

- **Autor/es** Ángel Carmelo Prieto Colorado, Jorge Manuel Souto Bartolomé, Manuel Avella Romero, Carlos Sanz Mínguez
- **Título** «Estudio arqueométrico de materiales vítreos de la *Pintia vaccea*»
- **N.º de *Vaccea Anuario*** 12
- **Año** 2019
- **Páginas** 84-90
- **ISSN** 2659-7179
- **URL** <https://pintiavaccea.es/download.php?file=562.pdf>



VACCEA 2018

ANUARIO



Universidad de Valladolid Facultad de Filosofía y Letras
Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg

Núm. 12, octubre 2019

www.pintiavaccea.es

5 €

PINTIA CAMPAÑA XXIX

EXCAVACIONES EN LAS RUEDAS

LAS MONEDAS QUE USARON Y ATESORARON LOS VACCEOS

TURMOGOS

NUESTROS ANCESTROS

PÁRAMO CIUDAD

UN *OPPIDUM* DE LOS TURMOGOS

TORDEHUMOS

CIUDADES VACCEAS

UNA NUEVA PLACA LERILLA

EL GRANIZO, QUINTANILLA
DE ARRIBA

CAZADORES-RECOLECTORES Y PASTORES EN PICO REDONDO



RIBERA DEL DUERO

**EDITA**

Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg
de la Universidad de Valladolid

DIRECTOR

Carlos Sanz Mínguez (C.S.M.)

COLABORADORES

Juan Francisco Blanco García (J.F.B.G.)
Juan Manuel Carrascal Arranz (J.M.C.A.)
Elvira Rodríguez Gutiérrez (E.R.G.)
Luis Alfonso Sanz Díez (L.A.S.D.)
Roberto Sendino Gallego (R.S.G.)
Belinda García Barba (B.G.B.)

ILUSTRACIONES

Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg
y autores de los trabajos respectivos, salvo indicación
expresa

DISEÑO

Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg

MAQUETACIÓN

Eva Laguna Escudero-CEVFW

PORTADA

Chozo de pastor en el Llano de San Pedro, Peñafiel

REDACCIÓN, ADMINISTRACIÓN Y PUBLICIDAD

Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg
y Asociación Cultural Pintia

IMPRESIÓN

Gráficas Benlis. Valladolid

DEPÓSITO LEGAL: DL VA 523-2017

Edición impresa

ISSN 2659-7179

Edición en línea

ISSN 2659-7187



06

pág.

06 **Excavaciones en Pintia.** Campaña XXIX de excavaciones arqueológicas en *Pintia* (Padilla de Duero/Peñafiel)

14 **Cazadores-recolectores y pastores en Pico Redondo.**

32 **Una nueva placa Lerilla procedente de El Granizo.**

38 ***Pintia*, proyecto docente**



14



68



32

42 **Premios Vaccea 2018. 6.ª edición.**

52 **Nuestros ancestros.** Turmogos

60 **Páramo Ciudad.** Un *oppidum* de los turmogos

68 **Las monedas que usaron y atesoraron los vacceos**

78 **Ciudades vacceas.** Tordehumos

84 **Estudio arqueométrico de materiales vítreos de *Pintia*.**

91 **La otra mirada**

92 **Noticario vacceo**

98 **Humor Sansón**



84



42

PROYECTO PINTIA

Equipo de investigación 2018

Director

Carlos Sanz Mínguez, profesor titular de Prehistoria, Universidad de Valladolid

Codirectora de la excavación arqueológica

Elvira Rodríguez Gutiérrez

Coordinadora

María Luisa García Mínguez, presidenta de la Asociación Cultural Pintia

Diseño de las exposiciones

Ignacio Represa Bermejo

Personal contratado

Eva Laguna Escudero
Alicia Vaca Alonso
Ángela Sanz García

Colaboradores

M.ª Mercedes Barbosa Cachorro
Juan Francisco Pastor Vázquez
Félix Jesús de Paz Fernández
Carmelo Prieto Colorado
Joaquín Adiego Rodríguez
José Carlos Coria Noguera
Luis Pascual Repiso
Juan Manuel Carrascal Arranz
Asociación Cultural Pintia
Voluntariado pintiano

Alumnos participantes en la campaña de excavación XXIX

Mario Calvo Castaño
Rebeca Delacruz
Zoe Graveline
Sara Jayne Berumen
Ester García García
Guillermo García Alcalá

ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DE MATERIALES VÍTREOS DE LA PINTIA VACCEA (PADILLA DE DUERO, VALLADOLID)



El vidrio en forma de abalorios y ungüentarios, fue un material que, pese a su pequeño tamaño y aparente sencillez, constituyó durante la Protohistoria ibérica un verdadero bien de prestigio, cuya producción altamente especializada parece poco compatible con talleres locales. Se trataría de piezas importadas que, lamentablemente

te sobre todo en el caso de las cuentas de collar, no han sido objeto de una especial atención —aunque no falten estudios como los de Jiménez Ávila (1999); García Eras *et al.* (2003); Palomar, Peña y Conde (2009); Torres, Martínez y De Luis, (2013)—, a veces debido a su reducido tamaño, otras por aparecer descontextualizadas y las más por relacionarse con

tipologías que no permiten establecer correlaciones cronológicas con su manufactura y área de procedencia.

El yacimiento de *Pintia* (Padilla de Duero, Valladolid) registraba ya a partir de los primeros trabajos de investigación (Sanz, 1997: 457) una importante colección de cuentas de collar, con más de trescientos ejemplares procedentes, mitad y



Imagen y tipología de las cuentas de vidrio analizadas, procedentes del yacimiento arqueológico vacceo de *Pintia* (Padilla de Duero/Peñafiel). El n.º 11, resultó no ser vidrio una vez analizado, por lo que causa baja en esta relación.

mitad, de excavaciones arqueológicas en el enclave y de la colección T. Madrazo. Más recientemente, entre 2000 y 2018, la nómina de hallazgos se ha podido ampliar incorporando otros tantos ejemplares, es decir, en su conjunto más de seiscientas piezas, lo que convierte a este lugar en el más importante de los enclaves del interior peninsular con tal tipo de objetos.

