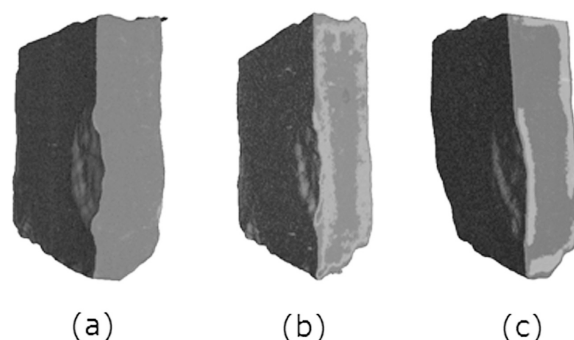


Fig. 7 – Imagens tomográficas da amostra de azulejo MNA: (a) antes de qualquer tratamento; (b) após a aplicação de resina utilizando a técnica de pincelagem; (c) após a aplicação de resina usando técnicas de imersão (cinza escuro – corpo cerâmico; cinza claro – resina).

A NT mostrou ainda que na amostra MNA, sujeita a imersão em água e secagem a 100 °C por duas horas, a água se manteve entre o vidrado e o corpo cerâmico durante mais tempo (Fig. 8). Este facto pode ser explicado pela menor evaporação devida à presença do vidrado, o que leva a uma permanência prolongada da água, factor que pode contribuir para o destacamento do vidrado.

4 – CONCLUSÕES

A tomografia com neutrões mostrou ser uma importante ferramenta quando há a necessidade de investigar a estrutura interna de objectos de interesse do património cultural. As características da técnica permitem a visualização da profundidade de penetração e distribuição do polímero dentro de corpos cerâmicos, oferecendo uma ajuda significativa para o desenvolvimento de estratégias para a sua conservação ou restauro.

No presente caso, foi possível opinar quais dos dois processos utilizados no restauro de azulejos antigos é o método mais eficaz, mostrando que a técnica de pincelagem apresenta uma impregnação maior e mais uniforme do consolidante no azulejo, em comparação com a imersão. Verificou-se ainda que após tratamento,

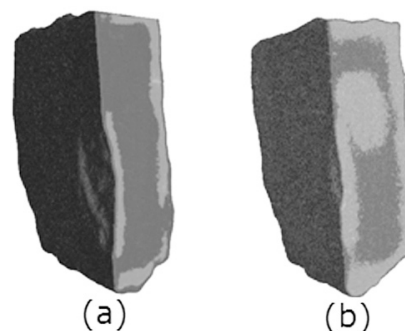


Fig. 8 – Imagens tomográficas da amostra de azulejo MNA: (a) após a aplicação de resina utilizando a técnica de imersão; (b) após a imersão em água e secagem (cinza escuro – corpo cerâmico; cinza claro – resina/água).

apesar da resina se concentrar mais no exterior dos fragmentos de azulejo, a evaporação da água dá-se rapidamente, excepto sob o vidro.

AGRADECIMENTOS

Trabalho desenvolvido dentro do projeto RADIART (PTDC/HIS-HEC/101756/2008), financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT/MCTES).

REFERÊNCIAS

- ANTUNES, J. L. F. (1992) – *Caracterização de azulejos do século XVII. Estudos para a sua consolidação*. MSc thesis, Instituto Superior Técnico.
- CARRETI, E. & DEI, L. (2004) – Physicochemical characterization of acrylic polymeric coating porous materials of artistic interest. *Prog. Org. Coat.* 49, p. 282-289.
- CARROTT, M. M. L. R.; ANTUNES, J. L. F. & CARROTT, P. J. M. (1997) – Evaluation of the porosity of glazed tiles by nitrogen adsorption. In: MOROPULOU, A.; ZEZZA, F.; KOLLIAS, E. & PAPACHRISTODOULOU, I. (Eds.), *Proceedings of the IVth International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*. Rhodes: Technical Chamber of Greece, Athens, p. 79-87.
- CARVALHO, A. P.; VAZ, M. F.; SAMORA, M. J. & PIRES, J. (2006). Characterization of ceramic pastes of Portuguese ancient tiles. *Mater. Sci. Forum* 514-516, p. 1648-1652.
- CLIFTON, J. R. (1980) – *Stone Consolidating Materials – A Status Report*. Washington (DC): Center for Building Technology, National Engineering Laboratory, National Bureau of Standards, NBS Technical Note 1118, Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Washington (DC).
- CONSTÂNCIO, C.; FRANCO, L.; RUSSO, A.; ANJINHO, C.; PIRES, J.; VAZ, M. F. & CARVALHO, A. P. (2010) – Studies on polymeric conservation treatments of ceramic tiles with Paraloid® B-72 and two alkoxysilanes. *Journal of Applied Polymer* 116, p. 2833-2839.
- KAESTNER, A.; LEHMANN, E. & STAMPANONI, M. (2008) – Imaging and image processing in porous media research. *Advances in Water Resources* 31, p. 1174-1187.
- LEHMANN, E. H.; DESCHLER-ERB, E. & FORD, A. (2010a). Neutron tomography as a valuable tool for the non-destructive analysis of historical bronze sculptures. *Archaeometry* 52, p. 272-285.
- LEHMANN, E. H.; HARTMANN, S. & SPEIDEL, M. O. (2010b). Investigation of the content of ancient Tibetan metallic Buddha statues by means of neutron imaging methods. *Archaeometry* 52, p. 416-428.
- LEHMANN, E. H.; VONTOBEL, P. & HASSANEIM, R. (2005). Neutron tomography as tool for applied research and technical inspection. *Advances in Solid State Physics* 45, p. 389-405.
- PRUDÊNCIO, M. I.; STANOJEV PEREIRA, M. A.; MARQUES, J. G.; DIAS, M. I.; ESTEVES, L.; BURBIDGE, C. I.; TRINDADE, M. J. & ALBUQUERQUE, M. B. (2012) – Neutron tomography for the assessment of consolidant impregnation efficiency in Portuguese glazed tiles (16th and 18th centuries). *Journal of Archaeological Science* 39 p. 964-969.
- ROCHA, F. T. (1993) – *Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro*. PhD. Thesis. University of Aveiro, Portugal.
- STANOJEV PEREIRA, M. A.; MARQUES, J. G. & PUGLIESI, R. (2010) – Utilização da técnica da radiografia e tomografia com neutrões no estudo de objetos antigos. 8.º *Encontro de Arqueologia do Algarve “A Arqueologia e as outras Ciências”*. October 21-23, Silves: Câmara Municipal de Silves (accepted).
- VAZ, M. F.; PIRES, J. & CARVALHO, A. P. (2008) – Effect of impregnation treatment with Paraloid® B-72 on the properties of old Portuguese ceramic tiles. *Journal of Cultural Heritage* 9, p. 269-276.

ESTUDO TIPOLOGICO DA CERÂMICA DE CONSTRUÇÃO DA CIDADE ROMANA DE CONIMBRIGA, PORTUGAL – METODOLOGIA PARA A CONSERVAÇÃO DE ESTRUTURAS ARQUEOLÓGICAS

Ricardo Triães¹, João Coroado¹, Fernando Rocha² & Virgílio Hipólito Correia³

Resumo

A ocupação romana do território a que corresponde hoje Portugal, desde o século II a.C. até ao século V d.C., deixou inúmeros vestígios, onde as ruínas da cidade romana de *Conimbriga* são um dos exemplos melhor conservados. Os materiais cerâmicos de construção utilizados nos edifícios públicos e privados de *Conimbriga* são bastante diversos e apresentam funções muito distintas. Foram concebidos para situações concretas de modo a facilitar algumas soluções construtivas. A partir dos principais edifícios escavados foi possível reconhecer o modo de utilização mais comum destes materiais e efectuar o estudo tipológico. Este último permitiu estabelecer as principais conclusões quanto às dimensões usadas em cada tipologia, os valores mínimos e máximos, assim como a sua relação com as medidas padrão consideradas neste período. Os dados obtidos permitem contribuir para a futura interpretação de alguns espaços assim como servir de suporte para definição de metodologias de intervenção.

Palavras-chave: Conimbriga, Cerâmica de construção, Tipologia, Conservação

Abstract

The Roman occupation of the territory that is today Portugal, since the sixth century until the II century BC. V AD, has left many traces, where the ruins of the Roman city of *Conimbriga* are one of the best preserved examples. The ceramic materials used in construction of public buildings and private *Conimbriga* are quite diverse and have very distinct functions. They are designed for specific situations in order to facilitate some constructive solutions. From the main buildings excavated was possible to recognize the most common way to use these materials and make the typological study. This allowed us to establish the main conclusions regarding the dimensions used in each typology, the minimum and maximum values, as well as their relationship to standard measures considered in this period. The data obtained contribute to the future interpretation of some spaces as well as provide support for the definition of intervention methodologies.

Keywords: Conimbriga, Bricks, Typology, Conservation

1 – INTRODUÇÃO

As ruínas da cidade romana de *Conimbriga* situam-se junto à aldeia de Condeixa-a-Velha no concelho de Condeixa e a cerca de 15 km de Coimbra. A ocupação deste local é anterior à chegada dos romanos, sendo ocupado por estes, provavelmente, entre os anos 138-136 a.C., com a expedição de *Decimus Junius Brutus* (ALARCÃO, 1988, p. 22). Porém, a transformação deste povoado só vai acontecer pelos finais do século I. a.C.

¹Instituto Politécnico de Tomar – GeoBioTec, Campus de Tomar, Estrada da Serra – Quinta do Contador, 2300-313 Tomar, Portugal. rtriaes@ipt.pt; jcoroado@ipt.pt

²Universidade de Aveiro – GeoBioTec, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal. tavares.rocha@ua.pt

³Museu Monográfico de Conimbriga, 3150-220 Condeixa-a-Velha, Portugal. mmconimbriga.director@ipmuseus.pt

com as primeiras grandes obras públicas, no período do Imperador Augusto, contando-se entre elas a construção do fórum e de um edifício termal. Actualmente é possível reconstituir em *Conimbriga* uma área correspondente a cerca de 17%, sendo possível reconhecer os traços urbanísticos desde a ocupação indígena até à última fase de construção já em período constantiniano (CORREIA & ALARCÃO, 2008, p. 38). Terá sido entre o período augustano e o flaviano, provavelmente com a sua ascensão a *municipium* neste último, que se desenvolveram as fases de construção mais intensas nesta cidade, à excepção da muralha baixo-imperial, nos finais do século III ou inícios do século IV (DE MANN, 2006, p. 18). Após o abandono da cidade a primeira notícia que assinala a existência das ruínas de *Conimbriga* surge em meados do século XVI (ÉTIENNE & OLEIRO, 1966, p. 7). Em finais do século XIX são efectuadas algumas sondagens e a primeira campanha de escavações nas ruínas de *Conimbriga* encetada por António Augusto Gonçalves (CORREIA, 1938, p. 7; ÉTIENNE & OLEIRO, 1966, p. 7). Após os trabalhos de Virgílio Correia e da Direcção Geral de Edifícios e Monumentos Nacionais (DGEMN), que fica responsável pela conservação, restauro e valorização das muralhas de *Conimbriga*, foi possível identificar um conjunto muito diverso de estruturas (OLIVEIRA, 2007, p. 14-17). A última grande escavação realizou-se entre 1964 e 1971, colocando a descoberto um conjunto significativo de edifícios (ALARCÃO & ÉTIENNE, 1977, p. 10-11).

2 – CONSERVAÇÃO E RESTAURO EM CONIMBRIGA

As soluções adoptadas ao longo de mais de um século de intervenções de conservação e restauro são muito distintas e são também um reflexo da teoria e da prática nesses mesmos momentos. Além destas, também algumas alterações decorrentes da ocupação e evolução dos edifícios e da cidade, são passíveis de identificação.

No que respeita às intervenções de conservação e restauro na cidade, as que tiveram maior impacto no aspecto que esta tem hoje, devem-se aos trabalhos da DGEMN ao longo de mais de três décadas e que se debruçaram sobre a muralha, muros, pilares, mosaicos, entre outros (OLIVEIRA, 2007, p. 17-19). Estas intervenções nem sempre tiveram por base uma metodologia de intervenção bem definida, nomeadamente em termos de enquadramento teórico, com descrições sucintas e sem referir materiais e técnicas usadas. A documentação produzida é vaga e parte ainda se encontra por classificar. Muitas das intervenções de conservação e restauro desenvolvidas nas ruínas de *Conimbriga* pela DGEMN foram realizadas na casa dos repuxos, nomeadamente nos pavimentos de mosaico e pintura mural (OLIVEIRA, 2007, p. 18-19; SALES, 2006, p. 44-49). Nas intervenções mais antigas nem sempre é descrito o estado de conservação das estruturas nem quais os motivos que a justificaram.

Entre os anos de 2004 e 2006 foi desenvolvido um projecto de valorização das ruínas de *Conimbriga*, incidindo nos seguintes edifícios: fórum, termas do Sul e termas do Aqueduto. O projecto pretendeu dar resposta à conservação dos edifícios mantendo os vestígios existentes e torná-los acessíveis ao público. A intervenção realizada no âmbito deste projecto procurou utilizar materiais e técnicas de restauro que, para além de garantirem uma boa reversibilidade, marcam perfeitamente as áreas intervencionadas, passando a constituir uma referência para o que foi realizado até ao momento e o futuro da conservação e restauro em *Conimbriga*.

3 – ESTUDO TIPOLÓGICO

A utilização dos materiais cerâmicos na construção não é muito intensa, embora seja relativamente diversificada. O número de tipologias identificadas é significativo e ilustra a capacidade de resposta por parte da

produção em servir as necessidades de construção. Não só é importante a quantidade de tipologias, mas também a diversidade de dimensões dentro de cada uma delas. Na definição das tipologias foram considerados os materiais disponíveis nas ruínas e em reserva tendo sido classificadas dezasseis tipologias, vinte e um tipos e cinquenta e nove subtipos (Tabela 1). Foi definida uma terminologia o mais adequada possível ao espólio estudado, embora tenha sofrido alterações desde o início, essencialmente devidas às variações dimensionais (TRIÃES *et al.*, 2002, p. 158-162). As tipologias foram, essencialmente, definidas pela forma, mas onde a utilização na construção teve ocasionalmente alguma importância. Os subtipos representam as variações dimensionais de cada uma das formas dos tipos definidos. O registo das dimensões não foi o mesmo em todos os elementos em consequência dos diferentes formatos. Os materiais estudados foram usados na construção de edifícios em Conimbriga e situam-se cronologicamente entre o século I e o século IV d.C. (TRIÃES, 2004, p. 99).

A classificação tipológica contribuiu também para o conhecimento de alguns aspectos ainda pouco claros, relacionados com actividade de produção de materiais cerâmicos de construção, como a localização das oficinas, proveniência das matérias-primas, processos de conformação, entre outros (TRIÃES *et al.*, 2012).

Tabela 1 – Resumo das tipologias de materiais cerâmicos de construção de Conimbriga.

Tipologias	N.º Tipos	N.º Subtipos
Tijolo de coluna	Tipo 1	4
	Tipo 2	4
	Tipo 3	5
	Tipo 4	4
	Tipo 5	4
Tijolo rectangular	1	7
Tijolo quadrangular	1	6
Tijolo paralelepípedo	1	1
Tijolo em cunha	1	2
Tegula	1	3
Imbrex	1	4
Tijolo de pavimento rectangular	1	2
Tijolo de pavimento losângico	1	2
Tijolo de pavimento hexagonal	1	1
Bobine	1	1
Tegula mamata	1	1
Tijolo de caixotão	1	2
Tijolo em forma de meia cana	1	2
Manilha	Tipo 1	2
	Tipo 2	1
Tijolo ou Elemento de conduta	1	1
Total	21	59

Os resultados mais relevantes decorrentes do estudo das tipologias e da sua utilização têm sido fornecidos pelos próprios materiais, nomeadamente através das suas dimensões e regularidade das formas. Na maioria das tipologias, mesmo quando existem vários subtipos, podemos afirmar que as medidas registadas estão muito relacionadas com as dimensões do padrão romano, o pé. Os subtipos são consequência de uma neces-

idade em usar determinada tipologia de maneira muito diversa, isto é, em soluções construtivas distintas. Por exemplo, o tijolo rectangular apresenta mais subtipos (Fig. 1), pois cada formato tem, geralmente, uma utilização restrita. No caso dos tijolos de coluna, a sua utilização é única, mas devido à variação das dimensões da altura destas e, conseqüentemente, do diâmetro, justificam a necessidade de criar elementos de dimensões distintas (subtipos). Porém, nesta tipologia parece que houve a necessidade de diversificar a oferta ou, por outro lado, marcar a sua produção criando um formato distinto. Esta pode ser a explicação para a existência de 3 tipos de tijolos de coluna (Fig. 2). Mas as diferenças ficam por aqui, uma vez que quanto às dimensões que discriminam os subtipos (o raio), o comportamento é idêntico em ambos. Quer isto dizer o seguinte: os produtores de materiais cerâmicos estavam conscientes das dimensões padrão necessárias à construção de colunas, mesmo que escolhendo um formato diferente. Embora constatando esta situação, não é claro o motivo que levou os produtores a optar por estas variações. Pode, eventualmente, explicar-se também pelo facto de estes indivíduos estarem dentro do processo de construção dos edifícios, ou como fornecedores de materiais de construção em geral, ou até conciliando esta actividade com a da própria construção.

