

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

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

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.