La tipología de las cuentas de collar incluye mayoritariamente las de forma elipsoidal, lisas o gallonadas, con menor representación las de tonelete y, con carácter excepcional, las bitroncocónicas. El color habitual es un azul oscuro, seguido en frecuencia del nacarado, del amarillo y muy raramente del verde; también existen ejemplares policromos que ofrecen varios colores combinados y con frecuencia aspecto oculado. Entre las piezas analizadas destacan, por su mayor complejidad, un abalorio cilíndrico y policromo con tonalidades amarillo-naranja, blanca, negra y azul, que muestra dos caras humanas en disposición contrapuesta (Sanz y Coria, 2018) y un colgante protector en forma de hombre togado de color azul verdoso, hallado en superficie en la ciudad de Las Quintanas.

Interesante resulta además que, junto a las piezas de posición secundaria o de colecciones particulares, se cuente con otras obtenidas en tumbas —tumbas 5 (1 pieza), 8 (8), 11 (15), 12 (1), 17 (1), 84 (1), 127b (3), 128 (2), 144 (106), 184 (2), 247a (105), 287a (13) y 290 (1)— que proporcionan contextos precisos y permiten inferir de qué forma y a qué personajes estaban destinados estos objetos. Vemos que concurren en número reducido, otras formando verdaderos collares, en todos los casos vinculados a tumbas de cierto relieve. Su contexto cronológico remite sobre todo a un momento antiguo dentro del desarrollo del cementerio de Las Ruedas (siglo IV a. C.), si bien con pervivencias claras hasta la plenitud de la etapa vaccea (siglos II-I a.

C.) e incluso romana. En cuanto al sexo y la edad podría decirse que se marca una tendencia hacia ajueres femeninos e infantiles, aunque no faltan tampoco en algunos masculinos.

Cara al estudio de caracterización arqueométrica, hemos seleccionado ejemplares encuadrados en un amplio marco cronológico (siglos IV a. C. al I d. C.) en los que no se observaran fenómenos de termoalteración asimilables a la combustión del cadáver en la pira funeraria.

Técnicas experimentales

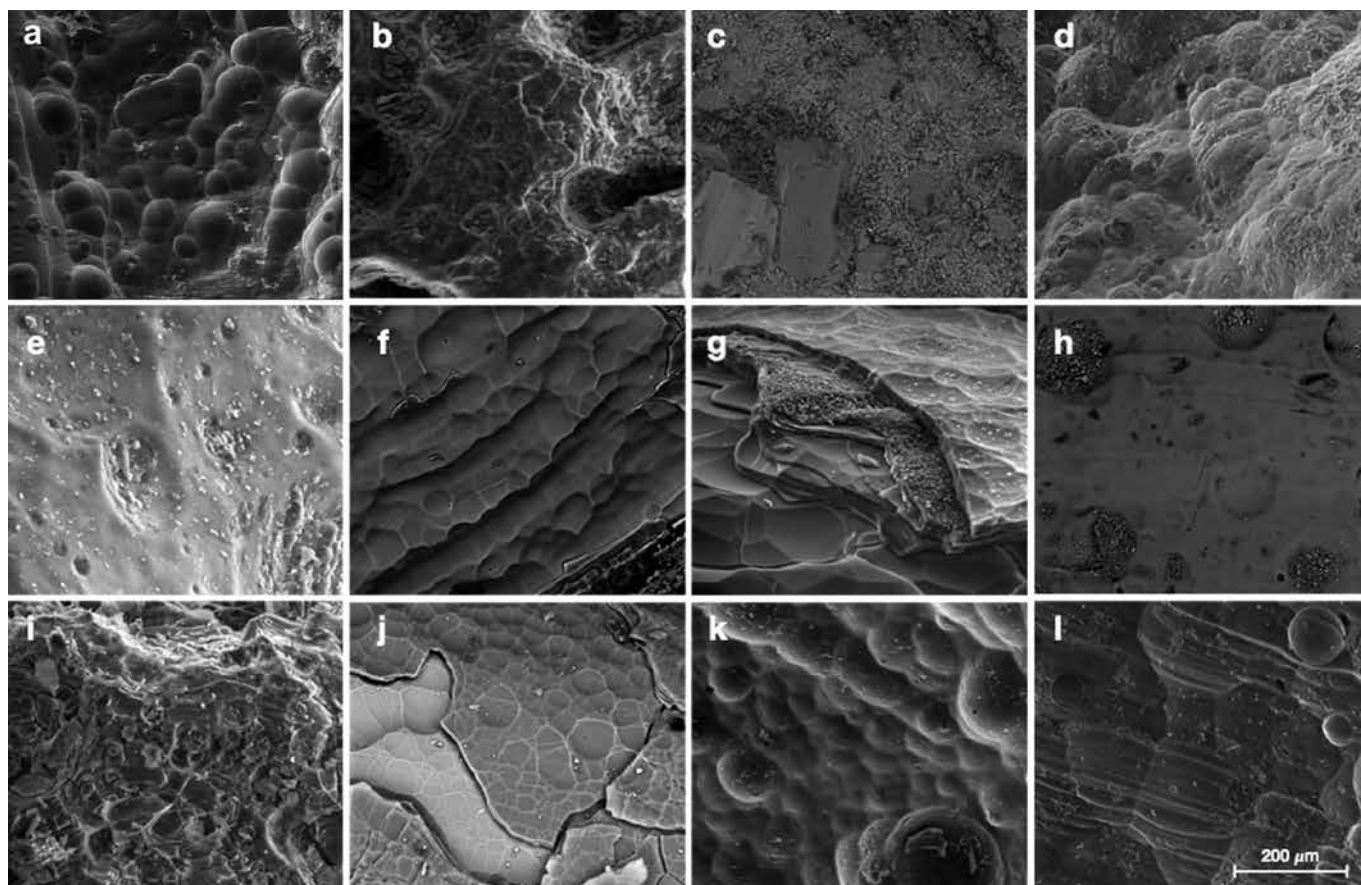
Los estudios arqueométricos de estos artefactos, desde una perspectiva cronotológica y contextual requieren precisión y alta resolución espacial para determinar morfología superficial, composición química elemental y estructura interna. Las técnicas instrumentales utilizadas han sido microscopía electrónica de barrido ambiental con espectroscopía de electrones retrodispersados (ESEM-EDX), que ofrece relaciones entre el contenido en óxidos vitrificantes (SiO_2 , Al_2O_3), fundentes (Na_2O , K_2O) y estabilizantes (CaO , MgO , MnO , PbO , TiO_2 , Fe_2O_3 , etc.), con las propiedades del vidrio y pasta vítrea. Asimismo, la espectroscopía Raman (RS) en modo microscópico permite correlacionar el análisis dinámico vibracional Raman mediante un modelo simplificado del espectro Raman de deformaciones de tensión $\nu(\text{Si-O})$, flexión $\delta(\text{Si-O})$ y libraciones colectivas de la red Si-O-Si (Colomban y Treppoz, 2001), con el tipo de objeto arqueológico vítreo y su manufactura (Colomban, 2013).