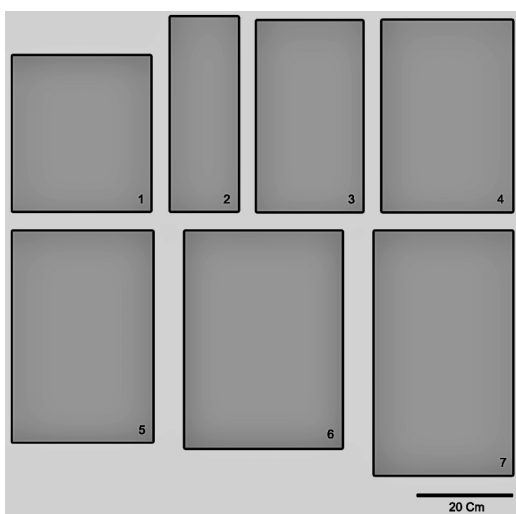


Fig. 1 – Tipologias de tijolos rectangulares identificados em Conimbriga.

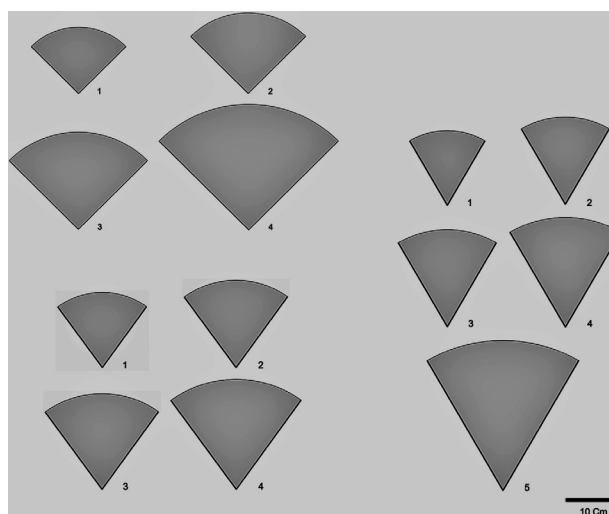


Fig. 2 – Tipologias dos três tipos de tijolos de coluna, consoante o número de tijolos por camada, 4, 5 ou 6 elementos.

4 – METODOLOGIA DE INTERVENÇÃO EM ESTRUTURAS ARQUEOLÓGICAS COM MATERIAIS CERÂMICOS DE CONSTRUÇÃO

A intervenção de conservação, restauro e valorização das ruínas de Conimbriga é, com maior ou menor intensidade e aprofundamento das propostas metodológicas, uma realidade nunca acabada. Esta preocupação sempre existiu, embora nem sempre concretizada de imediato (SALES, 2006, p. 84). As metodologias desenvolvidas pela DGEMN passavam, essencialmente, por reconstituições de muros, colunas e levantamento de mosaicos, utilizando os materiais disponíveis no local ou através de novos materiais, como as argamassas de assentamento e o betão no suporte dos mosaicos. Deste modo, a maioria das intervenções de conservação e restauro pretenderam criar a sensação que se estaria na presença de uma ruína sem intervenção. Os responsáveis pelo mais recente projecto de intervenção em Conimbriga, que teve a sua conclusão em 2006, propuseram uma nova leitura das ruínas tendo vários objectivos: Preservar os vestígios escavados, respeitar o princípio da

intervenção mínima e da reversibilidade dos materiais aplicados, criar soluções que permitissem a visita dos edifícios sem causar danos e adaptar novos espaços de apoio que permitam outras funcionalidades, como os espectáculos (ALARCÃO, 2006, p. 211).

Este último projecto de intervenção nas ruínas de Conímbriga cria também a oportunidade para futuras metodologias, assentes em critérios bem definidos e documentados. A proposta que se pretende apresentar para as estruturas com utilização de materiais cerâmicos assenta, essencialmente, nos resultados do estudo tipológico e da sua utilização em Conímbriga. Perceber que as dimensões estão directamente associadas à sua utilização foi uma das conclusões mais interessantes que foi possível retirar. Alguns materiais com uma utilização mais diversificada, como é o caso dos tijolos rectangulares, tiveram alguns subtipos com utilizações exclusivas. Este facto e outro tipo de utilizações específicas, como os tijolos de coluna, permitiram desenvolver um modelo para intervenção de conservação e restauro dessas mesmas estruturas. Este deve assentar nos seguintes aspectos antes de ser considerada qualquer intervenção: 1.º – Recolha das diferentes dimensões dos elementos cerâmicos de modo a conhecer as suas dimensões médias; 2.º – Registrar *in situ* situações de utilização dessas tipologias, caso ainda existam; 3.º – Classificar e separar por subtipos os diversos materiais de modo a prever as potencialidades de reutilização e definir o tipo de intervenção; 4.º - Realizar modelos tridimensionais de modo a permitir estudar as possibilidades de intervenção com os materiais disponíveis ou considerar a execução de réplicas (Fig. 3).

Tomando como exemplo a tipologia de tijolos de coluna, estes permitem uma conjugação de quatro, cinco ou seis elementos formando circunferências perfeitas, e dando forma ao fuste da coluna. A dimensão destes tijolos varia significativamente em relação à medida designada como raio (de uma circunferência possível de formar com esse elemento), mas de uma forma homogénea para os três tipos. Assim, o subtipo 1 de ambos os tipos permite construir um fuste com 27/28 cm de diâmetro. Este aproxima-se dos valores do pé romano (29,6 cm). A aplicação de um reboco liso nestas colunas permitiria obter um fuste com a dimensão de um pé. No outro extremo, o subtipo de maior dimensão do tipo um e três, possibilitava a construção de colunas com um raio de 53/54 cm, próximo dos 2 pés, obtido após a aplicação do reboco.

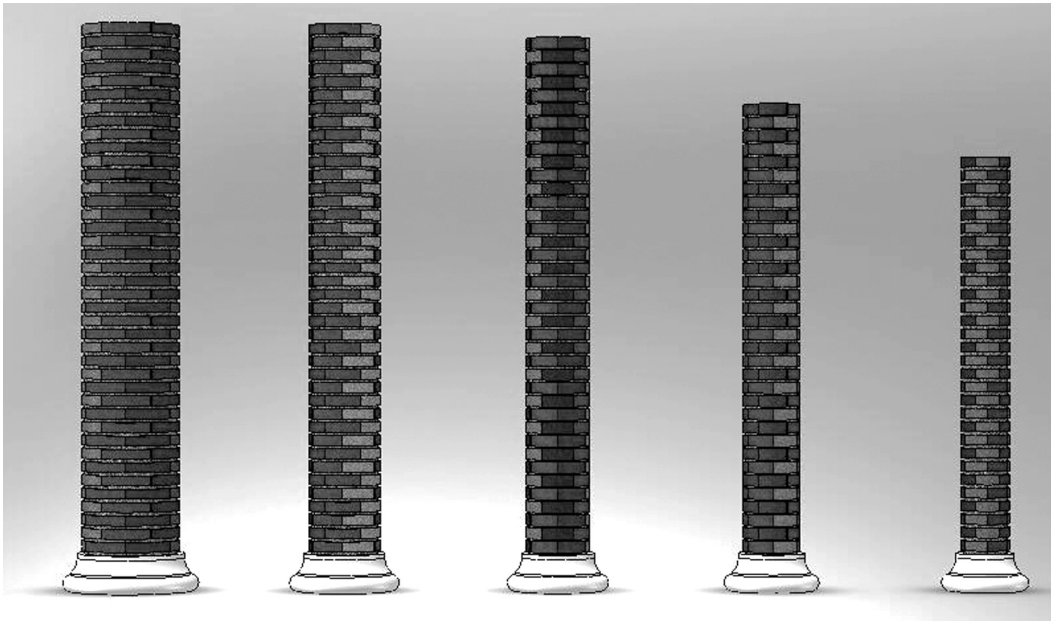


Fig. 3 – Reconstituição virtual a partir dos 5 subtipos de tijolos de coluna do tipo 3.

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Algumas tipologias são relativamente simples, mas apresentam uma grande diversidade de tipos e subtipos e que obriga a uma classificação rigorosa de modo a potenciar uma correcta intervenção. Esta proposta metodológica prevê ainda que se possa complementar o estudo com a caracterização composicional de parte do espólio de modo a obter mais informações sobre as suas características tecnológicas e de proveniência das matérias-primas.

Outro aspecto importante e que nem sempre tem sido considerado, prende-se com a dimensão das caixas e a retracção das peças após conformação. Esta situação faz com que muitos dos materiais tenham dimensões um pouco mais reduzidas que as medidas padrão, que seriam as dimensões das caixas de conformação. No caso dos tijolos de coluna, esta pequena diferença permitia manter a dimensão correcta do fuste após a aplicação do reboco. Este e outros aspectos descritos são fundamentais para obter uma fundamentação rigorosa das futuras intervenções, independentemente das opções de utilização de materiais do local ou de réplicas, consoante o nível de visibilidade que se pretenda com a intervenção, sem, no entanto, descuidar a sua reversibilidade, compatibilidade e durabilidade.

REFERÊNCIAS

- ALARCÃO, J. (1988) – *O domínio romano em Portugal*. Lisboa: Europa-América.
- ALARCÃO, P. (2006) – Conservação e valorização em Conimbriga. Projectos e Obras. *Monumentos* 25 Lisboa, p. 208-213.
- ALARCÃO, J. & ÉTIENNE, R. (1977) – *L'architecture. Fouilles de Conimbriga*. Paris: Diffusion Bocard. Vol. I.
- CORREIA, V. (1938) – *Conimbriga. Notícia do “Oppidum” e das escavações nele realizadas*. Coimbra.
- CORREIA, V. H. & ALARCÃO, P. (2008) – Conimbriga: Um ensaio de topografia histórica. *Conimbriga* 47, p. 31-46.
- DE MAN, A. (2006) – *Conimbriga – Do Baixo Império à Idade Média*. Lisboa: Edições Sílabo.
- ÉTIENNE, R. & OLEIRO, J. M. B. (1966) – *Resultados da primeira campanha de escavações Luso-francesas em Conimbriga*. Lisboa: Ministério da Educação Nacional, Direcção-Geral do Ensino Superior e das Belas-Artes, Museu Monográfico de Conimbriga.
- OLIVEIRA, M. (2007) – *Sistema geográfico de localização das intervenções nas ruínas de Conimbriga*. Tomar: Instituto Politécnico de Tomar (Relatório de estágio).
- SALES, P. (2006) – *A Casa dos Repuxos de Conimbriga*. Universidade do Porto (Dissertação de Mestrado).
- TRIÃES, R.; CORREIA, V. & COROADO, J. (2002) – *A utilização dos materiais cerâmicos de construção em Conimbriga*. *Conimbriga* 41, p. 153-164.
- TRIÃES, R. (2004) – *Estudo composicional e tipológico dos materiais cerâmicos da civitas de Conimbriga*. Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado.
- TRIÃES, R.; COROADO, J. & ROCHA, F. (2012) – Caracterização composicional e tipológica da cerâmica industrial do território de Conimbriga. *Estudos Arqueológicos de Oeiras* 19, p. 135-192.

IV DATAÇÃO

DATACIÓN POR TERMOLUMINISCENCIA DE CERÁMICAS DE CUEVAS Y CAVIDADES GRANÍTICAS EN EL NW DE LA PENÍNSULA IBÉRICA

J. Sanjurjo-Sánchez¹, J. R. Vidal Romaní¹, M. Vaqueiro² & A. Grandal D'Anglade¹

Resumen

Las cuevas y cavidades graníticas son medios geomorfológicos asociados a flujos de agua subterráneos con un marcado régimen turbulento ligado a la estacionalidad. Poco estudiados hasta el momento presentan un gran interés sedimentario, geomorfológico y a veces también arqueológico pues con frecuencia conservan restos de actividad humana (principalmente industria lítica y cerámicas) y mas raramente restos biológicos. Los restos cerámicos aparecen bien al descubierto o enterrados y se pueden caracterizar mineralógicamente y datar por termoluminiscencia (TL). La enérgica dinámica del agua justifica la erosión de los sedimentos y la extrema fracturación de los restos cerámicos que aparecen fracturados y dispersos. Este hecho dificulta su datación por las dimensiones de los fragmentos y por la desaparición del contexto sedimentario original lo que imposibilita el cálculo de la dosis anual de radiación recibida. En este trabajo se presentan los resultados de la datación y la estimación de edades de diversos fragmentos cerámicos procedentes de varias cuevas graníticas de Galicia. Las dataciones obtenidas van desde edades medievales (1 ka BP) a romanas o prerromanas (2 ka BP), calcolíticas (6 ka BP) y hasta del inicio del Neolítico (7 ka BP).

Palabras clave: Termoluminiscencia, cerámicas, pseudokarst, cuevas graníticas

Resumo

As cavernas de granito e as cavidades são meios geomórficos associados com fluxos de água subterrânea, fluindo com um regime de forte turbulência ligado à estacionalidade. Pouco estudadas até ao momento, são de grande interesse geomorfológico, sedimentar e, por vezes, arqueológico, pois conservam, frequentemente, restos da actividade humana (principalmente indústria lítica e cerâmica) e, mais raramente, restos biológicos. Os restos de cerâmica quer enterrados quer expostos em superfície podem ser caracterizados mineralogicamente e datados por termoluminescência (TL). A enérgica dinâmica das águas justifica a erosão de sedimentos assim como a fracturação extrema dos restos de cerâmica que aparecem quebrados e espalhados. Pelo pequeno tamanho dos fragmentos, e a perda do contexto original sedimentar (cálculo da dose anual de radiação recebida) torna-se quase impossível a sua datação. Este artigo apresenta os resultados das idades estimadas para vários fragmentos de cerâmica de várias cavernas graníticas da Galiza. As datas obtidas vão desde idades medievais (1 ka BP) para romanas ou pré-romanas (2ka BP), Calcolítico (6 ka BP) e chegam até ao início do Neolítico (7 ka BP)

Palavras-chave: Termoluminiscência, cerámicas, pseudokarst, cavernas graníticas

1 – INTRODUCCIÓN

En los macizos graníticos existen cavidades similares a las encontradas habitualmente en áreas kársticas, aunque de menor tamaño. Estas cuevas son poco habituales y alcanzan varias decenas o centenares de metros de longitud (TWIDALE & VIDAL ROMANÍ, 2005). Son de gran interés para la arqueología, ya que en ellas

¹Instituto Universitario de Geología "Isidro Parga Pondal", Universidade da Coruña, Campus de Elviña, 15071 A Coruña (España).
jsanjurjo@udc.es; xemoncho@udc.es; xeauroa@udc.es

²Clube Espeleolóxico Mauxo, c/ Manuel de Castro 8-3D. 36210 Vigo (España). mauxo@mauxo.com.

se encuentran con frecuencia restos arqueológicos. En la costa occidental de Galicia y del Norte de Portugal existen numerosas cuevas graníticas en las que se han constatado huellas de presencia humana teóricamente desde el Neolítico, Edad del Cobre, del Bronce hasta la actualidad como demuestra la tipología morfológica y la decoración de los restos de cerámica si bien hasta la fecha no se habían realizado dataciones absolutas (VIDAL ROMANI *et al.*, 2010). El objetivo de este trabajo es presentar las primeras estimaciones de edad obtenidas a partir de fragmentos cerámicos encontrados en cuevas graníticas de la costa occidental de Galicia por Termoluminiscencia (TL), así como estudiar los problemas que existen para su datación en este tipo de medios sedimentarios.