Morfología y composición

La morfología superficial, estimada mediante imágenes de alta resolución de

electrones retrodispersados (BSED) y electrones secundarios (SE), indica incipientes fenómenos de craterización con presencia de partículas blancas en su interior en las piezas 2, 4 y 7. Además, las piezas 6, 9 y 10 muestran un gran deterioro con grietas, fracturas en disposición estratigráfica, escamación y pérdida de material superficial. El resto muestra superficies de aspectos globulares junto a alveolos típicos de la pasta vítrea con un grado de conservación relativamente aceptable.

Los porcentajes en peso de óxidos (wt%) obtenidos mediante ESEM-EDX, se recogen en la tabla I. Son vidrios silicatados del tipo sódico-cálcico, con relaciones Na_2O vs $\text{CaO}/\text{CaO}+\text{K}_2\text{O}$ que indican su procedencia en el área mediterránea. Según su contenido en Na-K-Ca se clasifican en tres tipos: 4, 7, 10, 12-15 son vidrios mayoritariamente sódicos; 1, 2 y 8 son potásico-cálcicos y 3, 5, 6, 9 y 10 son vidrios cálcicos. Además, 1, 2, 3, 4 y 8 superan el 1,5% en K_2O , lo que es compatible con el uso de cenizas vegetales en su fabricación. El contenido en sílice (SiO_2) varía desde el 43,07 al 82,57%. Todas las piezas utilizan como fundentes modificadores de la red vítrea Na_2O y K_2O , que aportan los denominados enlaces “oxígenos no-puente”. Su contenido oscila entre el ~15 y ~4%, excepto en aquellas cuentas de collar que presentan un grado de desalcalinización superficial severa (6 y 9). La alúmina Al_2O_3 , utilizada como óxido vitrificante y estabilizante, portadora de los denominados “oxígenos puente”, está presente en todas las piezas, oscilando su contenido entre el ~3 y el ~14%. Con funciones estabilizantes se encuentran en gran parte de las piezas, Fe_2O_3 , CaO y MgO . La presencia de S y Cl se relaciona con el uso de natrón ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), con impurezas de sulfatos y cloruros, utilizado como materia prima en la fusión del vidrio. Material de uso generalizado y común en producciones de la cuenca medi-



Micrografías superficiales de electrones secundarios (ES, x500) de las cuentas de vidrio: a) cuenta n.º 1 de color azul oscuro, de 6x3 mm, procedente de la tumba 144; b) pupila del ojo del abalorio bifacial, n.º 2, tumba 144; c) muestra n.º 3 azul verdosa, con figurilla de hombre togado y puente de suspensión en su reverso, de 32x15x10 mm; d) área amarilla de la cuenta elipsoidal doble, n.º 4, de 7x4 mm; e) área blanca de la cuenta n.º 4; f) cuenta elipsoidal n.º 5, azul oscura de 11x7 mm; g) cuenta de collar vítrea de tipo tonelete n.º 6, azul nacarada, de 3x4 mm, procedente de la tumba 287a; h) cuenta n.º 7, elipsoidal azul oscura, de 13x5 mm; i) cuenta elipsoidal n.º 9 de color azul verdoso, de 10x4 mm, tumba 184; j) áreas de la cuenta n.º 9, con estratificación por descalcificación superficial severa; k) cuenta elipsoidal n.º 12, de color azul oscuro de 11x8 mm, tumba 127b y l) cuenta n.º 15, elipsoidal verde, de 6x2 mm procedente de la tumba 128.

terránea, lo que junto a bajos porcentajes de K_2O y MgO , sitúa su manufactura en la segunda Edad del Hierro (Gratuze, 2013).

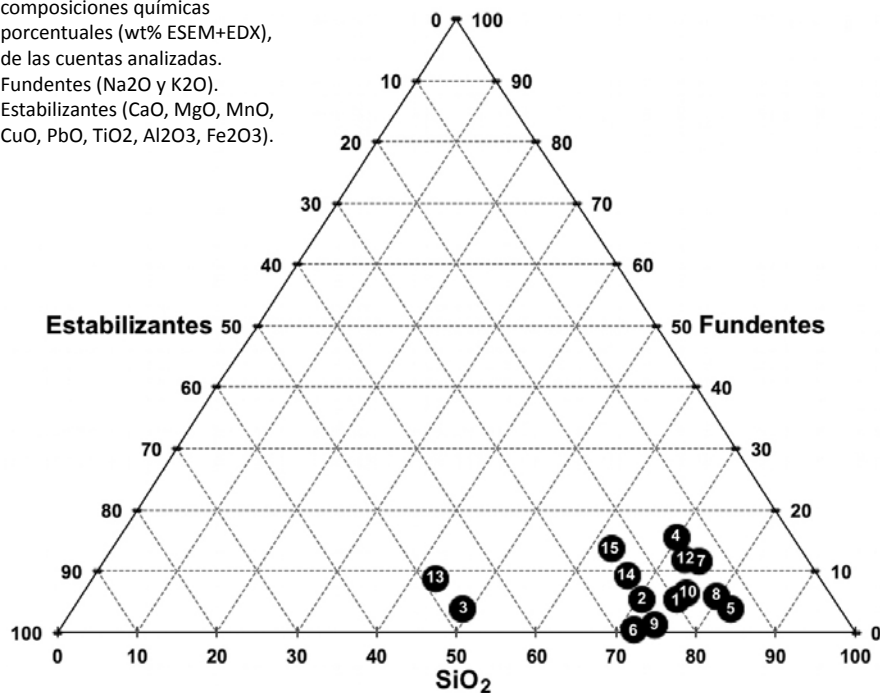
Las relaciones sílice–natrón utilizadas en la Edad del Hierro, junto con variaciones en los tipos de composición y el uso de diferentes colores para su decoración, permiten distinguir la existencia de grandes talleres primarios y sus rutas de distribución. Pero a partir del período de La Tène, la composición del vidrio se uniformizó, lo que unido al hábito extendido del reprocesado del vidrio, hace que los estudios de procedencia sean difíciles de llevar a cabo a partir de las composiciones (Tournié, 2006).

La ausencia sistemática de P_2O_5 indica manufacturas exentas de huesos y/o materia orgánica como materias primas. Análogamente, la ausencia de óxidos de cobalto (CoO) en las piezas azules indica que el uso de concentraciones a nivel de trazas ($ppm < 0.005\% Co^{+2}$) indetectables por EDX, o que la tonalidad azul es debida a la presencia de iones ferrosos Fe^{+2} , que proporcionan a los vidrios esta tonalidad

debido a bandas de absorción próximas a 1100 nm. La presencia de contenidos $\sim 0,5\%$ de SO_3 , en piezas azules, parece indicar el uso de piritas FeS como fuente mineral de Fe^{+2} . La pieza 3, de color verde-azulado y las cuentas de collar verdes 14 y 15, deben sus tonalidades a la presencia conjunta de Cu^{+2} y Fe^{+2} , junto a los óxidos alcalinos utilizados como fundentes. Los iones Cu^{+2} son responsables de la existencia de centros de color, con bandas de absorción en el rango visible, azul turquesa y verde, dependiendo del contenido en Cu , su coordinación específica y de los porcentajes de fundentes utilizados. El contenido en MnO de las piezas 1, 6, 7 y 10, que en la actualidad las impregna de un matiz azul violáceo, en su día presumiblemente fue violeta intenso. Las tonalidades blancas, amarillas y naranjas de las piezas 2, 4 y 13 se han obtenido mediante la presencia de trióxido de antimonio y óxidos de plomo. El trióxido de antimonio Sb_2O_3 , actualmente es utilizado como agente decolorante y estabilizador del color, frente a la radiación solar, pero

en la antigüedad su uso estaba destinado posiblemente a aumentar la dureza del material, inhibir burbujas y como cromóforo blanco, llegando a alcanzar el 17% en la córnea del ojo y bolas decorativas blancas del abalorio 2. Esto permite deducir manufacturas procedentes de talleres con un cierto refinamiento y pericia en el procesado tecnológico del vidrio. En las áreas de color blanco de la pieza 4, alcanza hasta un 5.57% de Sb_2O_3 y precisamente las partículas pulverulentas, depositadas mayoritariamente en la superficie deprimida de la interfase de soldadura entre las dos cuentas, tienen un alto contenido en Sb_2O_3 , cercano al $\sim 30\%$ en peso, por la fácil degradación del área. Las zonas con policromías amarillas presentan contenidos hasta del 30% en PbO , presumiblemente procedente del óxido de plomo II (PbO), utilizado como cromóforo amarillo. El color amarillo-naranja de la cuenta 13 procede inequívocamente de la presencia de Fe^{+3} , con contenidos del 3.53% en Fe_2O_3 , junto a la adición de litargirio PbO , y tetróxido de antimonio SbO_4 . Estos dos

Diagrama ternario con las composiciones químicas porcentuales (wt% ESEM+EDX), de las cuentas analizadas. Fundentes (Na₂O y K₂O). Estabilizantes (CaO, MgO, MnO, CuO, PbO, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃).



óxidos, reaccionan por calcinación a baja temperatura y producen de forma "casual" antimonio de plomo, Pb₃(SbO₄)₂. Este pigmento denominado amarillo de Nápoles, ha sido utilizado como tal desde la antigüedad. Los altos contenidos en PbO y Sb₂O₃, que alcanzan el 20,28 y 3,40% del total, justifican esta hipótesis. Posiblemente el efecto cromático amarillo-naranja no fuera el deseado, dado que los óxidos de plomo y de antimonio en épocas prerromanas son utilizados normalmente en la fabricación de vidrio con otras finalidades, no como pigmentos. El óxido de plomo puede actuar como vitrificante, fundente y estabilizante, y prácticamente desempeña esa triple funcionalidad, dando lugar a vidrios muy estables, con bajo punto de fusión, alta densidad y menor dureza que los sódico-cálcicos, lo que permite un mejor tratamiento y la decoración superficial.

La distribución porcentual de óxidos componentes (wt%) en el diagrama ternario SiO₂ – Fundentes – Estabilizantes, ofrece resultados similares a los presentados en un estudio comparativo de cuentas vítreas de collar procedentes de yacimientos arqueológicos españoles (Palomar, Peña-Poza y Conde, 2009). Estos diagramas facilitan la búsqueda de relaciones filogenéticas a través de la composición química. El diagrama ternario muestra una relativa dispersión de resultados, concentrando los análisis mayoritariamente entre el 50 y 85% de SiO₂, sin superar el 18% en peso el contenido de fundentes y con una horquilla entre el 12 y 40% en peso de

óxidos estabilizantes. Parece evidente que son de diferentes manufacturas. Además, la evolución tecnológica en la manufactura de la pasta vítrea con utilización de materias primas diferentes, temperaturas de procesamiento más elevadas, así como el número de ciclos climáticos que afectan a la cinética de degradación superficial acentúan más la dispersión y diferenciación de su composición. Esto es patente en vidrios con procesos de desalcalinización, con descensos en las relaciones porcentuales de los óxidos de los elementos más ligeros, con respecto al contenido en óxidos estables. Consecuentemente, las piezas tienen un carácter singular, con composiciones químicas y procedencias diferentes.

Para profundizar en los aspectos filogenéticos de cada pieza se utilizan relaciones de sustitución tetraédricas Si⁴⁺/Al³⁺, relaciones de ionicidad (SiO₂/0.5Al₂O₃) y de composición de fundentes respecto a índices de polimerización [M/T=(0,5Na₂O+0,5K₂O+CaO+MgO)/(0.5Al₂O₃/SiO₂)].