2 - DATACIÓN POR TERMOLUMINISCENCIA (TL)

La luminiscencia es la propiedad de los minerales de emitir luz en respuesta a una estimulación externa. En materiales cristalinos (minerales), la radiación ionizante del entorno crea defectos en la red cristalina (p.e., del cuarzo) que resultan en una acumulación de carga en pozos estables de potencial entre la banda de valencia y la banda de conducción. La estimulación del cristal mediante luz (luminiscencia ópticamente estimulada, OSL) o calor (termoluminiscencia, TL) resulta en la excitación de algunos de los electrones atrapados, que sufren recombinación volviendo a la banda de valencia y liberando el exceso de energía en forma de luz. La acumulación de carga aumenta de forma constante con el paso del tiempo. Cuando la tasa de radiación ionizante en el entorno del cristal es constante, es posible estimar cuanto tiempo ha estado el cristal sometido a esa tasa de radiación. Esto permite conocer el tiempo transcurrido desde que materiales arqueológicos tales como las cerámicas fueron calentados por última vez, es decir, fueron cocidas durante su proceso de elaboración. Así, el cálculo de la edad requiere la estimación de dos factores: la Paleodosis (Gy), que es la dosis absorbida, y la Dosis Anual (Gy/a), que es la dosis de tasa radiación ionizante recibida. El cociente entre ambas dosis proporciona la edad.

La dosis anual se calcula midiendo el contenido en elementos radiactivos por métodos geoquímicos o midiendo la actividad de isótopos radiactivos en el material datado y el medio. La Paleodosis se mide en un Lector de Luminiscencia, existiendo varios protocolos de medida. El mineral mas adecuado para la datación es el cuarzo, dada su ubicuidad, resistencia a meteorización y a que la señal luminiscente que exhibe es estable con el tiempo. Sin embargo, la mayor parte de cerámicas presentan una baja proporción de cuarzo, por lo que si es insuficiente pueden utilizarse feldespatos o una mezcla polimineral (cuarzo, feldespato y arcillas). En ambos casos, la señal suele ser inestable con respecto al tiempo, por un fenómeno conocido como “anomalous fading”. Esta pérdida de señal luminiscente implica la infraestimación de las edades, y para corregirlo existen varios tipos de tests, llamados ‘fading tests’ (AITKEN, 1985; HUNTLEY & LAMOTHE, 2001).

3 - ZONA DE ESTUDIO

Se han encontrado evidencias de ocupación en diferentes cuevas del litoral granítico occidental de Galicia. En este trabajo se han seleccionado cerámicas de 3 de estas cavidades (Fig. 1) para su estimar su edad por TL: O Folón (Vigo), Trapa (Vigo), O Cebro y Penafiel (O Pindo, A Coruña) (GROBA & MÉNDEZ, 2008) que fueron rechazadas por los arqueólogos por sus pequeñas dimensiones y su nulo interés científico. Las cerámicas aparecieron en superficie en el suelo de las cavidades o en fisuras, excepto una de ellas que resultó ser un resto cerámico in situ, enterrado en los sedimentos. Además, se ha tomado una muestra de cerámica de

una cueva de roca caliza del sudeste de Galicia, con el objetivo de estimar su edad e identificar los problemas que pueden existir en la datación de cerámicas en cuevas de diferente litología. Los principales problemas a resolver son los relativos al cálculo de la dosis anual, debido a las particulares características de las cavidades graníticas: la mayor parte de cerámicas pudieron ser arrastradas por cursos de agua. Por ello, se han realizado estimaciones en los fragmentos considerados como “no rodados”, por lo que posiblemente sufrieron menor o nulo transporte desde su situación original.

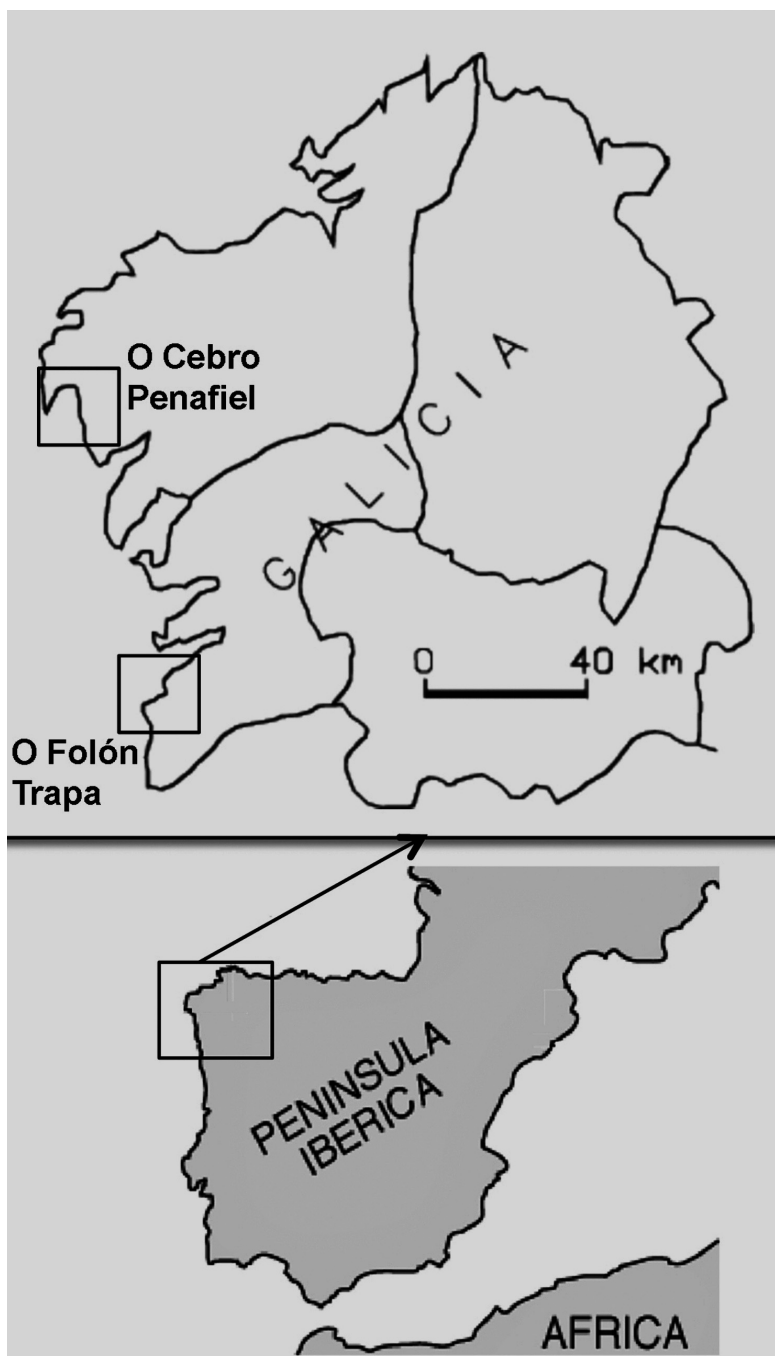


Fig. 1 - Situación de algunas de las cuevas de procedencia de las cerámicas estudiadas.

4 - MATERIAL Y MÉTODOS

Se estimó la edad por TL de 13 cerámicas. Estas muestras fueron etiquetadas con el nombre de la cueva y un número, a excepción de las de Pindo que corresponden unas a la cueva de Cebro y otras a Penafiel. Las cerámicas de Rebolal-1 y Trapa-1, estaban in situ. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Luminiscencia de la Universidad de A Coruña. En las muestras en que fue posible se extrajo cuarzo por el método de inclusión de cuarzo (AITKEN, 1985). En algunas la cantidad extraída fue pequeña por lo que se midió la Paleodosis en cuarzo y una mezcla polimineral, comparándose ambos resultados. En otros casos, no fue posible obtener cuarzo y se midió la Paleodosis en polimineral. La paleodosis se estimó por medio del Additive Dose protocol (AD-TL) calentando las muestras hasta 500 °C en atmósfera de nitrógeno y midiendo simultáneamente la TL. Para cada fracción y muestra se seleccionó un intervalo de temperatura por medio del Test Plateau que fue el utilizado para integrar la señal y para obtener la paleodosis (tabla 1). Todas las medidas se realizaron en un lector automático RISØ TL/OSL-DA-15 equipado con un fotomultiplicador EMI 9635 QA, y usando una fuente interna $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ que proporciona una dosis de 0.130 ± 0.003 Gy/s.

Para el cálculo de la dosis anual, se analizaron las muestras por medio de Fluorescencia de rayos X con el objeto de obtener su concentración de potasio (K) y por medio de ICP-MS para obtener su concentración en U y Th. Con estos datos es posible calcular la dosis beta y alfa en las muestras y la dosis gamma interna en base a factores de conversión (ADAMIEC & AITKEN, 1998). Para el cálculo de las dosis gamma externas se midió la concentración en los mismos elementos en muestras de sedimento en las que se encontraron las muestras y de la roca granítica de las cuevas estudiadas, utilizando un modelo basado en Guibert *et al.* (1998).

5 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las dosis anuales calculadas son muy variables para las diferentes cerámicas y cuevas (Tabla 1). Exceptuando las dos muestras encontradas in situ (Rebolal-1 y Trapa-1) todas las muestras mostraban indicios de haber sido desplazadas. Considerando la ausencia de rodamiento, se asumió que fueron depositadas en la cueva, aunque una vez allí, pudieron haber sufrido desplazamiento, lo que implicarían variaciones en la dosis gamma. Por ello, para obtener estimaciones fiables se ha contemplado una desviación total final de al menos el 25% para todas las estimaciones de cerámicas no recogidas in situ, considerando las observaciones de Blain *et al.* (2010).

Las paleodosis estimadas también fueron muy variables. Para algunas muestras el número de alícuotas medidas es bajo (entre 9 y 15 alícuotas) debido a la escasez de cuarzo en los fragmentos de cerámica datados. En estos casos se midió también la paleodosis a partir de la fracción polimineral, a excepción de las muestras Penafiel-1 y Penafiel-2 (O Pindo). Las edades obtenidas en estos casos (cuarzo y polimineral) son coherentes entre si y con el conjunto de dataciones. En las señales TL de las submuestras poliminerales se observaron diferentes grados de fading, que una vez corregido proporcionan edades coherentes con las obtenidas a partir del cuarzo.

Los resultados suponen la primera estimación de edades obtenida por métodos de datación absolutos (TL) para cerámicas arqueológicas procedentes de cavidades graníticas. Como se puede observar en la Tabla 1, algunas de las edades obtenidas son relativamente recientes (de épocas medieval o romana), mientras que otras dan estimaciones de edades muy antiguas, aunque en estos casos con un error importante. Las mas antiguas se solapan con la muestra de Trapa-1, recogida in situ (7.05 ± 0.86 ka BP), de modo que es muy posible que correspondan al mismo período, que coincide con las fases iniciales del Neolítico. A pesar de las circunstancias de que las cerámicas procedentes de cavidades graníticas generalmente han sido transportadas por el

agua y no se encuentran en su contexto sedimentario original la TL supone una herramienta fundamental para estimar las edades, aunque es necesario continuar avanzando en esta línea de investigación sobre todo si se tiene en cuenta que en las cuevas graníticas el pH fuertemente ácido del medio y la energía de los procesos erosivos contribuyen a una rápida destrucción de los restos óseos, susceptibles de ser datados por ^{14}C .

Tabla 1 – Edades estimadas para las muestras.

Muestra	Miner	Dosis anual (Gy/ka)	Alic	Paleodosis (Gy)	Edad aparente (ka BP)	Fading (%)	Edad Corregida (ka BP)	Edad Estimada (ka BP)
Rebolal-1	Polim	6.42 ± 0.22	23	13.87 ± 2.34	2.16 ± 0.37	48	3.41 ± 0.46	3.41 ± 0.46
	Qz		15	15.44 ± 3.39	2.95 ± 0.66	–	–	2.95 ± 0.66
Trapa1	Qz	3.36 ± 0.13	33	23.69 ± 2.74	7.05 ± 0.86	–	–	7.05 ± 0.86
Trapa2	Polim	8.91 ± 0.13	23	22.67 ± 2.68	2.54 ± 0.30	33	3.59 ± 0.37	3.59 ± 0.90
	Qz	7.55 ± 0.10	13	20.39 ± 4.55	2.70 ± 0.60	–	–	–
Folón-1A	Polim	7.03 ± 0.42	24	39.63 ± 5.63	5.64 ± 0.87	no	–	5.64 ± 1.41
Folón-1B	Qz	7.49 ± 0.17	10	45.02 ± 4.38	6.01 ± 0.60	–	–	6.01 ± 1.50
Folón-5	Polim	5,22 ± 0.12	24	39.63 ± 5.63	7.59 ± 1.09	24	9.46 ± 1.26	9.46 ± 2.37
	Qz	4,74 ± 0.10	13	46.68 ± 10.20	9.85 ± 2.16	–	–	9.85 ± 2.46
Folón-6	Qz	8.41 ± 0.16	23	18.36 ± 2.48	2.18 ± 0.30	–	–	2.18 ± 0.55
Folón-7	Qz	5.60 ± 0.18	14	34.19 ± 4.51	6.10 ± 0.83	–	–	6.10 ± 1.52
Folón-8	Polim	4.45 ± 0.39	23	28.51 ± 4.24	6.41 ± 1.10	35	8.69 ± 1.27	8.69 ± 2.17
	Qz		11	26.39 ± 5.83	6.29 ± 1.43	–	–	6.29 ± 1.57
Pindo (O Cebro)	Qz	4.58 ± 1.45	21	4.65 ± 1.54	1.02 ± 0.46	–	–	1.02 ± 0.46
Pindo (O Cebro)-1	Qz	4.64 ± 1.45	14	4.28 ± 1.88	0.92 ± 0.50	–	–	0.92 ± 0.50
Pindo (O Cebro)-2	Qz	6.55 ± 1.40	26	9.81 ± 2.31	1.50 ± 0.48	–	–	1.50 ± 0.48
Penafiel-1	Qz	5.97 ± 1.68	9	10.76 ± 3.02	1.80 ± 0.72	–	–	1.80 ± 0.72
Penafiel-2*	Qz	5.97 ± 1.68	10	5.81 ± 2.17	0.97 ± 0.46	–	–	0.97 ± 0.46

Notas: miner (mineral), polim (polimineral), Qz (curzo), alic (número de alicuotas)

6. CONCLUSIONES

La estimación de edades por TL de fragmentos cerámicos encontrados en cuevas y cavidades graníticas es posible, y proporciona resultados fiables al compararlas con dataciones por TL de cerámicas encontradas in situ, dentro del elevado error obtenido para las edades, dado que las muestras estaban relativamente descontextualizadas. Además, el elevado contenido en cuarzo en la mayor parte de muestras permite una mayor precisión, ya que cómo se ha observado en los resultados obtenidos, la precisión es menor en la fracción polimineral, en parte debido a la necesidad de corregir el fading.

REFERENCIAS

- ADAMIEC, G. & AITKEN, M. (1998) – Dose-rate conversion factors: Update. *Ancient TL* 16, p. 37–50.
- AITKEN, M. J. (1985) – *Thermoluminescence Dating*. London: Academic Press.
- BLAIN, S.; BAILIFF, I. K.; GUIBERT, P.; BOUVIER, A. & BAYLÉ, M. (2010) – An intercomparison study of luminescence dating protocols and techniques applied to medieval brick samples from Normandy (France). *Quaternary Geochronology*, p. 311-316.
- GROBA GONZÁLEZ, X. & MÉNDEZ QUINTAS, E. (2008) – Human occupations during recent prehistory in the granite caves of the western coast of Galicia. *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe* 33, p. 115-126
- GUIBERT, P.; BECHTEL, F.; SHVOERER, M.; MÜLLER, P. & BALESCU, S. A. (1998) – A new method for gamma dose-rate estimation of heterogeneous media in TL dating. *Radiation Measurements* 29, p. 561-572.
- HUNTLEY, D. J. & LAMOTHE, M. (2001) – Ubiquity of anomalous fading in K-feldspars and the measurement and correction for it in optical dating. *Canadian Journal of Earth Sciences* 38, p. 1093-1106.
- TWIDALE, C. R. & VIDAL ROMANÍ, J. R. (2005) – *Landforms and Geology of Granite Terrains*. Balkema: London.
- VIDAL ROMANÍ, J. R.; SANJURJO, SÁNCHEZ, J.; GRANDAL D'ANGLADE, A.; VAQUEIRO RODRÍGUEZ, M. & FERNÁNDEZ MOSQUERA, D. (2010) – *Geocaracterización de yacimientos arqueológicos en medio sedimentario: cronología absoluta y relativa*. Monografías, 4. Museo de Prehistoria e Arqueoloxía de Vilalba, p. 7-19.

V
PATRIMÓNIO
CONSTRUÍDO

O PRESENTE COMO CHAVE DO PASSADO NO ESTUDO DAS ALTERAÇÕES DOS MATERIAIS DO PATRIMÓNIO CULTURAL

C. Alves¹

Resumo

Tendo em consideração um dos princípios metodológicos da Geologia, pretende-se discutir o potencial interesse de estudos atualistas para a compreensão dos processos de alteração do património construído. As superfícies das obras de arquitetura e arte podem registar a sobreposição de diferentes episódios de uma ou mais causas e a complexidade das relações causa-efeito vai aumentando ao longo do tempo. O estudo das ocorrências atuais dos processos de alteração permite uma maior proximidade temporal aos efeitos desses processos. As construções recentes são de particular interesse por terem uma menor sobreposição de eventos e pela possibilidade de existência de condições favoráveis a um melhor conhecimento das características dos materiais e dos agentes da deterioração. Todavia, é preciso considerar a eventual limitação do período de observação em relação aos ciclos dos processos assim como as possíveis diferenças entre as condições atuais e as do passado. Os estudos atualistas podem também ser utilizados numa perspetiva prospetiva para estudar a evolução dos efeitos dos processos de alteração ao longo do tempo.