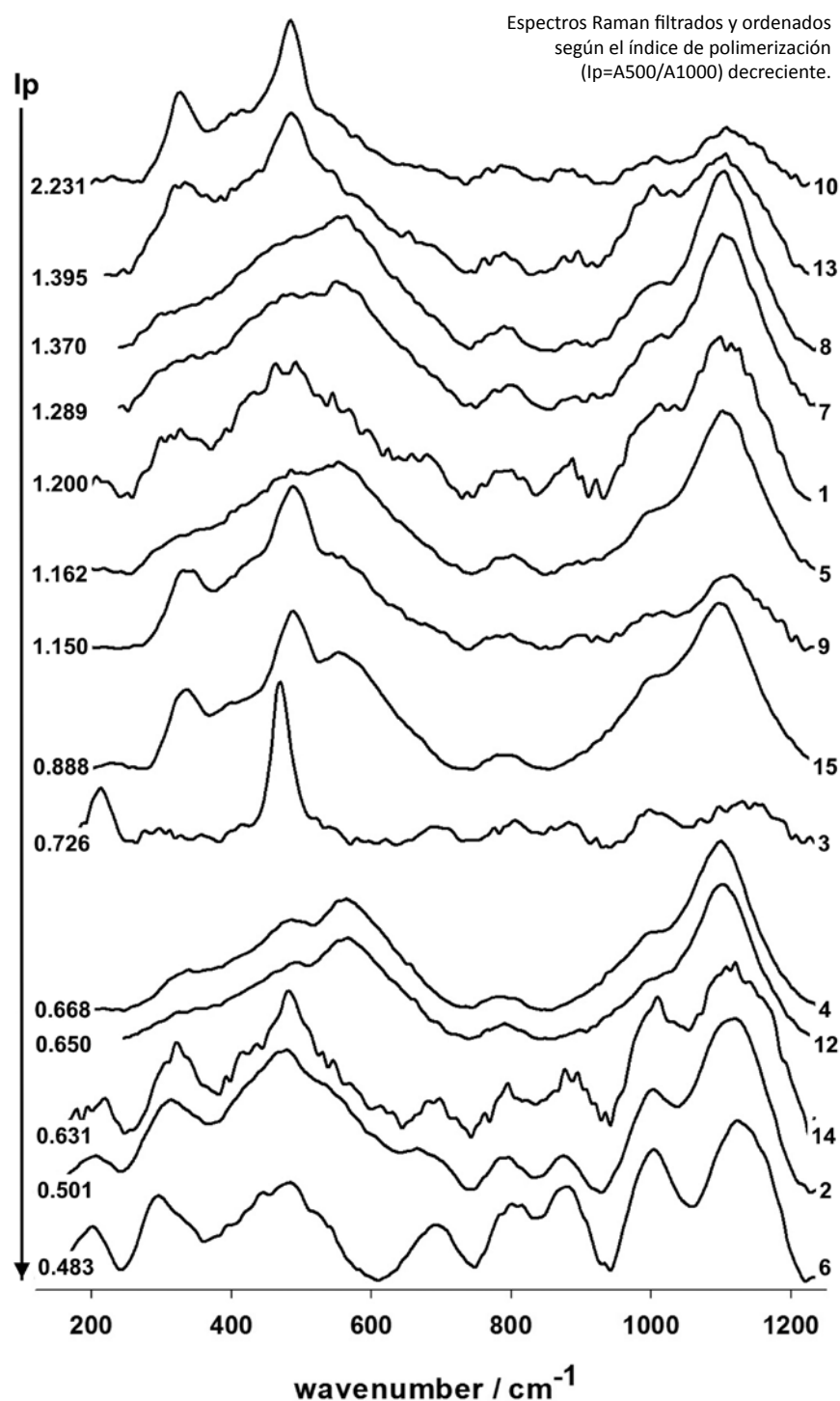
El índice de polimerización vítrea (Si⁴⁺/Al³⁺) agrupa las muestras en tres bloques diferentes, con relaciones SiO₂/0.5Al₂O₃ entre 5-20% (piezas 1, 2, 6, 9 y 10), 20-42% (piezas 3, 7, 8, 12, 13, 14 y 15) y >45% (piezas 4 y 5). Análogamente, las piezas 1, 2, 6, 9, 10, 13 y 14 presentan relaciones M/T<325, entre 325-525 se sitúan las muestras 5, 7, 8, 12 y 15 y con M/T>525 las piezas 3 y 4. Consecuentemente, se estima la existencia de, al menos, cinco talleres diferentes o épocas de fábrica con grado tecnológico distinto en la elaboración de las

muestras. Las piezas 1 y 10 constituyen el primer grupo; 2, 6 y 9 forman el segundo; las muestras 3 y 4 parecen tener facturas diferentes del resto; y, finalmente, las piezas 5, 7, 8, 12 y 15 junto a 13 y 14 se concentran en el cuarto y quinto bloque, respectivamente.

Las muestras con alto grado de deterioro 6 y 9 con descamación y estratificado superficial presentan composiciones químicas alteradas por procesos de desalcalinización. Son producidos por ataques hidrolíticos debidos a la humedad ambiental, con formación de un hidrogel superficial de SiO₂. Provocan elevados contenidos de SiO₂ en capas externas, enriquecimiento de Al₂O₃, y disminución del porcentaje de Na₂O+K₂O, en correlación directa con el proceso de alteración. A pesar de los casi cinco mil años transcurridos entre vidrios primitivos y modernos, la composición de los sódico-cálcicos convencionales apenas ha variado. Únicamente se aprecia un moderado aumento del porcentaje de sílice a costa de la reducción de álcalis, como consecuencia del avance tecnológico y la progresiva mejora de los hornos, que permite alcanzar temperaturas más elevadas.

Modelo dinámico

Los grupos (SiO₄)⁴⁻ poseen un marcado carácter mesodésmico que permite diversos grados de polimerización compartiendo sus oxígenos con otros tetraedros. Ello da lugar a entramados más o menos complejos que, compartiendo exclusivamente vértices de su estructura, proporcionan radicales más complejos, finitos o infinitos, y cinco subclases de minerales silicatados. Su fuerte carácter covalente les dota de una estructura dinámica vibracional muy bien definida, sobre todo en dispersión Raman (Edward, 2016). La sílice amorfa pura SiO₂ se puede describir como una red tridimensional de tetraedros SiO₄ que comparten sus átomos de oxígeno mediante enlaces Si-O-Si. En consecuencia, la densidad de enlaces Si-O es máxima y la temperatura de fusión (relajación de las distancias de enlace O-Si) requiere de temperaturas cercanas a los ~1.750°C. Todas las aplicaciones en ciencia, arte y tecnología del vidrio y de los esmaltes consisten en una modificación controlada de esta red tridimensional de tetraedros SiO₄ mediante la sustitución de los iones Si⁴⁺, con enlace covalente, por átomos no enlazados de modo covalente. Por tanto, al disminuir el número de enlaces Si-O se reduce la conectividad de la red tridimensional y como consecuencia,



la temperatura de fusión y la viscosidad a una temperatura dada disminuye. Las relaciones y densidad relativa de enlaces Si-O en vidrios se puede estimar mediante análisis dinámico vibracional Raman, asumiendo —en primera aproximación—, un modelo dinámico con deformaciones de tensión $\nu(\text{Si-O})$, de flexión $\delta(\text{Si-O})$ y libraciones colectivas de la red Si-O-Si. El modelo establecido por Colomban Tournie y Bellot-Gurlet (2006), para las diferentes disposiciones tetraédricas —tetraedros aislados Q_0 , tetraedros compartiendo un átomo de oxígeno (Si_2O_7 o Q_1), compartiendo dos átomos de oxígeno (Si_3O_9 y ce-

rando n ciclos tetraédricos, Q_2), uniones con tres oxígenos compartidos (estructuras de mono cadenas, dobles cadenas y laminares, Q_3) y finalmente compartiendo todos los átomos de oxígeno con otros tantos tetraedros (Q_4)— presentan espectros Raman diferentes y característicos, permitiendo su diferenciación.