Palavras-chave: Atualismo, Ciências da Terra, Património, Materiais, Poluição, Alteração, Conservação

Abstract

Considering one of the methodological principles of Geology, one essays to discuss the possible interest of actualistic studies for the understanding of the alteration processes affecting the built heritage. Surfaces in the built environment might record overlaps of different events of one or more alteration causes and the complexity of causality relations might increase along time. The study of present occurrences of alteration processes allows a closer (in terms of time) observation of the effects of those processes. Recent built works are particularly interesting given the lesser overlap of events and possible existence of conditions that favour a better knowledge of both materials and decay agents. However, one needs to consider the possible limitation of the observation period in relation to the cycles of the processes and possible existence of differences between past and present conditions. Actualistic studies can also be useful in a prospective perspective to assess the evolution of the effects of the alteration processes along time.

Keywords: Actualism, Earth Sciences, Heritage, Materials, Pollution, Alteration, Conservation

1 – INTRODUÇÃO

O atualismo ou Princípio das Causas Atuais (representado pela famosa frase “o presente é a chave do passado”) pressupõe a uniformidade de causas e processos, sendo considerado um dos tipos de uniformitarismo decorrente dos trabalhos de Lyell e um dos princípios metodológicos das geociências (HUGGETT 1997, p. 37-38). As obras de arquitetura podem ser vistas como experiências naturais sobre os processos que ocorrem no ambiente construído e sobre a durabilidade de materiais e de intervenções. Pretende-se discutir o interesse de estudos atualistas para a interpretação dos processos de deterioração dos materiais históricos.

¹Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos, Campus de Gualtar, Escola de Ciências, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal. casaix@dct.uminho.pt

2 - POTENCIALIDADES PARA ESTUDOS DE DIAGNÓSTICO

Numa perspetiva que pode considerar-se retrospectiva, os estudos atualistas podem contribuir para compreender os processos de deterioração, nomeadamente em termos das associações entre poluentes e patologias (Fig. 1), de ocorrência de eventos de fornecimentos de poluentes (Fig. 2) e de padrões de distribuição espacial dos poluentes (Fig. 2) que podem ser comparados com os padrões de distribuição das patologias. Estas observações contribuem ainda para avaliar a perigosidade que as condições de um determinado local colocam aos materiais de construção. De particular interesse é o estudo atualista de construções recentes de forma a minimizar o efeito da obliteração das evidências resultante da sobreposição dos efeitos de várias causas (correspondente ao que SCHUMM, 1991, p. 41, refere como “haze of the past”). Para estas construções recentes poderá também ser possível, em circunstâncias favoráveis, obter informações detalhadas sobre idades de aplicação dos materiais e as condições de enquadramento.

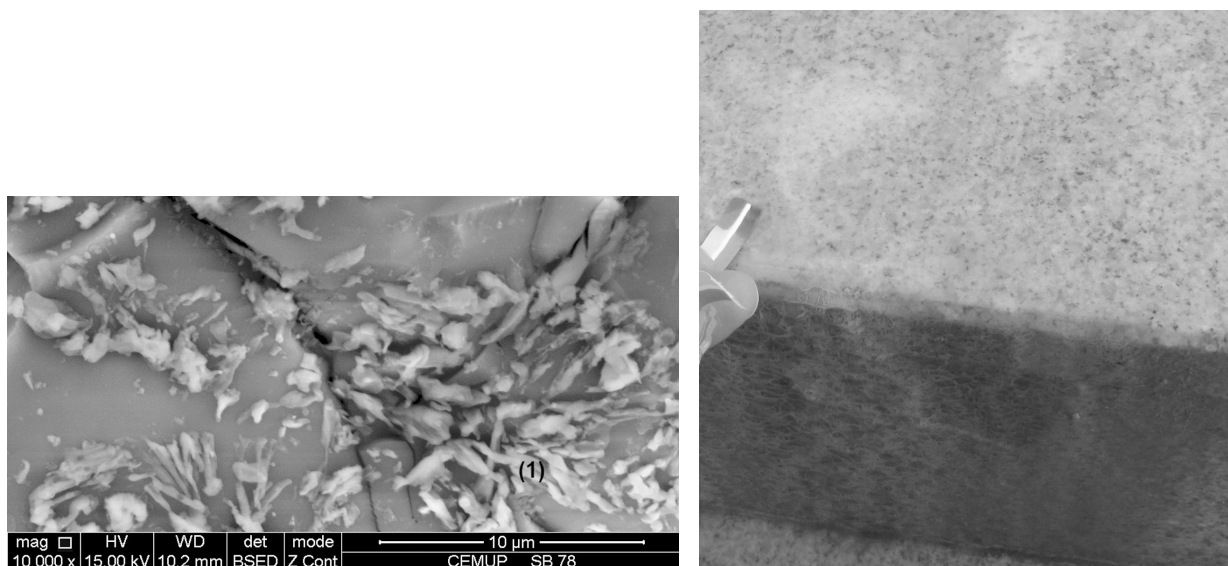


Fig. 1 – Presença de poluentes em construções modernas: a) sais solúveis (sulfato de sódio, assinalado por 1) em pedras graníticas (observação com o microscópio eletrónico de varrimento do CEMUP – Universidade do Porto); b) soluções alcalinas (evidenciadas pelo resultado do papel de pH) após evento pluviométrico em escadas graníticas.

O estudo da ocorrência de patologias em construções modernas favorece ainda a avaliação do tempo necessário para o desenvolvimento dessas patologias, permitindo assim obter informações sobre as taxas de evolução dos processos de alteração. Estas informações podem contribuir para a avaliação da durabilidade dos materiais e, conseqüentemente, para a seleção de materiais para novas construções e intervenções de restauro com substituição de materiais. Hartog & McKenzie (2004, p. 46-48) referem, utilizando como exemplo um processo de vários milhões de Euros envolvendo a escolha de pedras utilizadas no revestimento de fachadas, a importância da observação do comportamento dos materiais aplicados num determinado ambiente. Semelhante recomendação pode ser encontrado na clássica obra de Vitruvius. As observações atualistas podem ainda ser relevantes para avaliar a favorabilidade das opções construtivas para o desenvolvimento das patologias.

No caso de intervenções recentes no património construído (como sejam remoção de poluentes, consolidação, substituição de materiais, etc.) as observações atuais permitem ainda avaliar os resultados e a evolução dessas intervenções.



Fig. 2 – Evidências de evento poluente de origem antropogénica e das trajetórias das soluções poluentes.

3 – PROBLEMAS

Um dos problemas (SCHUMM, 1991, p. 37-41) que podem limitar ou mesmo invalidar a aplicação dos estudos atualistas à interpretação dos processos de deterioração está relacionado com a pequena duração do intervalo de observação em relação às variações cíclicas dos processos de alteração. Isto pode implicar problemas em termos da posição dos momentos de observação em relação aos ciclos/períodos dos processos e da ocorrência dos eventos poluentes (como ilustram as Fig. 1 e 2).

Adicionalmente, é necessário considerar a possível existência de diferenças entre condições do passado e atuais, nomeadamente climáticas, de níveis e tipos de poluição e ainda em relação a processamentos dos materiais antes da sua aplicação (especialmente revestimentos) que não estão registados e que não são utilizados presentemente.

4 – ESTUDOS PROSPETIVOS

Por analogia com os estudos epidemiológicos (MAUSNER & KRAMER 1984, p. 240-242), podemos considerar ainda o interesse das observações atualistas numa perspetiva prospetiva que pode ser aplicada a novas construções ou a situações de intervenções em materiais existentes. Desta forma podem ser previstos planos

de observação onde, seguindo uma lógica dedutiva, são integradas hipóteses sobre as características dos presumíveis agentes. Os estudos prospectivos podem fornecer condições particularmente favoráveis em termos de caracterização dos materiais antes da sua utilização em obra, registo das datas de intervenção e registo das condições (climáticas, presença de poluentes) ao longo do tempo.

AGRADECIMENTOS

Apoiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, fundos da República Portuguesa (Projeto Estratégico PEst-OE/CTE/UI0697/2011).

REFERÊNCIAS

- HARTOG, P. & MCKENZIE, P. (2004) – The effects of alkaline solutions on limestone. *Discovering Stone* 3, p. 34-49.
- HUGGETT, R. (1997) – *Catastrophism: asteroids, comets and other dynamic events in earth history*. Londres: Verso.
- MAUSNER, J. & KRAMER, S. (1984) – *Epidemiology: An introductory text*. Filadelfia: W. B. Saunders Company.
Tradução para a Língua Portuguesa com o título *Introdução à epidemiologia*, 2009, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- SCHUMM, S. A. (1991) – *To Interpret the Earth: Ten Ways to be Wrong*. Cambridge: Cambridge University Press.

TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS PARA LA MONITORIZACIÓN CUANTITATIVA Y CUALITATIVA DE PROCESOS DE BIODETERIORO EN MATERIALES PÉTREOS

M. A. Rogerio-Candelera¹, A. Z. Miller², A. Dionísio², M. F. Macedo³ & C. Saiz-Jiménez¹

Resumen

La colonización biológica de la piedra es uno de los principales problemas para la conservación de edificios y monumentos. El biodeterioro de la piedra ha sido estudiado empleando metodologías para la identificación de los microorganismos y para el seguimiento de su acción que, en su mayor parte necesitan de una gran inversión de tiempo y de un muestreo extensivo. Muchos de los procedimientos de muestreo empleados pueden, incluso, convertir a los propios investigadores en agentes de deterioro. En este estudio se propone el uso de técnicas para la detección temprana y monitorización de colonizaciones microbianas sin necesidad de contacto, como manera de contribuir al objetivo de preservar el patrimonio cultural.

Palabras clave: biodeterioro, monitorización, análisis digital de imágenes, fluorescencia *in vivo* de clorofila *a*, cueva de Altamira

Abstract

Biological stone colonisation is one of the main problems related to the conservation of monuments and buildings. Stone biodeterioration has been assessed by several authors using time-consuming and extensive sampling methodologies for microbial identification and the follow-up of their action. However, most sampling procedures may convert the own researchers in deterioration agents. In this study the use of non-contact techniques for early detection and monitoring of microbial colonisations is proposed, as a contribution to the goal of the preservation of cultural heritage.

Keywords: biodeterioration, monitoring, digital image analysis, *in vivo* chlorophyll *a* fluorescence, Altamira cave

1 – INTRODUCCIÓN

Gran parte del patrimonio arquitectónico está construido con calizas. Su conservación, desafortunadamente, plantea problemas relacionados con su amplio rango de propiedades intrínsecas y variadas respuestas a diferentes condiciones climáticas y ambientales. El estudio de los procesos de deterioro que se producen en su superficie (MAURÍCIO *et al.*, 2005) ha mostrado que la tasa de deterioro puede ser gradual y, dependiendo de las condiciones climáticas, bastante predecible. No obstante, es mucho más común que se deterioren mediante crisis episódicas y a veces catastróficas. Entre los procesos dinámicos complejos de deterioro relacionados con estas rocas, el biodeterioro, especialmente para los bienes expuestos al ambiente exterior, es uno de los problemas más importantes que tienen que afrontar los conservadores.

¹Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS-CSIC. Av. Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla, España.

²Centro de Petrologia e Geoquímica, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal.

³VICARTE, Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2829-516 Caparica, Portugal.

Entre los microorganismos colonizadores, las microalgas juegan un importante papel ecológico, como pioneras en la colonización de las superficies pétreas, sobre las que desarrollan biopelículas fototróficas (ROESELERS *et al.*, 2008). Su presencia atrae a los microorganismos heterotróficos, que contribuyen al desarrollo de biopelículas complejas y estratificadas. Las actividades vitales de los componentes de estas biopelículas tienen un gran potencial biodeteriorante que va desde lo puramente estético a cambios químicos y físicos que pueden llevar a la desagregación total de la superficie.

En general, la biomasa algal puede estimarse utilizando técnicas de cuantificación de la clorofila *a*. La mayoría de estos métodos se basan en la extracción de la clorofila de las células, por lo que son en general lentos, necesitan gran cantidad de muestra y no permiten la medición repetida de la misma unidad de muestreo. Recientemente, se ha introducido en el análisis de monumentos y edificios históricos la cuantificación de clorofila *a* mediante la detección de su fluorescencia natural (TOMASELLI *et al.*, 2002). Al no necesitarse muestreo, resulta útil para detectar microorganismos fototróficos y monitorizar tratamientos preventivos. La cuantificación y monitorización de biopelículas superficiales puede también llevarse a cabo mediante técnicas de análisis digital de imágenes (DIA), que se basan en el carácter matricial de las imágenes digitales. Combinando estas técnicas con la fotorrestitución digital es posible obtener valores cuantitativos referidos a superficies.

En este trabajo se utilizan técnicas DIA para dos experiencias distintas: una de ellas, en combinación con Fluorescencia *in vivo* de clorofila *a* como método rápido y no invasivo para la detección y monitorización de procesos de biodeterioro en diferentes tipos de calizas. La otra experiencia incide en la diferenciación y cuantificación de diferentes colonizaciones microbianas en la cueva de Altamira (Santillana del Mar, Cantabria, España).

2 - MATERIAL Y MÉTODOS

Este trabajo presenta dos experiencias diferentes. La primera de ellas, llevada a cabo en condiciones de laboratorio, se realizó con el apoyo de otra técnica experimental no destructiva. La segunda tuvo lugar *in situ* para evaluar el comportamiento a lo largo del tiempo de colonizaciones bacterianas que afectan a un conjunto de pinturas rupestres declaradas Patrimonio de la Humanidad.

Para el experimento de colonización en laboratorio se utilizaron muestras de cinco litotipos diferentes: Caliza de Ançã (CA); Caliza de Lioz (CL); Piedra de San Cristóbal (SC); Piedra de Escúzar (PF) y Piedra de Lecce (PL), descritos en Miller *et al.* (2010a). Las características básicas del experimento también se describen en este mismo trabajo. Para monitorizar el crecimiento de los microorganismos fototróficos sobre la superficie de las muestras pétreas, triplicados de las mismas se fotografiaron con una cámara digital Kodak EasyShare P850 sobre papel milimetrado a los 0, 45 y 90 días de incubación. Las imágenes digitales generadas se homogeneizaron geométrica y radiométricamente para asegurar la solidez de la serie temporal y se descorrelacionaron sus ND mediante análisis de Componentes Principales (PCA). Las bandas escogidas se segmentaron para seleccionar las áreas colonizadas para su cuantificación, tras ser escaladas. Estas operaciones se llevaron a cabo utilizando los códigos informáticos HiperCube v. 9.5 (*Army Geospatial Centre*, Alexandria, Virginia, USA) e ImageJ (*National Institutes of Health*, Bethesda, MD, USA).

Como técnica complementaria, se midió por triplicado la Fluorescencia *in vivo* de clorofila *a* en las muestras tras 90 días de incubación, empleando un espectrofluorómetro SPEX Fluorolog-3 FL3-22 con fibra óptica (Horiba Jobin Yvon F-3000).

Por otra parte, en el transcurso de los diferentes proyectos de investigación llevados a cabo en la cueva de Altamira para la conservación de sus manifestaciones parietales se detectaron colonizaciones microbianas que proliferaban en varias zonas, caracterizadas *de visu* por la presencia de manchas macroscópicas blancas, grises y amarillas que corresponden con tipos diferentes de biopelículas con poblaciones microbianas diferenciadas, con cierta variabilidad en cuanto a morfología, dimensiones y tonalidades de color (CUEZVA *et al.*, 2009). La metodología de detección y cuantificación se describe *in extenso* en Rogerio-Candelera (2010).

3 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 - Cuantificación de áreas cubiertas mediante DIA

La binarización de las bandas obtenidas mediante análisis de Componentes Principales (Fig. 1) permitió aislar las áreas cubiertas por las biopelículas verdes y cuantificar su extensión a lo largo del tiempo (Fig. 2). Con los datos obtenidos con esta técnica fue posible evaluar qué probetas mostraban las superficies más ampliamente colonizadas, o, en otras palabras, un crecimiento epilítico significativo. El cultivo fototrófico, distribuido aleatoriamente sobre las superficies pétreas, creció en el curso de la incubación. A pesar de las dificultades encontradas para medir las biopelículas fototróficas en la superficie de las muestras de PF y SC, muy enmascaradas por la gran macroporosidad de estos litotipos, podemos considerar que la utilización de las técnicas de DIA constituyó un éxito. PL mostró el mayor incremento microbiano, seguido de las muestras de PF. En las muestras de SC, el área total cubierta por la biopelícula no mostró incremento a lo largo del periodo de estudio. CL mostró un incremento muy somero, y CA permaneció estable a lo largo de los últimos tiempos de incubación. Es de destacar, en particular, el incremento significativo de la colonización registrado para PF, donde el área superficial cubierta fue mayor que tras la inoculación, observándose un incremento progresivo a lo largo del experimento.

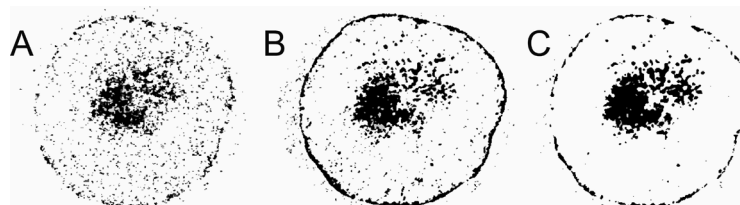


Fig. 1 - Imágenes binarias obtenidas con ImageJ para el litotipo CA: A) Tras la inoculación; B) Tras 45 días de incubación; C) Tras 90 días de incubación.

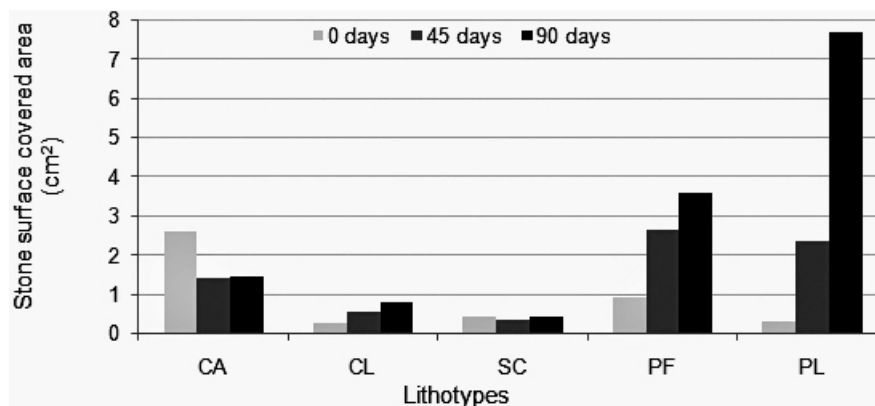


Fig. 2 - Áreas cubiertas por biopelículas algales tras 0, 45 y 90 días de incubación, cuantificadas mediante análisis digital de imágenes.

3.2 – Cuantificación de biomasa fotosintética con Fluorescencia *in vivo* de Clorofila *a*

Los espectros de emisión obtenidos a los 90 días mostraron el típico pico de fluorescencia de la clorofila *a* a 684 nm (Fig. 3). Las mayores intensidades se obtuvieron para los litotipos PL y CA, que presentaban biopelículas patentemente visibles en su superficie. Estos resultados se debieron probablemente a su textura de grano fino y características petrofísicas (MILLER *et al.*, 2010a). Como también se verifica en la Fig. 3, las muestras de SC, seguidas de CL mostraron las menores cantidades de clorofila *a*, y consecuentemente el menor desarrollo algal en sus superficies. Estos datos corroboran los resultados obtenidos mediante DIA.

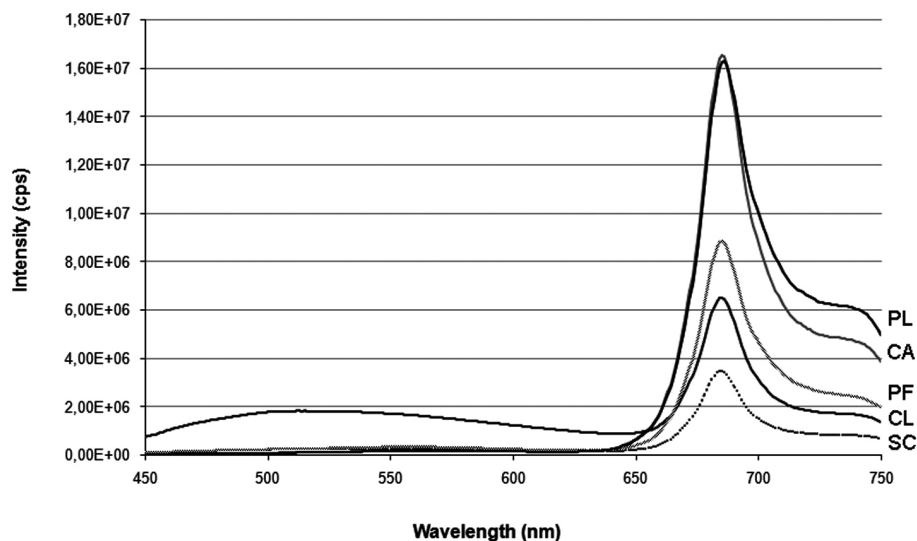


Fig. 3 – Espectros de fluorescencia de clorofila *a* medidos tras 90 días de incubación (longitud de onda de excitación: 430 nm). El espectro de cada litotipo abarca la media de 15 espectros.

De acuerdo con ambos enfoques, las muestras de PL mostraron superficies colonizadas extensivamente, con un crecimiento epilitico significativo, seguidas por el litotipo PF. Por el contrario, SC mostró la menor biomasa. De acuerdo con los datos publicados por Miller *et al.* (2010b), que combinaba la técnica de cuantificación de clorofila *a in vitro* con fluorescencia *in vivo* de clorofila *a* para analizar los cinco litotipos, SC y PF eran los sustratos más colonizados, concluyéndose que en estos dos litotipos se dio crecimiento endolítico, comprobado con microscopía óptica y electrónica de cortes transversales de las muestras (MILLER *et al.*, 2010a), lo que explica la discordancia con los resultados obtenidos con las técnicas de análisis de superficie empleadas en este trabajo.

3.3 – Cuantificación de crecimientos microbianos en la cueva de Altamira

Los resultados alcanzados en la cuantificación de superficies cubiertas por biopelículas microbianas en diferentes puntos de control pueden resumirse en la Fig. 4 y la Tabla 1. Mediante PCA pudo detectarse que las bandas correspondientes a la segunda Componente Principal eran las más adecuadas para representar las manchas amarillas, mientras que las correspondientes a la tercera Componente Principal permitían definir mejor la categoría artificial blancas/grises. Los valores cuantitativos obtenidos apuntan a que, en general, la contaminación microbiana presenta una tendencia hacia un estado estacionario (SAIZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2011),

que debe atribuirse a la estabilización de las condiciones ambientales imperantes en la cueva tras el cierre producido en 2002.

Hay que tener en cuenta, no obstante, que la medición de superficies colonizadas *in situ* está sujeta a numerosos factores de error difícilmente cuantificables (ROGERIO-CANDELER, 2011), por lo que deben matizarse estos resultados.

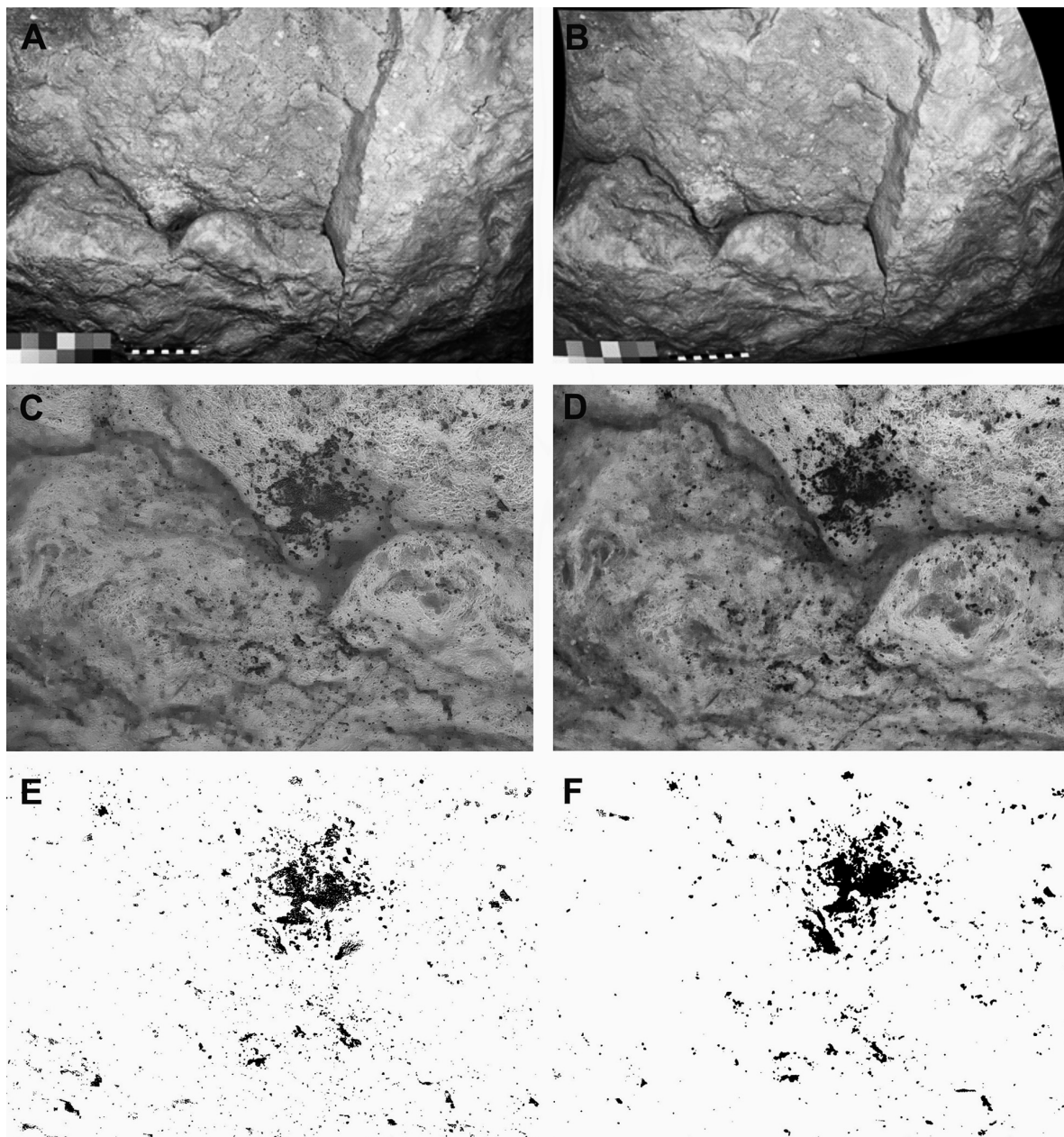


Fig. 4 – Correcciones geométricas en los fotogramas del punto de control 3 de la cueva de Altamira. A) imagen correspondiente a 2007; B) imagen tomada en 2009; C) imagen correspondiente a la tercera Componente Principal mostrando las colonizaciones blancas/grises de 2007; D) imagen correspondiente a la tercera Componente Principal mostrando las colonizaciones blancas/grises de 2009; E) imagen binarizada que muestra las áreas seleccionadas para su cuantificación. Estado correspondiente a 2007; F) imagen binarizada que muestra las áreas seleccionadas para su cuantificación. Estado correspondiente a 2009.

Tabla 1 – Superficie ocupada por las diferentes colonizaciones microbianas en las áreas de muestreo delimitadas en los diferentes fotogramas.

Punto de Control	Fotograma	Tipo colonización	Área ocupada (cm ²)	% área total
1	2007	Amarillas	33.720	2.17
	2009		64.076	4.13
	2007	Blancas/grises	44.900	2.89
	2009		25.570	1.65
3	2007	Amarillas	40.092	1.63
	2009		46.241	1.88
	2007	Blancas/grises	89.443	3.63
	2009		99.483	4.04
5	2007	Blancas/grises	14.065	1.40
	2009		17.200	1.70
6	2007	Blancas/grises	57.277	4.65
	2009		59.947	4.87

4 – CONCLUSIONES

Nuestros resultados muestran la utilidad de los métodos no destructivos basados en el análisis digital de imágenes para monitorizar el desarrollo de colonizaciones microbianas, tanto fototróficas como heterotróficas, sobre superficies pétreas. El experimento llevado a cabo en condiciones de laboratorio y evaluado con otra técnica independiente permite asegurar que los resultados son lo suficientemente fiables para extrapolar la técnica a la monitorización *in situ* de procesos de colonización biológica, en los que las condiciones de medición son bastante más complicadas, sobre todo en sistemas difíciles de referenciar como son las cuevas.

Una de las mayores ventajas del uso de estas técnicas es su no invasividad, que permite la obtención de datos tanto cualitativos como cuantitativos, de interés para la modelización del comportamiento de colonizaciones microbianas, y por tanto para establecer estrategias de conservación de bienes culturales, sin necesidad de toma de muestras. Las técnicas empleadas permiten por otra parte la detección temprana de estas colonizaciones, incluso cuando son difícilmente apreciables a simple vista. En el caso del trabajo en sistemas especialmente frágiles, como las cuevas, el uso de estas técnicas permite que la posible afección causada por la presencia de los investigadores se minimice, ya que el tiempo de permanencia en las mismas se reduce drásticamente.

AGRADECIMIENTOS

AZM agradece a la Fundação para a Ciência e a Tecnologia - Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior su beca postdoctoral (sfrh/bpd/63836/2009). Este estudio ha sido financiado parcialmente por el Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico (CEPGIST) y por el proyecto CONSOLIDER TCP CSD2007-00058. Este trabajo ha sido cofinanciado con fondos FEDER.

REFERENCIAS

- CUEZVA, S.; SÁNCHEZ-MORAL, S.; SAIZ-JIMÉNEZ, C. & CAÑAVÉRAS, J. C. (2009) – Microbial communities and associated mineral fabrics in Altamira cave. *International Journal of Speleology* 38, p. 83-92.
- MAURÍCIO, A.; PACHECO, A.; BRITO, P.; CASTRO, B.; FIGUEIREDO, C. & AIRES-BARROS, L. (2005) – An ionic conductivity-based methodology for monitoring salt systems in monument stones. *Journal of Cultural Heritage* 6, p. 287-293.
- MILLER, A. Z.; LEAL, N.; LAIZ, L.; ROGERIO-CANDELERIA, M. A.; SILVA, R. J. C.; DIONÍSIO, A.; MACEDO, M. F. & SAIZ-JIMÉNEZ, C. (2010a) – Primary bioreceptivity of limestones applied on Mediterranean Basin monuments. In: SMITH, B. J.; GÓMEZ-HERAS, M.; VILES, H. A. & CASSAR, J. (Eds.), *Limestone in the Built Environment: Present Day Challenges for the Preservation of the Past*. London: Geological Society. (Geological Society Special Publications; 331), p. 79-92.
- MILLER, A. Z.; ROGERIO-CANDELERIA, M. A.; LAIZ, L.; WIERZCHOS, J.; ASCASO, C.; SEQUEIRA BRAGA, M. A.; HERNÁNDEZ-MARINÉ, M.; MAURÍCIO, A.; DIONÍSIO, A.; MACEDO, M. F. & SAIZ-JIMÉNEZ, C. (2010b) – Laboratory-induced endolithic growth in calcarenites: biodeteriorating potential assessment. *Microbial Ecology* 60, p. 55-68.
- ROESELERS, G.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. & MUYZER, G. (2008) – Phototrophic biofilms and their potential applications. *Journal of Applied Phycology* 20, p. 227-235.
- ROGERIO-CANDELERIA, M. A. (2010) – El análisis de imagen como herramienta de investigación no invasiva de cuevas con arte rupestre. In: DURÁN J. J. & CARRASCO, F. (Eds.), *Cuevas: Patrimonio, Naturaleza, Cultura y Turismo*. Madrid: ACTE, p. 203-216.
- ROGERIO-CANDELERIA, M. A. (2011) – *Técnicas de análisis digital de imágenes para la documentación integral de la pintura rupestre*. Sevilla: Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla.
- SAIZ-JIMÉNEZ, C.; CUEZVA, S.; JURADO, V.; FERNÁNDEZ-CORTES, A.; PORCA, E; BENAVENTE, D.; CAÑAVÉRAS, J. C. & SÁNCHEZ-MORAL, S. (2011) – Paleolithic art in peril: Policy and science collide at Altamira cave. *Science* 334 (6052), p. 42-43.
- TOMASELLI, L.; LAMENTI, G. & TIANO, P. (2002) – Chlorophyll fluorescence for evaluating biocide treatments against phototrophic biodeteriogens. *Annals of Microbiology* 52, p. 197-206.