Índice de polimerización

El modelo permite clasificar los vidrios a partir del índice de polimerización I_p , definido como la relación de intensidades inte-

gradas de las bandas Raman de deformación angular $\delta(\text{Si-O})$, centrada en torno a 500 cm^{-1} y de las bandas de tensión $\nu(\text{Si-O})$, situada a $\sim 1.000\text{ cm}^{-1}$, ($I_p=A_{500}/A_{1000}$). La relación empírica entre I_p , composición vítrea y temperatura de procesado está bien establecida. Los índices de polimerización ($I_p=A_{500}/A_{1000}$), y las intensidades Raman las envolventes asociadas a los modos de deformación angular $\delta\text{Si-O}$ (Q'_n) y de tensión $\nu\text{Si-O}$ (Q_n), se recogen en la Tabla II. Se observan cuatro distribuciones características: piezas con contenidos de PbO próximos al 3% en peso con índices de polimerización bajos ($I_p\sim 0.50$); una mayoría situada con $I_p<1.1$, al igual que gran parte de los vidrios alcalinos antiguos; el resto de piezas con concentraciones conjuntas de Na_2O , K_2O , CaO y PbO , que oscilan del ~ 10 al ~ 30 en wt%, con valores comprendidos entre 1.2-1.4 de I_p ; finalmente, la presencia de bajos contenidos en óxidos fundentes ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) y altos contenidos en CaO y Al_2O_3 eleva el índice de polimerización hasta ~ 2.3 en la pieza 10.

La entrada en la red vítrea de los iones Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Pb^{+2} y las sustituciones tetraédricas de Al^{+3} por Si^{+4} , no solo cambia la conectividad —distancias y ángulos de enlace— sino también la carga iónica parcial de los átomos de oxígeno terminales, que modifican la longitud de los enlaces, polarizabilidad y sección eficaz de los diferentes modos vibracionales. En general, el espectro Raman de pasta vítrea rica en sílice, tipo esmalte vitrificado, contiene una intensa banda de deformación angular (Q'_n) a $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ y otras bandas de tensión (Q_n) a $\sim 1.000\text{ cm}^{-1}$ con intensidad más débil. La deformación angular en los tetraedros silicatados se ve liberada frente a las tensiones Si-O-Si, que se refuerzan al polimerizarse el material. Por el contrario, un vidrio rico en PbO, invierte la relación de intensidades de dichos modos y las bandas de tensión son mucho más intensas que las vibraciones de flexión o deformación angular. Aquellas cuentas de vidrio que presenten contenidos variables de Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Pb^{+2} junto a sustituciones tetraédricas Si(Al) tienen espectros Raman intermedios, donde I_p es un indicativo relativo de su composición y temperatura de procesado. La figura correspondiente muestra espectros Raman filtrados, con los centros de gravedad de las bandas componentes Q_n y Q'_n del conjunto de modos de tensión ($\nu\text{Si-O}$) y de deformación ($\delta\text{Si-O}$), obtenidos experimentalmente.

El modelo molecular propuesto implica que I_p y νQ_n aumenten a medida que se refuerza el enlace Si-O con la

Table I. Composición química determinada mediante ESEM/EDX (wt%)

Muestra	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	CuO	PbO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	SO ₃	Cl ₂ O	Total
1	74,91	3,80	1,58	6,90	0,89	1,16	n.d.	n.d.	n.d.	9,18	n.d.	n.d.	n.d.	1,57	99,99
2	70,64	3,36	1,94	5,56	1,45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,41	n.d.	n.d.	n.d.	2,64	100,00
3	48,88	1,86	1,99	21,67	2,71	n.d.	0,74	n.d.	n.d.	3,88	1,17	n.d.	16,21	0,92	100,00
4	69,86	12,68	2,83	6,89	0,51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,10	2,37	n.d.	0,69	1,06	99,99
5	82,57	2,97	0,70	6,58	0,62	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,42	1,16	n.d.	0,54	1,43	99,99
6	71,98	0,21	0,28	5,73	1,16	1,36	n.d.	2,99	0,70	11,87	3,63	n.d.	0,06	0,05	100,00
7	74,69	10,39	1,09	6,07	0,55	0,31	n.d.	n.d.	n.d.	3,90	1,07	n.d.	0,44	1,49	100,00
8	79,60	3,92	1,92	6,72	0,61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,04	1,42	n.d.	0,58	1,21	100,00
9	74,31	0,52	0,69	5,04	1,64	n.d.	n.d.	n.d.	0,21	12,24	5,03	n.d.	0,16	0,18	100,00
10	75,60	5,65	0,84	6,25	0,84	0,24	n.d.	n.d.	n.d.	9,00	0,69	n.d.	0,28	0,63	100,00
12	72,76	10,58	1,20	6,61	0,51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,77	1,94	n.d.	0,37	1,27	100,00
13	43,07	7,28	1,33	4,68	0,30	n.d.	n.d.	28,69	0,30	2,93	3,40	7,17	n.d.	0,88	100,00
14	66,79	7,99	1,37	6,55	0,55	n.d.	1,16	7,48	n.d.	5,96	1,02	n.d.	n.d.	1,13	100,00
15	62,69	12,68	0,92	5,97	0,59	n.d.	1,45	10,00	n.d.	3,63	0,92	n.d.	n.d.	1,14	99,99

n.d., no determinado

polimerización. Consiguientemente, el número de onda Q_n aumenta ligeramente con I_p , al hacerse más compacta la estructura y ser más fuerte el enlace Si-O. En primera instancia, la asociación de las piezas a talleres de manufactura de pasta vítrea se puede efectuar a través de la relación del índice de polarización (I_p) con el número de onda de la componente Raman de máxima intensidad. Mediante esta relación, las piezas se separan en dos grupos: las dominadas por las deformaciones $\delta(\text{Si-O}, Q'_n, 2, 3, 4, 6, 12, 14 \text{ y } 15)$ y el resto, que presentan máxima intensidad en las bandas de tensión $\nu(\text{Si-O}, Q_n)$. El intervalo de variación del número de onda de bandas Raman de tensión νQ_n se concentran en torno a $\sim 18\text{-}31\text{cm}^{-1}$, lo que implica que las piezas analizadas fueron manufacturadas en épocas muy próximas entre sí, dado que su proceso térmico y composicional parece corresponder a un patrón tecnológico muy similar. Profun-