ISÓTOPOS ESTABLES EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN PÉTREOS COMO TRAZADORES DE LOS EFECTOS DE LA POLUCIÓN

J. Sanjurjo-Sánchez¹ & C. A. S. Alves^{2,1}

Resumen

La polución tiene un efecto dañino en los materiales de edificios del Patrimonio monumental. Para conocer el origen de las sustancias polucionantes y sus vías de penetración en los edificios son de especial utilidad los trazadores geoquímicos. Entre los principales tipos de compuestos contaminantes que causan daños en los materiales de construcción destacan algunos compuestos gaseosos (como SO₂, NO_x) producidos por actividades antrópicas derivadas de industrias y automoción. El origen y difusión de estos gases puede ser trazado a través del análisis de isótopos estables ligeros, en particular el análisis de isótopos de N y S. En este trabajo se analizan isótopos estables de S y N en materiales edificios históricos de las ciudades de A Coruña (España) y Braga (Portugal), con el objetivo de comparar los valores isotópicos en los diferentes edificios.

Palabras clave: contaminación, deterioro, isótopos, el patrimonio

Resumo

A poluição pode ter um efeito deteriorante nos materiais dos edifícios do património monumental. Os traçadores geoquímicos são de especial utilidade na investigação da origem dos poluentes e das suas vias de penetração nos edifícios. Entre os principais tipos de compostos contaminantes que causam danos nos materiais de construção destacam-se substâncias gasosas (como SO₂, NO_x) produzidas por atividades antropogénicas como a indústria e o tráfego automóvel. A origem e difusão desses gases poderão ser traçadas pela análise de isótopos estáveis como os de azoto e enxofre. Neste trabalho são apresentados resultados de isótopos estáveis de S e N em materiais de edifícios das cidades de A Corunha (Espanha) e Braga (Portugal), tendo em vista a comparação dos valores isotópicos em diferentes edifícios.

Palavras-chave: poluição, deterioração, isotopos, património

1 – INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica causa diversos efectos visibles en materiales pétreos y ambientes urbanos polucionados, especialmente en el patrimonio histórico.

Los agentes polucionantes considerados como mas dañinos son los gases de azufre, nitrógeno y carbono. Además, existen de varias fuentes de estos polucionantes que pueden actuar simultáneamente en las cons-

¹Instituto Universitario de Geología "Isidro Parga Pondal", Universidade da Coruña, Campus de Elviña, 15071 A Coruña (España).
jsanjurjo@udc.es

²Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos, Campus de Gualtar, Escola de Ciências, Universidade do Minho, 4710-057 Braga, Portugal. Financiación de la Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Portugal) con fondos FEDER (European Union) y de la República de Portugal (Proyecto Estratégico PEst-OE/CTE/UI0697/2011). casaix@det.uminho.pt

trucciones. Los isótopos estables son una de las herramientas geoquímicas que pueden ayudar en esta investigación (ver revisión en SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011).

2 - TRAZADORES DE LA POLUCIÓN ATMOSFÉRICA

El trazado de los efectos de la polución atmosférica en los materiales puede observarse analizando la composición química del aire, del agua de precipitación y de los materiales afectados. Sin embargo, este tipo de análisis no suele ser concluyente debido a la existencias de otras vías de penetración de polucionantes y a la compleja interacción entre compuestos. Uno de los métodos de trazado de reacciones químicas más resolutivo, son los isótopos estables ligeros en que la medida del fraccionamiento se realiza midiendo las abundancias relativas de isótopos en una especie química. Los isótopos de N y S tienen particular aplicación para el trazado de los efectos de gases de N y S. Existen dos isótopos estables del N (^{14}N and ^{15}N). Dada su proporción constante en aire, el estándar utilizado para $\delta^{15}\text{N}$ es el aire ($\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$). Los gases de nitrógeno (principalmente NO_x u óxidos de nitrógeno) se encuentran en concentraciones importantes en atmósferas contaminadas de ambientes urbanos ya que son emitidas por la combustión de motores diesel. Diversos valores de $\delta^{15}\text{N}$ de diferentes compuestos se especifican en la Fig. 2. Los óxidos de nitrógeno pueden reaccionar con algunos materiales de construcción formando sales y pueden potenciar la formación de costras de yeso (ver revisión en SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011). El S tiene cuatro isótopos estables (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S y ^{36}S) y su fraccionamiento isotópico en sulfatos y sulfitos está controlado por la cinética de reacción de intercambio del agua y H₂S, aunque puede estar influida por otras especies químicas menos abundantes. Las emisiones de compuestos ricos en S son abundantes en ambientes urbanos debido a la quema de combustibles fósiles en procesos industriales y automóviles (principalmente de SO_2). Estos gases son los principales responsables de la formación de costras de yeso en edificios de ambientes urbanos y de sales que dañan diversos materiales de construcción pétreos (ver revisión en SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011). Algunos de los valores medidos de $\delta^{34}\text{S}$ son especificados en la Fig. 2.

3 - OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es analizar el fraccionamiento de isótopos estables de S y N para su uso como trazadores de la polución en materiales del patrimonio. Se ha realizado un muestreo y análisis isotópico de N y S en muestras de morteros de cal y arena en edificios históricos, costras negras, sales y depósitos de polvo en A Coruña (España) y Braga (Portugal). El objetivo es comparar el fraccionamiento existente en los diferentes tipos de muestras y en áreas afectadas por diferente tipos de polución, principalmente por emisiones de automóviles o industrial, para comparar el efecto de la polución en los valores isotópicos medidos en morteros.

4 - MÉTODOS

Las muestras fueron machacadas y tamizadas para separar ligante de agregante en los morteros. Todas las muestras fueron analizadas en un Espectrómetro de masas de relaciones isotópicas MAT 253 Thermo Finnigan en los Servicios Centrales de Investigación de la Universidad de A Coruña, para la medida de isótopos de N. Las medidas de isótopos de S se realizaron un Espectrómetro de Masas de fuente gaseosa en flujo continuo, modelo ISOPRIME (Micromass) en el Servicio General de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca (España).

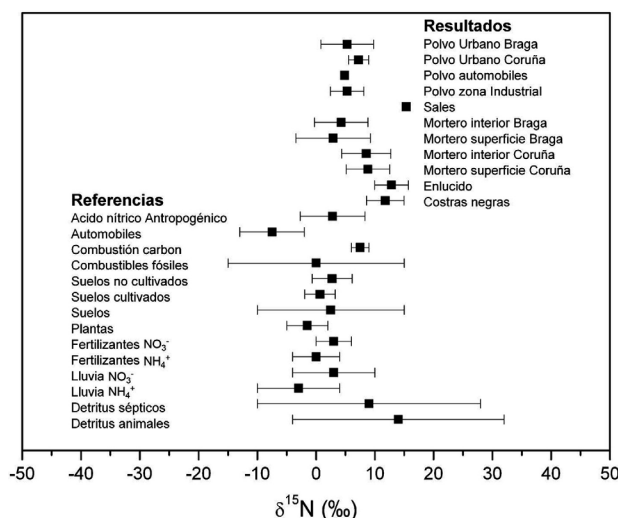


Fig. 1 – Comparación de ^{15}N de los diferentes tipos de muestras frente a valores de referencia. Fuentes (KENDALL, 1998; referencias en SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011).

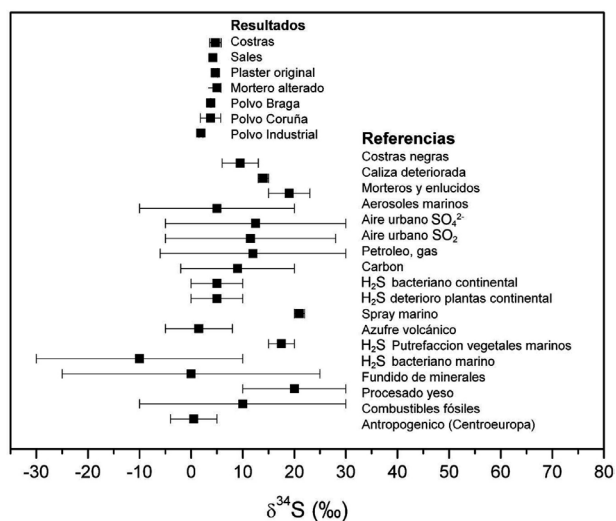


Fig. 2 – Comparación de ^{34}S de los diferentes tipos de muestras estudiadas frente a valores de referencia. Fuentes (NEWMAN *et al.*, 1991; VALLET *et al.*, 2006).

5 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los $\delta^{15}\text{N}$ medidos muestran una importante variabilidad probablemente debido a la gran inestabilidad y volatilidad de los nitratos. Los resultados son difíciles de encuadrar con valores de referencia dada la elevada coincidencia con diversas fuentes antropogénicas y naturales de N (KENDALL, 1998). El $\delta^{15}\text{N}$ obtenido en la eflorescencia es muy elevado y podría indicar alguna contribución animal (por comparación con las referencias).

Los $\delta^{34}\text{S}$ medidos se solapan con una cantidad importante de valores medidos y relacionados con diversas fuentes de sulfatos, antrópicas y/o naturales, lo que dificulta su interpretación (NEWMAN *et al.*, 1991; VALLET *et al.*, 2006; SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011). La posición de los valores medidos en costras negras y en la eflorescencia en relación a las muestras de polvo industrial, polvo urbano y morteros originales (no alterados) sugieren una importante influencia atmosférica del tráfico de automóviles y los morteros en la formación de costras negras (en términos de fuentes de S), resultado que converge con las observaciones de campo relativas a los patrones de distribución de las costras negras en edificios (NEWMAN *et al.*, 1991; VALLET *et al.*, 2006; SANJURJO-SÁNCHEZ & ALVES, 2011). En cualquier caso, los resultados de este trabajo parecen indicar un descenso en el $\delta^{15}\text{N}$ y el $\delta^{34}\text{S}$ a medida que las muestras presentan un mayor deterioro por la polución, como puede deducirse a partir de la Fig. 3, en la que se puede ver que los valores de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{34}\text{S}$ más elevados son los de enlucidos y morteros menos alterados mientras que los más bajos se observan en las costras de polvo.

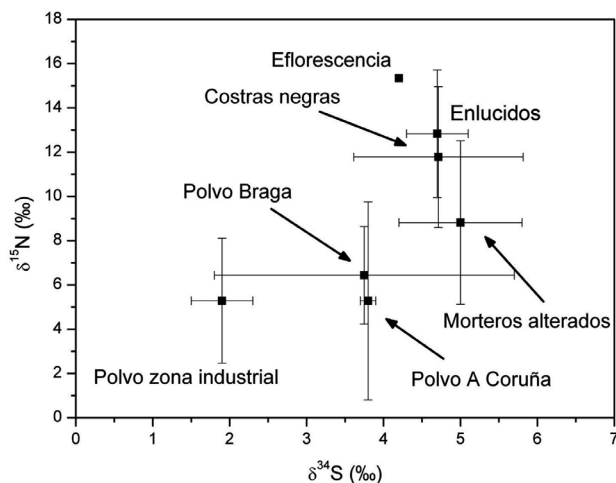


Fig. 3 – Comparación de valores medidos de ^{34}S frente a ^{15}N para las muestras estudiadas.

7 – CONCLUSIONES

La contaminación atmosférica causa el deterioro de materiales pétreos del patrimonio histórico, produciendo alteraciones de minerales y de la composición geoquímica de estos materiales. La medida del $\delta^{34}\text{S}$ en sulfatos originados por estas alteraciones parece ser bastante resolutive como trazadora. El $\delta^{15}\text{N}$ de nitratos muestra ser bastante variable y solo los valores obtenidos en una eflorescencia parecen indicar una fuente de polución clara. La combinación de ambos isótopos indican una aparente disminución en el $\delta^{15}\text{N}$ y el $\delta^{34}\text{S}$ al incrementarse el deterioro por polución atmosférica.

AGRADECIMIENTOS

Ação Integrada E-141/10 (Fundação das Universidades Portuguesas y Acción Integrada PT2009-0077 (Ministerio de Ciencia e Innovación, España).

REFERENCIAS

- KENDALL C. (1998) – Tracing nitrogen sources and cycling catchments. In: KENDALL, C. & MCDONNELL, J. J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam: Elsevier: Amsterdam, p. 519-610.
- NEWMAN, L.; KROUSE, H. R. & GRINENKO, V. A. (1991) – Sulphur isotope variations in the atmosphere. In: KROUSE, H. R. & GRINENKO, V. A. (Eds.), *Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment*. Chichester, UK: John Wiley and Sons, p. 133-175.
- SANJURJO-SÁNCHEZ, J. & ALVES, C. (2011) – Decay effects of pollutants on materials applied in the built environment. In: LICHTFOUSE, E.; SCHWARZBAUER, J. & ROBERT, D. (Eds.), *Environmental Chemistry for a Sustainable World 2: Remediation of Air and Water Pollution*. Berlin: Springer, p. 47-121.
- VALLET, J. M.; GOSSELIN, C.; BROMBLET, P.; ROLLAND, O.; VERGE'S-BELMIN, V. & KLOPPMANN, W. (2006) – Origin of salts in stone monument degradation using sulphur and oxygen isotopes: first results of the Bourges cathedral (France). *Journal of Geochemistry Exploration* 88, p. 358–362.

ESTABLECIMIENTO DE LAS TEMPERATURAS MÁXIMAS ALCANZADAS EN EL INCENDIO DE EDIFICIOS HISTÓRICOS POR TERMOLUMINISCENCIA

J. Sanjurjo-Sánchez¹ & M. Gómez-Heras^{2,3}

Resumen

El fuego con frecuencia forma parte de la historia del deterioro de materiales pétreos en edificios. Es uno de los agentes de meteorización más catastróficos para los materiales pétreos, pero además puede ser el resultado de eventos históricos relevantes, como guerras. Conocer la máxima temperatura alcanzada por materiales pétreos durante un incendio es importante para comprender el daño posterior. En este trabajo se ha realizado un estudio en laboratorio para evaluar la máxima temperatura alcanzada en la superficie de materiales pétreos, debido a incendios en el pasado. Se ha medido la sensibilidad del cuarzo a diferentes temperaturas por medio de termoluminiscencia (TL). La curva de TL del cuarzo muestra tres picos principales a 110, 200-210 y 250-400 °C, cuya sensibilidad puede incrementarse si durante un fuego se alcanzan determinadas temperaturas. Midiendo los cambios de sensibilidad de esos picos, pueden calcularse las máximas temperaturas alcanzadas. Para los testes se ha seleccionado la arenisca de “Un castillo” (Zaragoza, España), usada de forma continuada desde tiempos Romanos en el área de Zaragoza. Se han tomado probetas cúbicas de 5 cm de lado y se han calentado a temperaturas desde 200 °C hasta 700 °C.

Palabras clave: Arenisca, fuego, deterioro, termoluminiscencia

Resumo

O fogo frequentemente faz parte da história da deterioração dos materiais pétreos em edifícios. É um dos agentes mais catastróficos para os materiais pétreos, mas também pode ser o resultado de eventos históricos significativos como as guerras. Conhecer a temperatura máxima atingida pelos materiais durante um incêndio é importante para compreender o dano subsequente. Neste documento é apresentado um estudo de laboratório para avaliar a temperatura máxima atingida na superfície de materiais pétreos, devido ao fogo no passado. A sensibilidade do quartzo nesses materiais foi medida a diferentes temperaturas por termoluminescência (TL). A curva de TL do quartzo amostra três picos principais a 110, 200-210 e 250-400 °C, e a sua sensibilidade pode ser aumentada durante um incêndio até atingir uma certa temperatura. A medição das mudanças na sensibilidade destes picos pode permitir a estimação da temperatura máxima atingida. Para os testes foi selecionado o arenito de “Un castillo” (Zaragoza, Espanha), usado desde os tempos romanos na área de Saragoça. Espécimes cúbicos de 5 cm de lado foram aquecidas a temperaturas de 200 °C a 700 °C.

Palavras-chave: Arenisca, fogo, deterioro, termoluminescência

¹Instituto Universitario de Geología “Isidro Parga Pondal”, Universidad de A Coruña, Campus de Elviña, 15071 A Coruña (España).
jsanjurjo@udc.es

²Departamento de Petrología y Geoquímica - Universidad Complutense de Madrid, C/ Jose Antonio Novais 2, 28040 Madrid (España).
mgh@geo.ucm.es

³Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM), C/ Jose Antonio Novais 2, 28040 Madrid (España). mgh@geo.ucm.es

1 - INTRODUCCIÓN

El fuego con frecuencia forma parte de la historia del deterioro de materiales pétreos en edificios del patrimonio histórico. El fuego no es un simple agente de meteorización catastrófica, sino que puede ser el resultado de eventos históricos relevantes, como guerras. Los efectos del fuego son responsables de toda una serie de procesos de aceleración del deterioro de diferentes tipos de roca, ya que altera algunos de los minerales y propiedades de las mismas (GÓMEZ-HERAS *et al.*, 2006). La datación de incendios y el conocimiento de la máxima temperatura alcanzada por materiales pétreos durante los mismos es importante para comprender el nivel de daño causado en el pasado, y que afecta a los materiales desde el momento en que se produjo. Conociendo la temperatura alcanzada por un fuego histórico podemos conocer datos importantes: (1) información arqueológica y paleoforense, o (2) comprender su impacto en los procesos de deterioro históricos subsiguientes. En este trabajo se presentan los resultados preliminares de un experimento de validación de la termoluminiscencia (TL) para determinar la temperatura máxima alcanzada en incendios.

2 - TERMOLUMINISCENCIA

La termoluminiscencia (TL) es una de las técnicas de datación más extendidas en arqueología y patrimonio (AITKEN, 1985). La curva de emisión de TL del cuarzo en la banda azul (470 ± 30 nm) muestra tres picos principales: uno a 110 °C, otro a 200-210 °C y otro a 250-400 °C. La intensidad de estos picos pueden medirse tras irradiar una muestra de cuarzo con radiaciones ionizantes (frecuentemente radiación beta). Esta intensidad puede incrementarse si el cuarzo es sometido previamente a un calentamiento que alcanza ciertas temperaturas. En los años 70-80 se realizaron diferentes estudios acerca del efecto de la temperatura en estos picos (ZIMMERMAN, 1971; FLEMING, 1973; SUNTA & DAVID, 1982; WATSON & AITKEN, 1985). Algunos tests recientes, en cuarzo sintético y extraído de cerámicas arqueológicas, han mostrado resultados que indican la posibilidad de calcular la máxima temperatura alcanzada por el cuarzo durante un proceso de calentamiento relativamente rápido (BAILIFF & PETROV, 1999; CHARITIDIS *et al.*, 2000; POLYMERIS *et al.*, 2007).

3 - MÉTODOS

En este trabajo se han realizado una serie de testes para observar la sensibilidad de la TL a los incrementos de temperatura a los que se somete una roca. Los testes fueron realizados con muestras de una roca de cantera conocida como arenisca de "Un castillo". Esta consiste en una arenisca calcárea muy utilizada en diversos edificios históricos de la Comunidad Autónoma de Aragón (España).

Se prepararon probetas cúbicas de arenisca de 5 cm de lado y se calentaron temperaturas de entre 200 y 700 °C durante 8 horas (calentamiento de 6 °C/min con enfriamiento a temperatura ambiente). Posteriormente, las probetas se machacaron levemente para desagregar los minerales y se tamizaron seleccionando la fracción de 90-180 μ m. Los granos tamizados fueron tratados con HCl para eliminar los carbonatos y HF para eliminar feldespatos, intercalados tamizado y paso por mortero (FERNÁNDEZ MOSQUERA & SANJURJO SÁNCHEZ, 2008), hasta obtener una submuestra de cuarzo muy puro. La pureza se comprobó siguiendo el criterio propuesto por Mauz y Lang (2004). Para los granos de cada probeta se prepararon varias alícuotas que se irradiaron con dosis beta de entre 6 y 192 Gy. Después se midió la TL de todas ellas. Las medidas de TL fueron realizadas en un lector automatizado Riso DA-15 dotado de una fuente beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ calibrada de 0.13 ± 0.003 Gy/s, y un fotomultiplicador EMI 9635 QA. Las medidas fueron realizadas hasta 500 °C. utilizando un filtro Hoya U-340 de 7 mm.

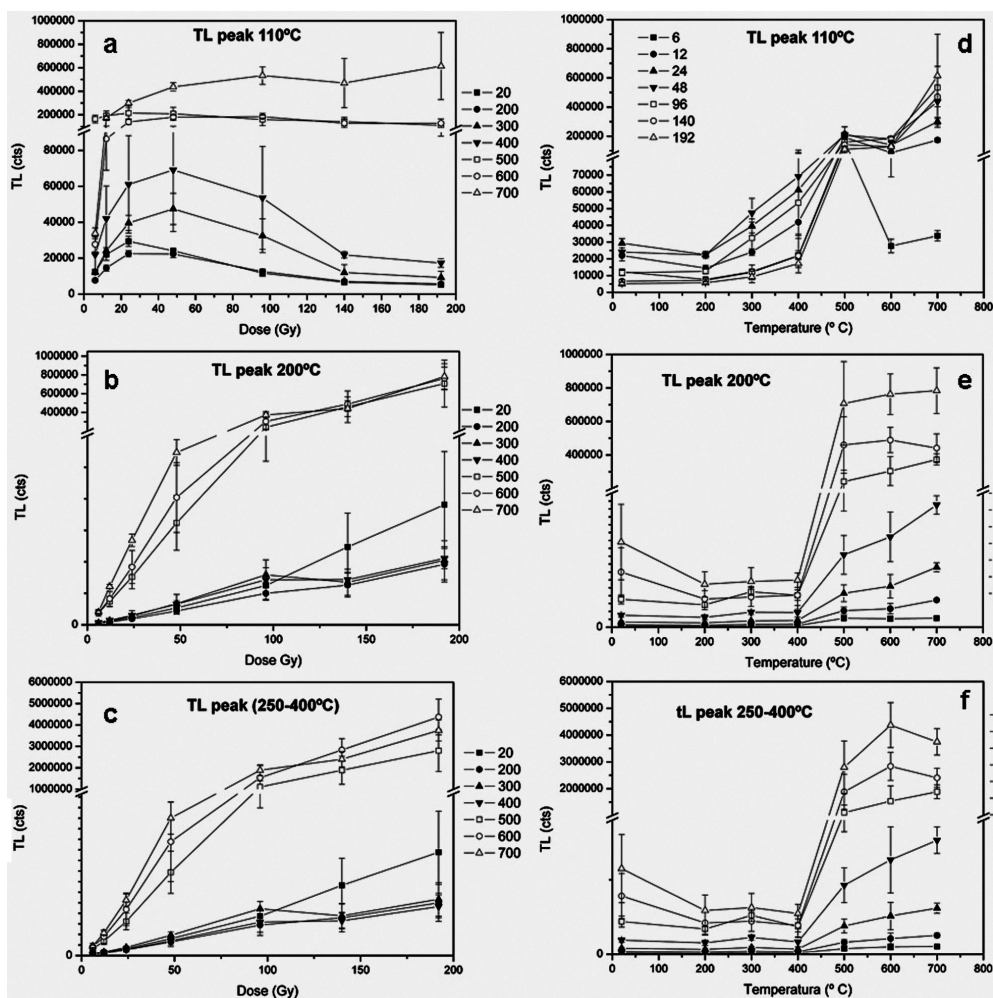


Fig. 1 – Curvas de crecimiento irradiación-TL integrando cada uno de los picos del cuarzo para las probetas calentadas a diferentes temperaturas: (a) pico 110 °C, (b) pico 200-210 °C, (c) pico 250-400 °C. Curvas de TL medida en cada pico del cuarzo para las probetas calentadas a diferentes temperaturas: (d) pico 110 °C, (e) pico 200-210 °C, (f) pico 250-400 °C.

4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La señal obtenida para cada pico de la TL se ha integrado y se han construido curvas representando temperatura de calentamiento de las probetas frente a la TL (Fig. 1a, b y c), según la propuesta de Charitidis *et al.* (2000). Las curvas permiten observar una activación de la TL en muestras calentadas a partir de 400 °C en todos los picos, salvo para el pico 110 °C en la que se observa la activación a partir de 300 °C. También se ha representado TL integrada frente a dosis administrada para cada probeta (Fig. 1d, e, f). A partir de una dosis de 24 Gy los picos de 200-210 °C y 250-400 °C muestran un incremento de la sensibilidad con la temperatura de calentamiento, mientras el pico 110 °C muestra máxima activación a dosis menores, sobre todo en las muestras calentadas por debajo 500 °C. Los resultados muestran que la TL es una técnica con potencial para estimar la temperatura máxima alcanzada durante fuegos históricos en edificios. Las irradiación con dosis entre 24 y 96 Gy parece ser las más adecuadas para la medida de la TL con el objetivo de calcular la temperatura máxima alcanzada a través de la construcción de curvas patrón. El comportamiento del pico 110 °C del cuarzo permite

medir temperaturas de calentamiento construyendo una curva entre 200-400 °C. El comportamiento de los picos 200-210 y 250-400 °C permiten construir curvas para el intervalo 400-700 °C a las mismas dosis. La interpolación de la TL medida a esos picos después de irradiar las muestras de cuarzo con las dosis sugeridas podrían proporcionar la temperatura de calentamiento de areniscas expuestas a fuegos históricos cuya temperatura máxima alcanzada es desconocida.

5 – CONCLUSIONES

El experimento realizado con TL indica que esta es una técnica con un gran potencial para estimar la temperatura máxima alcanzada durante fuegos históricos en la superficie de materiales pétreos de edificios históricos, al menos en materiales que contienen cantidades significativas de cuarzo. Es necesario extraer cuarzo de los materiales, y utilizar dosis de irradiación adecuadas. La sensibilidad del pico 110 °C parece permitir la reconstrucción de las temperaturas de calentamiento a bajas temperaturas (entre 200 y 400 °C) administrando dosis bajas. Los otros picos pueden permitir reconstruir las temperaturas para temperaturas mayores de 400 °C. Sin embargo, es necesario profundizar en este estudio, para obtener resultados relativamente precisos.

REFERENCIAS

- AITKEN, M. J. (1985) – *Thermoluminescence dating*. London: Academic Press, 267 p.
- BAILIFF, I. K. & PETROV, S. A. (1999) – The use of the 210 °C TL peak in quartz for retrospective dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry* 84, p. 551-554.
- CHARITIDIS, C.; KITIS, G.; FURETTA, C. & CHARALAMBOUS, S. (2000) – Superlinearity of synthetic quartz: Dependence on the firing temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 168, p. 404-410.
- CHEN, R.; YANG, X. H. & MCKEEVER, S. W. S. (1988) – The strongly supralinear dose dependence of thermoluminescence in synthetic quartz. *Journal of Physics D: Applied Physics* 21, p. 1452-1457.
- FERNÁNDEZ-MOSQUERA, D. & SANJURJO-SÁNCHEZ, J. (2008) – A simple method to separate quartz and feldspar and its application to TL/OSL methods. *Geochronometria* 30, p. 41-47.
- FLEMING, S. J. (1973) – The pre-dose technique: a new thermoluminescent dating method. *Archaeometry* 15, p. 13-30.
- GÓMEZ-HERAS, M.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M.; VARAS, M. J.; FORT, R.; MORCILLO, M. & MOLPECERES, C. (2006) – Fire damage of heritage building stones: methodological considerations on current research. In: MILEVA, G. & HRISTOVA, M. (Eds.), *Built Heritage: Fire Loss to Historic Buildings*. Varna: SKALA, p. 132-141.
- MAUZ, B. & LANG, A. (2004) – Removal of the feldspar-derived luminescence component from polymineral fine silt samples for optical dating applications: evaluation of chemical treatment protocols and quality control procedures. *Ancient TL* 22 (1), p. 1-8.
- POLYMERIS, G. S.; SAKALIS, A.; PAPADOPOULOU, D.; DALLAS, G.; KITIS, G. & TSIRLIGANIS, N. C. (2007) – Firing temperature of pottery using TL and OSL techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 580, p. 747-750.
- SUNTA C. M. & DAVID, M. (1982) – Firing temperature of pottery from pre-dose sensitization of TL. *PACT* 6, p. 460-467.
- WATSON, I. A. & AITKEN, M. J. (1985) – Firing temperature analysis using the 110 °C peak of quartz. *Nuclear tracks* 10, p. 517-520.
- ZIMMERMAN J. (1971) – The radiation induced increase of the 110 °C TL sensitivity of fired quartz. *Journal of Physics C: Solid state physics* 4, p. 3265-3276.

VI
TÉCNICAS ANALÍTICAS
E
METODOLÓGICAS

CONSTRUÇÃO DE UMA BASE DE DADOS DE DATAÇÕES DE SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS DA PENÍNSULA IBÉRICA: CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DE SEQUÊNCIAS CRONOLÓGICAS

Guilherme Cardoso¹, Luiz Oosterbeek², & M. Isabel Dias¹

Resumo

A construção de uma base de dados, que permita compilar, organizar e disponibilizar à comunidade científica as datações absolutas publicadas, é uma ferramenta importante na investigação arqueológica. Especificamente desenhada e concebida para esse efeito, a base de dados das Datações Absolutas para a Península Ibérica (DAPI), inclui os resultados recolhidos dos diferentes métodos de datação disponíveis dos sítios arqueológicos da Península Ibérica.

Esta base de dados foi desenhada em *Access*, um programa divulgado a nível mundial e com uma interface simples, permitindo ainda a sua exportação para *Excel*, simplificando a visualização dos dados.

A sua interface consente ao utilizador visualizar os dados já inseridos, por sítio arqueológico ou pela impressão da lista de datações existentes; admite visualizar, no *Google Earth*, a localização geográfica do sítio; possibilita a inserção de novos dados, ou mesmo, alterar os anteriores, se observar-se algum dado incorrecto.

Palavras-chave: Base de Dados, Datação Absoluta, Arqueologia.

Abstract

The construction of a database which allows compiling, organizing and making available to the scientific community, the absolute dates published, is an important tool in archaeological research. Specifically designed and engineered for this purpose, the database for the Absolute Dates of the Iberian Peninsula (DAPI), includes the results collected from different dating methods available to the archaeological sites of the Iberian Peninsula.

This database was designed in *Access*, a program released worldwide and with a simple interface, while still allowing exporting to *Excel*, simplifying the visualization of data.

Its interface allows the user to view the data already entered by archaeological site or by printing the list of existing dates; view in *Google Earth*, the geographic location of the site; enables the insertion of new data or even change any erroneous data.

Keywords: Database, Absolute Dates, Archaeology.

1 - INTRODUÇÃO

A construção de bases de dados tem-se mostrado de grande utilidade para a comunidade científica, particularmente as disponibilizadas on-line. Sem dúvida, cada vez mais, a divulgação e partilha de resultados analíticos, tipológicos, entre outros, é um recurso fundamental aos investigadores de várias áreas do saber (BAPTISTA, 2008). No âmbito da dissertação de mestrado por mim apresentada à UTAD em 2009, intitulada *Cronolo-*

¹Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, EN 10, 2686-953 Sacavém, Portugal.
gcardoso@itn.pt; isadias@itn.pt

²Instituto Politécnico de Tomar, Av. Dr. Cândido Madureira 13, 2300 Tomar, Portugal. loost@ipt.pt

gias Absolutas para a Península Ibérica: Sítios Pré-Históricos do Alto Ribatejo, Portugal, um dos objectivos foi o desenhar uma base de dados com datações absolutas disponíveis para a Península Ibérica, efectuando a colectânea, e compilação das mesmas, bem como o desenho da estrutura da referida base de dados. Neste trabalho apresenta-se, assim, a proposta da estrutura de uma base de dados de datações de sítios arqueológicos da Península Ibérica, bem como alguns resultados cronológicos mais relevantes obtidos para a Pré-história recente, mostrando a necessidade e importância da existência deste tipo de base de dados na contribuição para o estudo de sequências cronológicas, que se pretende venha a ser disponibilizada à comunidade científica com actualizações periódicas. Deste modo, realça-se a importância da sua disponibilização, particularmente à comunidade arqueológica, já que constituirá um ponto de partida, para a compreensão mais abrangente dos fenómenos relacionados com a evolução do Homem, desde a Pré-História até aos nossos dias a nível Ibérico (CARDOSO, 2009).

2 – ESTRUTURA DA BASE DE DADOS

A Base de Dados foi desenhada no software *Microsoft Access 2007*, que detém uma divulgação mundial, com o objectivo de facilitar o acesso a qualquer utilizador à consulta de dados cronológicos. A base de dados denomina-se “Datações Absolutas na Península Ibérica” (DAPI), e pretende-se que venha a estar disponibilizada num futuro próximo.

Os dados estão armazenados em duas tabelas. A tabela “Sítio Arqueológico” contempla a informação geral de cada sítio, a localização geográfica e administrativa e observações que possam ser relevantes. A outra tabela, “Datações Absolutas”, reporta a listagem dos resultados relativos a cada datação. As informações estão combinadas e disponibilizadas por meio de uma interface, que está desenhada de uma maneira que admitirá, futuramente, a adição de novas tabelas, ou mesmo interligar com outras bases de dados já existentes, ou criadas para esse efeito. Ao aceder-se à base de dados DAPI, é apresentado ao utilizador uma interface inicial que o encaminhará para a visualização dos Sítios Arqueológicos existentes (dados já inseridos); ou imprimir os dados já existentes (listagem, ou por sítio) (Fig. 1) (CARDOSO, 2009).