dizando en las dispersiones de números de onda de las bandas componente y a partir de la relación $I_p:(I_{Q_2}/I_{Q_1})$, las cuentas de collar se distribuyen en tres grupos bien definidos, correlacionables con tres manufacturas diferentes dado que cada una de ellas utiliza como óxidos fundamentales y estabilizantes: CaO: pieza 10; (Na₂O+K₂O+CaO): piezas 1, 5, 7, 8, 9 y 13 y (Na₂O+K₂O+CaO+PbO): piezas 2, 3, 4, 6, 12 y 14, respectivamente. El abalorio bifacial (2) y las cuentas del collar donde se engarza (1) muestran índices de polimerización diferentes y el centro de gravedad de la banda más intensa también es diferente. Se deduce que no tienen una manufactura común. Análogamente, las piezas n.º 6, 13, 14 y 15, con concentraciones importantes de PbO, presentan dispersiones en la posición de la banda de tensión $\nu\text{Si-O}$ y/o del índice de polarización. Consecuentemente, o no proceden de un taller común o se utilizaron concentraciones de (K₂O+CaO+PbO) como fundentes y estabilizantes para la muestra 6 y de (Na₂O+K₂O+CaO) en la pieza 13 y (Na₂O+K₂O+CaO+PbO) para las muestras 14 y 15. A estas diferencias contribuyen los diferentes procesos de degradación.

Criterios mixtos

La estimación de procesados comunes a partir de datos espectrales Raman es muy eficiente para grupos que exhiben un comportamiento no constante, por ejemplo, vidrios de épocas muy diferentes o con procesados muy distintos. Lamentablemente este no es el comportamiento general de los materiales estudiados, dado que todos proceden del área me-

diterránea y son de la segunda Edad del Hierro. Los cambios de composición son relativamente pequeños, lo que implica que los datos de I_p se distribuyen en torno a una gran meseta central. Por otro lado, los espectros EDX no ofrecen contenidos de trazas y relaciones molares relativas precisas, por lo que se deben utilizar criterios mixtos de composición química y dinámica vibracional para la determinación de fecha y lugar de producción. Una de las relaciones mixtas que más diferencias ofrece es la relación indirecta I_p a través de la intensidad integrada relativa de la banda de tensión Raman más significativa ($I_{Q_3}:(\sum I_{Q_n}=I_{Q_0}+I_{Q_1}+I_{Q_2}+I_{Q_3}+I_{Q_4})$), con la razón del contenido atómico en las redes tetraédricas, considerando la diadoquía tetraédrica $[Al/Si]=[0,5Al_2O_3/SiO_2]$. También aporta importantes diferencias la relación mixta ($I_{Q_3}/\sum I_{Q_n}$) respecto al cociente en contenidos catiónicos $\sum M/(Al/Si)$, donde $M=[0,5(Na_2O+K_2O)+CaO+MgO]$ y representa el contenido catiónico en fundentes y estabilizantes. La relación entre la intensidad relativa $I_{Q_3}/\sum I_{Q_n}$ y la sustitución de cationes en tetraédricos (Al/Si) muestra como las piezas 5-7-8-12, 1-10, 9-6, 4-3-13-14, se concentran muy próximas entre sí. Unos comportamientos similares muestran las piezas 5-7-8-12 y 3-4, para la relación de $I_{Q_3}/\sum I_{Q_n}$ vs $\sum M/(Al/Si)$. De ello, se deduce que sus manufacturas fueron realizadas en un proceso muy próximo. El resto de piezas (2 y 15), son de distinta época o tuvieron diferentes tipos de procesado.

Por otro lado, a partir de I_p se estima la temperatura de procesado del vidrio. Las piezas 2 y 6 fueron manufacturadas en hornos que solo alcanzaban en torno a 600°C. Las piezas 3, 4, 12, 14 y 15

Table II. Índice de polimerización (I_p), n.º de onda máximos de envoltentes Si-O

Sample	I_p	$\delta(Q'_n)_{max}$	$\nu(Q_n)_{max}$
1	1,20	476	1093
2	0,50	469	1113
3	0,73	470	1117
4	0,67	563	1102
5	1,16	575	1106
6	0,48	495	1119
7	1,29	569	1106
8	1,37	572	1103
9	1,15	489	1111
10	2,23	484	1106
12	0,65	565	1106
13	1,40	484	1102
14	0,63	482	1107
15	0,89	486	1102

fueron vitrificadas en hornos capaces de alcanzar 1.000°C y las 1, 5, 7, 8, 9 y 13 a temperaturas comprendidas entre 1.100-1.200°C. La cuenta de collar 10 fue procesada a temperaturas próximas a 1.300°C.

Determinación de pigmentos

Los espectros Raman permiten, en muchos casos, identificar los pigmentos utilizados para dar color a la matriz vítrea. En ocasiones conocer las fases naturales o sintéticas utilizadas no solo para la formación de la red vítrea, sino en su decoración, dan información específica sobre el tipo de tecnología utilizada. El abalorio ahuecado bifacial (pieza 2) y la soldadura de una cuenta oculada de color azul oscuro, con otra policroma azul, blanco y amarillo (pieza 4), muestra los espectros característicos de los vidrios silicatados y los de su paleta pictórica, formada con tonalidades azul oscuro, negro, amarillo y blanco. Los espectros registrados en áreas negras —cejas y pupilas— son similares a los de zonas azules, salvo ligeras diferencias en la intensidad relativa de las bandas de bajas energías ($\delta\text{Si-O}$), atribuibles a la presencia de óxidos ferroso-férricos (2.20 y 4.19 wt% Fe_2O_3). Las áreas blancas —bolas decorativas y esclerótica— presentan una banda intensa y bien definida en torno a 675-700 cm^{-1} , también presente en zonas blancas de la pieza 4. Se corresponde con el modo interno del antimonio de calcio, CaSb_2O_6 , utilizado como cromóforo blanco (Sb_2O_3), a la vez que aumenta la opacidad y dureza del material, especialmente en vidrios sirios y egipcios. En los vidrios de manufactura siria era común utilizar cenizas de vegetales procedentes de plantas marinas, lo que sería congruente con los elevados contenidos de Br_2O hallados en el análisis de la esclerótica. La utilización de sal marina o de cenizas de vegetales de bajo contenido potásico, como la “barrilla” —*kali hispánica*— también era común en el levante español. Los espectros Raman correspondientes a las áreas naranja, además de las bandas atribuibles a las deformaciones $\delta(\text{SiOSi})$ de la pasta vítrea, presentan picos intensos junto a otras bandas anchas atribuibles a los modos de tensión Pb-O en óxidos plumboso-plúmbicos. Es de sobra conocido que la presencia entre ellos de plattnerita (PbO_2), sufre una degradación fotónica por efecto de la incidencia láser utilizada pasando por diversos estados PbO_2 (plattnerita) \rightarrow Pb_3O_4 (minio) \rightarrow α -PbO (litargirio) \rightarrow β -PbO (massicot). Los