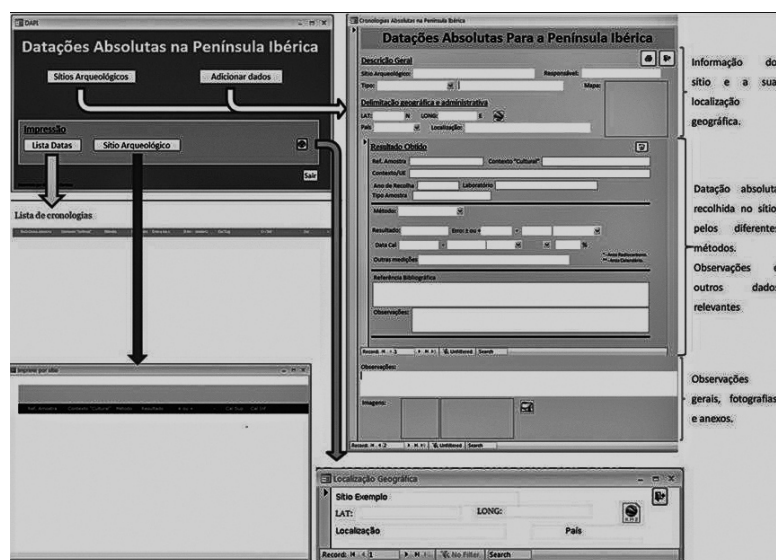


Fig. 1 – Vista dos diferentes formulários e ligações internas.

23 – DADOS CRONOLÓGICOS JÁ DISPONÍVEIS NA DAPI

A base de dados encontra-se actualizada a Setembro de 2012, referenciando um total de 1020 sítios arqueológicos, 430 em Portugal e 607 em Espanha. A compilação destes dados foi feita através de uma recolha exaustiva da bibliografia existente, pelo que para o caso nacional inclui apenas os dados publicados, para Espanha, para além destes inclui os disponibilizados on line pela já existente base de dados da Universidade de Barcelona para aquela região (*La base de dades radiocarbòniques de Catalunya*). Actualmente, 35% dos dados cronológicos de cada sítio arqueológico estão respectivamente referenciados geograficamente no *Google Earth* (Fig. 2). A esse conjunto de sítios, correspondem 4374 datações absolutas, obtidas pelos diferentes métodos: radiocarbono (diferenciado por ^{14}C e AMS), serie-U, paleomagnetismo e luminescência (diferenciado por OSL e TL).

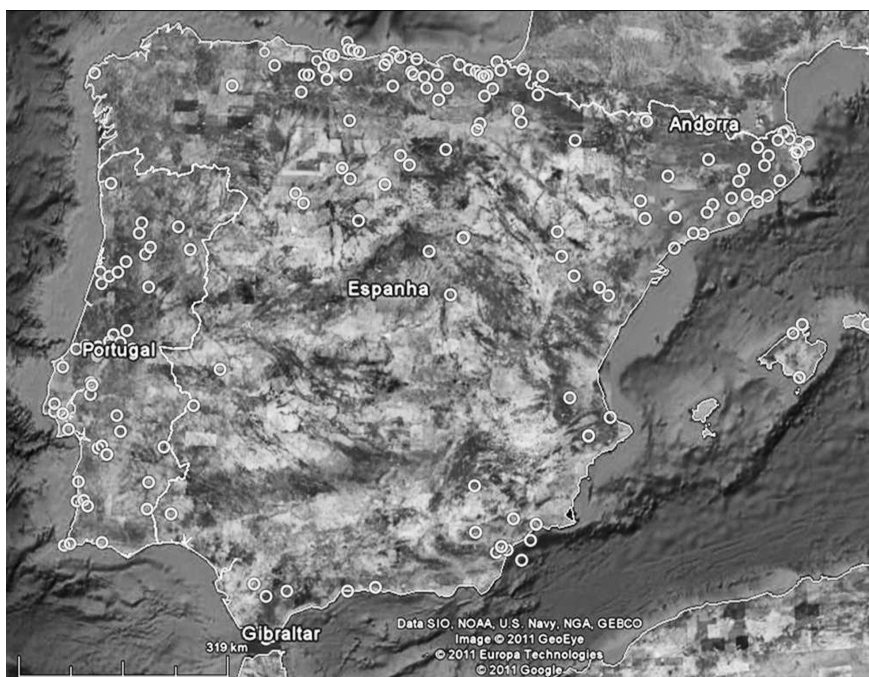


Fig. 2 – Mapa da península Ibérica, com a localização geográfica de parte dos sítios arqueológicos inventariados.

Deste modo, existe já uma base de dados (ainda por disponibilizar na internet) com a inventariação das datações existentes pelos vários métodos, por sítio arqueológico e por região.

4 – EXEMPLO DO TIPO DE CONTRIBUIÇÃO DA DAPI PARA O ESTUDO DE SEQUÊNCIAS CRONOLÓGICAS

Apresenta-se como exemplo de dados que se podem obter da DAPI, a compilação retirada por intervalos temporais para a Pré-história recente, considerando as culturas tecnológicas associadas, e algumas ilações que daí se conseguem retirar.

Como critério para a compilação a realizar considerou-se o conhecimento existente das alterações climáticas já documentadas (FULLOLA & NADAL, 2001; EIROA, 2006) decorridas por volta do décimo milénio a.C., em que se assistiu a uma mudança lenta e progressiva (Holocénico); o gelo polar retirou-se para a sua

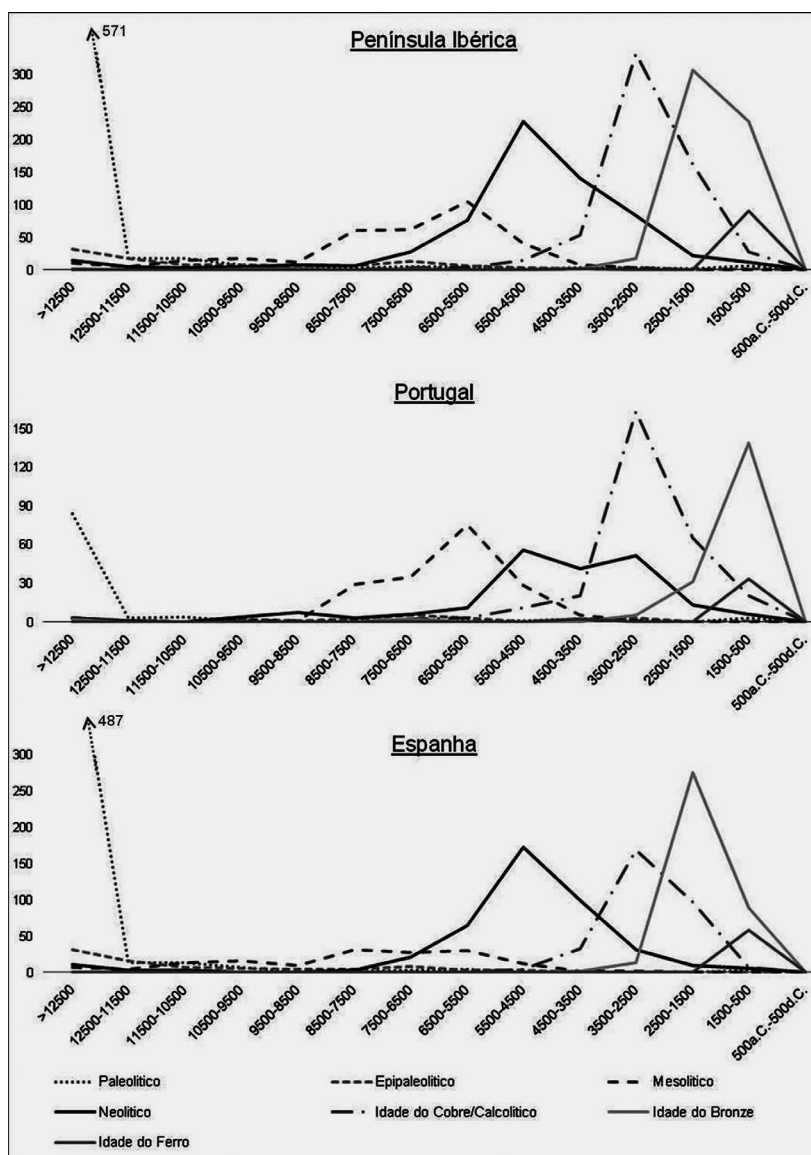


Fig. 3 – Culturas tecnológicas existentes na Península Ibérica (a), e separadamente em Portugal (b) e Espanha (c), para o intervalo temporal entre 12500 a.C. e 500 d.C.

posição actual, houve um aumento do nível do mar e um aquecimento geral da terra. Apesar destas mudanças, observaram-se alternâncias entre climas frios e quentes, correspondentes à última fase da glaciação Würm. Este período tardoglacial está dividido em cinco partes: Dryas antigo (período de frio em 13000 a.C.), Bölling (temperado, entre 13300-12500 a.C.) Dryas médio (frio, 12500-12000 a.C.), Alleröd (período temperado de 12000-11800 a.C.), e Dryas recente, o último momento frio mais rigoroso (11300 a 10800 a.C.), depois do qual começa, definitivamente, o Holocénico. Seguindo esta evolução, construiu-se uma linha temporal (Fig. 3), onde se apresentam as diferentes datações compiladas segundo as culturas associadas (de acordo com os autores) para a pré-história mais recente da Península Ibérica e também separadamente para Portugal e Espanha. A frequência da sua ocorrência está apresentada em intervalos de 1000 anos, optando-se por utilizar o período de 12500 a.C. (Dryas médio), como o “ponto zero” dos gráficos e o ponto médio do intervalo de calibração de cada datação absoluta, apresentada nas publicações.

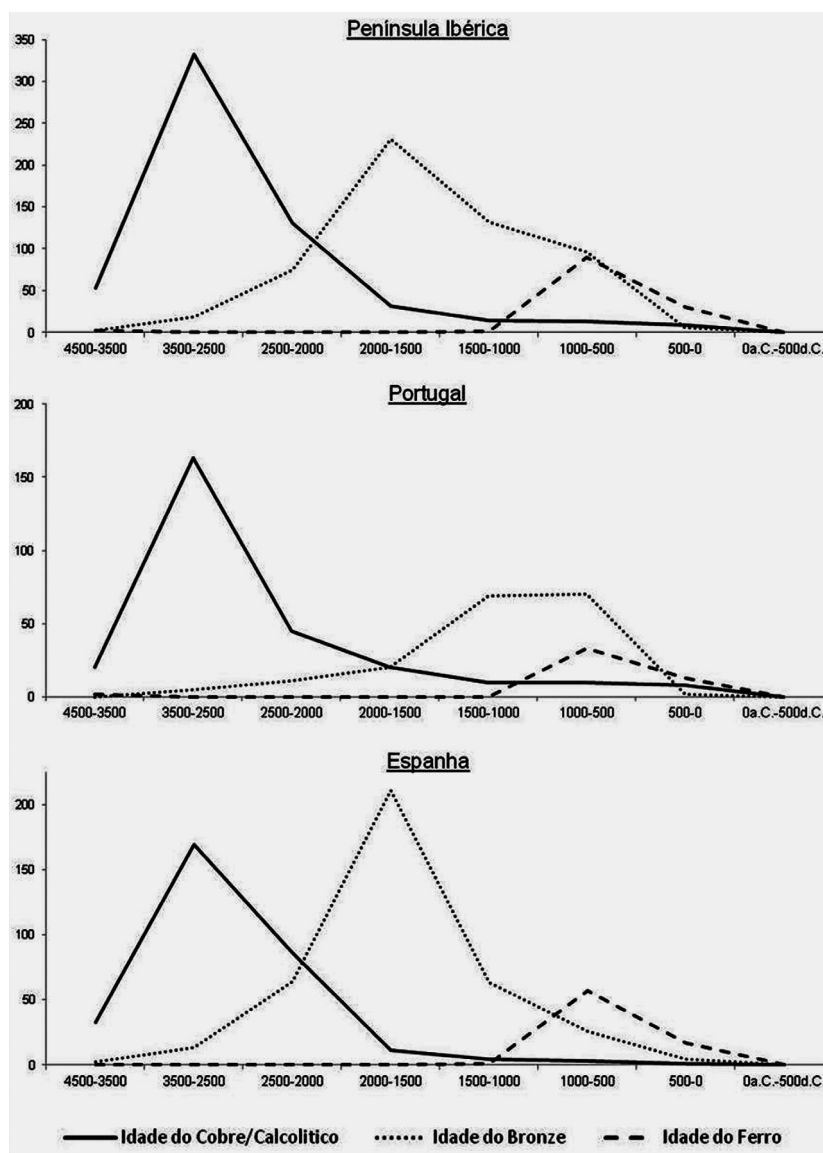


Fig. 4 – Culturas tecnológicas existentes na Península Ibérica (a), e separadamente em Portugal (b) e Espanha (c), para o intervalo temporal entre 500 d.C. e 4500 a.C.

Consegue-se, deste modo, com os dados obtidos da DAPI, construir gráficos, que podem mostrar por exemplo agrupamentos de datações absolutas na Península Ibérica, para as diferentes culturas tecnológicas. Pode também ainda efectuar-se outro tipo de observação, nomeadamente na transição para o Neolítico, pois para Espanha (Fig. 3 c) o maior número de dados compilados para esta cronologia centra-se nos 5500 a.C., e para Portugal (Fig. 3 b) os dados disponíveis apontam para a existência de um comportamento bimodal da linha temporal, que diversos autores atribuem à provável “coexistência” de culturas (SILVA & SOARES, 2007).

A base de dados permite obviamente compilar dados com outros intervalos de classe, facilitando, por exemplo uma melhor leitura para os períodos da Pré-história mais recente (Calcolítico, Bronze e Ferro) que são apresentados na Fig. 4 em intervalos de 500 anos, entre o período de 2500 a.C. a 500 d.C. Esta abordagem, facilitou a separação destas 3 culturas: Calcolítico no terceiro milénio, Bronze no segundo milénio e Ferro

no primeiro milénio. Novamente, podem observar-se diferenças para os períodos cronológicos em Portugal e Espanha, a que também poderá não ser alheio o facto de também o número de datações existente variar.

Por último, é de mencionar que estas observações foram efectuadas sem ter em conta a região, mas sim o país, sendo que com a comparação das diferentes regiões, poderá fornecer novos dados aqui não referidos, e que poderão ser particularmente importantes para as regiões fronteiriças, contribuindo para uma melhor compreensão dos fenómenos culturais aí existentes.

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta base de dados permitiu reunir um elevado conjunto de datações e informações complementares de sítios arqueológicos da Península Ibérica, de uma forma que poderão ser usados para análises de tendências gerais, para identificar lacunas, e inclusive para contextualizar estudos complementares, como os arqueométricos.

O fácil acesso às datações existentes a nível regional, apresentando o máximo de informação possível, permite uma leitura geográfica e cronológica mais abrangente, nomeadamente para uma melhor compreensão da Pré-história da Península Ibérica.

Espera-se que esta ferramenta esteja disponibilizada num futuro próximo, que funcione como um portal de comunicação entre arqueólogos, tendo em vista uma actualização constante, contribuindo para a investigação em Arqueologia a nível local / regional, com o cruzamento de dados e informação disponibilizada.

REFERÊNCIAS

- BAPTISTA, A. C. (2008) – Aplicações Informáticas à Pré-História – caso Tomar. *Ângulo* 7-8, p. 1-10.
- CARDOSO, G. O. (2009) – *Cronologias Absolutas para a Península Ibérica: Sítios Pré-Históricos do Alto Ribatejo, Portugal*. Dissertação de Mestrado. Instituto Politécnico de Tomar / Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- EIROA, J. J. (2006). *Nociones de Prehistoria General*. Ariel, 3.ª Ed. ISBN 9788434452138.
- FULLOLA I PERICOT, J. M. & NADAL LORENZO, J. (2001) – *Introducción a la prehistoria. La evolución de la cultura humana*. S.l.: Editorial UOC, 1.ª ed. ISBN: 8497881532.
- LA BASE DE DADES RADIOCARBÒNIQUES DE CATALUNYA (2010) – www.telearcheology.com/c14/.
- SILVA, C. T. & SOARES, J. (2007) – Osmose cultural e neolitização na Pré-História europeia. A propósito da transição Mesolítico-Neolítico no sul de Portugal. *Estudos Arqueológicos de Oeiras* 15, p. 37-46.