porcentajes promedio de los componentes estabilizantes confirman que la pigmentación naranja se debe a la presencia de PbO. En áreas de la mejilla muestran bandas nítidas y bien definidas atribuibles a los modos vibracionales característicos del antimonio de plomo —amarillo de Nápoles, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ —, obtenido en el procesado térmico, de modo casual, a partir de óxidos progenitores. Las zonas amarillas de la pieza 4 presentan un pico bien definido e intenso centrado a 140 cm^{-1} , atribuible a la vibración $\nu(\text{Pb-O})$ procedente de massicot, fase ortorrómbica y más estable de los óxidos de plomo (14.65% PbO), tras el procesado térmico de la pasta vítrea.

Conclusiones

Las cuentas de collar analizadas del yacimiento arqueológico de *Pintia* son vidrios silicatados del tipo sódico-cálcico. Las piezas 2, 4 y 13 utilizan Sb_2O_3 como inhibidor de burbujas y pigmentante blanco, lo que induce una procedencia de talleres con alto grado de pericia en procesado vítreo. Los colores azul, violeta y verde-azulado se obtienen mediante FeS, MnO, Cu^{+2} - Fe^{+2} , respectivamente. Las tonalidades blancas, amarillas y naranjas se consiguen con trióxido de antimonio y óxidos de plomo. En la pieza 13 se detecta amarillo de Nápoles, $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$. Las materias primas utilizadas ajustan dos patrones de fábrica: uno con natrón (piezas 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14 y 15) y otro con cenizas vegetales (piezas 1, 2, 3, 4 y 8). Según la composición química elemental y las materias primas utilizadas, existen cinco manufacturas diferentes o épocas de fábrica con grado tecnológico distinto. El modelo dinámico molecular estima, al menos, nueve procesos de fabricación diferentes agrupándose las piezas de la siguiente forma: 1, 2-6, 3-4, 5-7-8, 9, 10, 12, 13-14 y 15. El abalorio ahuecado bifacial tiene una manufactura típica siria o egipcia y la posición de sus bandas Raman indica manufactura diferente a las cuentas que collar que lo engarzan.

Bibliografía

- COLOMBAN PH. y TREPPOZ F. (2001): “Identification and differentiation of ancient and modern European porcelains by Raman macro- and micro-spectroscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 32, pp. 93-102.
- COLOMBAN PH., TOURNIE A. y BELLOT-GURLET L. (2006): “Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass

and jewellery: a tentative differentiation guide”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, pp. 841-852.

- COLOMBAN PH. (2013): “Non-destructive Raman Analysis of Ancient Glasses and Glazes”, en K. Janssens (ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, John Wiley & Sons. Ltd. 5.1, pp. 275-300.
- EDWARDS H. G. M. (2016): “IR and Raman Spectroscopies, The Study of Art Works”. J. Lindon, G. Tranter y D. Koppenal (eds.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, Elsevier. Vol II. pp. 378-393.
- GARCÍA HERAS, M., RINCÓN LÓPEZ, J. M., JIMENO MARTÍNEZ, A. y VILLEGAS BRONCANO, M.A. (2003): “Estudio arqueométrico de cuetnas de vidrio procedente de la necrópolis de Numancia (siglo II a.C.)”, *Trabajos de Prehistoria*, 60 (1), pp. 173-181.
- GRATUZE B. (2013): “Provenance analysis of Glass Artefacts”, en K. Janssens (ed.), *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, John Wiley & Sons. Ltd. 5.1, pp. 311-343.
- JIMÉNEZ ÁVILA, J. (1999): “Los objetos de vidrio procedentes del yacimiento de Pajares: estudio preliminar”, en S. Celestino Pérez (ed.): *El yacimiento protohistórico de Pajares, Villanueva de la Vera, Cáceres. 1. Las necrópolis y el tesoro áureo*, Memorias de Arqueología Extremeña, 3, pp. 139-152.
- PALOMAR T., PEÑA-POZA J. y CONDE J. F., 2009. “Cuentas de vidrio prerromanas y arqueometría: una valoración de los trabajos realizados en la península Ibérica”. *Zephyrus*, LXIV, pp. 53-62.
- SANZ MÍNGUEZ, C. (1997): *Los vacceos: cultura y ritos funerarios de un pueblo prerromano del valle medio del Duero. La necrópolis de Las Ruedas, Padilla de Duero (Valladolid)*. Arqueología en Castilla y León, Memorias 6, Salamanca.
- SANZ MÍNGUEZ, C. y CORIA NOGUERA, J. C. (2018): “La tumba 144 de la necrópolis de Las Ruedas”, en C. Sanz Mínguez y J.F. Blanco García (eds.), *Novedades arqueológicas en cuatro ciudades vacceas: Dessobriga, Intercatia, Pintia y Cauca*, Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg, Universidad de Valladolid, Valladolid, Monografías, 6, pp. 129-153.
- TORRES MARTÍNEZ, J. F., MARTÍNEZ VELASCO, A. y DE LUIS MARIÑO, S. (2013): “Cuentas de pasta vítrea del oppidum de Monte Bernorio (Villarén, Palencia). Relaciones comerciales en el cantábrico en la Edad del Hierro”, *Sautuola*, XVIII, pp. 133-148.
- TOURNIÉ A., 2006. “Analyse Raman sur site de verres et vitraux anciens: modélisation, procedure, lixiviation et caractérisation”. Paris: PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie, pp. 5-161.

Ángel Carmelo Prieto Colorado
Jorge Manuel Souto Bartolomé
Manuel Avella Romero
Carlos Sanz Mínguez
Universidad de Valladolid