

# Caracterización de vidrios prerromanos: yacimiento vacceo de Pintia

Ángel Carmelo Prieto (1,2), Suset Barroso-Solares (1,2,3), Elvira Rodríguez-Gutiérrez (1,2), Carlos Sanz-Mínguez (1,2) y Javier Pinto(1,2,3)

(1) Grupo de Investigación “Estudio, Preservación y Recuperación del Patrimonio Arqueológico, Histórico y Medioambiental” (AHMat), Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, Paseo de Belén 7, 47011-Valladolid (España)

(2) Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg, Facultad de Filosofía y Letras. Universidad de Valladolid, Valladolid (España)

(3) BioEcoUVA Instituto de Investigación en Bioeconomía, Universidad de Valladolid (España)

## Abstract

This work addresses the archaeometric study of a collection of over one thousand pre-Roman glass beads from the archaeological site of Pintia (Padilla de Duero-Peñafield, Valladolid, Spain). Alongside the morphological and contextual analysis of the entire collection, 150 representative samples, including several unique and singular polychrome specimens, have been studied in detail. The techniques employed include electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray fluorescence, PIXE/PIGE, and X-ray tomography, among others. The combined use of these techniques provides valuable data on the manufacturing processes of the polychrome beads, indicating their production in secondary workshops from primary glass materials with estimated origins ranging from Egypt to Syria-Palestine.

**Key-words** Late Iron Age, glass beads, pre-roman glass, vacceans, archaeometry.

## Resumen

En este trabajo se aborda el estudio arqueométrico de una colección de más de mil cuentas de vidrio prerromanas procedente del yacimiento arqueológico de Pintia (Padilla de Duero-Peñafield, Valladolid, España). Junto al análisis morfológico y contextual de la colección, se han estudiado en detalle unas 150 muestras representativas del conjunto, incluyendo varios ejemplares policromados únicos y singulares, mediante microscopía electrónica, espectroscopia Raman, fluorescencia de rayos X, PIXE/PIGE y tomografía de rayos X, entre otros. El uso combinado de estas técnicas proporciona datos valiosos sobre los procesos de fabricación de las cuentas policromadas, evidenciando su producción en talleres secundarios a partir de vidrios primarios de origen disperso estimado entre Egipto y Siria-Palestina.

**Palabras clave:** Hierro II, cuentas de collar, vidrio prerromano, vacceos, arqueometría.

## 1. Introducción

El Patrimonio arqueológico constituye uno de los principales activos de un territorio que bien gestionado se convierte en motor de nuevos modelos de desarrollo y generador de riqueza localizable. La obligatoriedad de mantener este legado patrimonial implica establecer metodologías de conservación preventiva, sostenibles y de calidad, basadas en protocolos de actuación que, en la mayoría de los casos, requieren de una caracterización físico - química del bien cultural, con determinación de su composición molecular, fases mineralógicas constituyentes y estado de conservación. Conocer plenamente una obra, su contexto, composición, grado de conservación, posibles usos, fábrica y procedencia, requiere de metodología y técnicas instrumentales de análisis de materiales avanzados, preferentemente no invasivas y eficientes a escalas espaciales micrométricas. Como ejemplo de la utilidad de estas técnicas científicas al servicio de la arqueología, se recogen algunos hitos relevantes alcanzados por el grupo AHMat – CEVFW, sobre vidrios procedentes del yacimiento arqueológico vacceo de Pintia, en Padilla de Duero-Peñafield (Valladolid).

La investigación se ha centrado en la caracterización de unas 150 muestras, de un conjunto total de más de 1150 piezas vítreas, entre las cuales existen obras singulares de un alto valor artístico, localizadas principalmente en la necrópolis de Las Ruedas del yacimiento vacceo de Pintia (Padilla de Duero - Peñafiel, Valladolid). El objetivo concreto del estudio se centra en la caracterización morfológica, determinación química elemental semicuantitativa y estudio dinámico vibracional Raman, en un intento combinado por determinar características tecnológicas comunes de su manufactura y posibles correlaciones con áreas de procedencia.

A pesar de que la fabricación de cuentas de vidrio fue incluida por la UNESCO, en 2020 entre el listado de bienes del Patrimonio Cultural Inmaterial de la Humanidad, incorporando, -en 2023-, la técnica del vidrio soplado, presumiblemente ya utilizada en Siria en el siglo I a.C., la mayor parte de los estudios analíticos efectuados sobre objetos arqueológicos de pasta de vidrio, sobre todo los relativos a las cuentas de collar, consideran estos materiales como elementos secundarios y de escaso valor arqueológico. Esto es debido, a veces a su reducido tamaño, otras por aparecer en contextos inconexos con otros hitos relevantes del yacimiento y las más, por relacionarse con tipologías que no permiten establecer correlaciones cronológicas con su manufactura y área de procedencia. A ello, además suele contribuir la escasa calidad del material debido a las bajas temperaturas de fusión utilizadas en su elaboración y/o a su avanzado estado de degradación. No es el caso que nos ocupa.

Disponer de un buen número de objetos de vítreos -más de mil-, en un yacimiento concreto, con una cronología perfectamente contextualizada, acota los anteriores condicionantes y, en gran medida, posibilita conocer mejor las piezas, su funcionalidad, las materias primas que se utilizaron y la tecnología empleada en su manufactura, así como los procesos de alteración sufridos. Para alcanzar objetivos como la determinación de patrones tecnológicos, proceso de fabricación y áreas de producción, es preciso abordar el estudio desde una perspectiva arqueométrica, de manera que las técnicas instrumentales de caracterización estructural de materiales permitan conocer con precisión morfológica superficial con alta resolución espacial, composición química elemental de las fases componentes y estructura interna de estos objetos arqueológicos. En este sentido se han seleccionado técnicas de análisis instrumental como microscopía electrónica con EDX, tomografía de rayos X, fluorescencia de rayos X (FRX), PIXE/PIGE y espectroscopia Raman, cuya eficiencia está suficientemente contrastada en la determinación de estas propiedades en cuentas de vidrio, así como su carácter inocuo para el objeto arqueológico.

## 2. Yacimiento arqueológico de Pintia

El yacimiento arqueológico de Pintia se sitúa en el límite oriental de la región vaccea, en plena Ribera del Duero, entre los municipios de Padilla de Duero y Pesquera de Duero (Valladolid), a ambos lados del río Duero (**Figura. 1**). Se trata de un gran complejo arqueológico cuya delimitación como Zona Arqueológica alcanza 125 ha de superficie. De sus áreas funcionales destaca la ciudad de Las Quintanas, con más de 20 ha de extensión y un notable sistema defensivo. Este “*oppidum*” estaba ubicado en una zona pantanosa que contribuía a su defensa. Por el norte, se defendió de forma natural por el desnivel de 15 m existente en la margen izquierda del río Duero, y al sur mediante un sistema defensivo de poliorcética mediterránea -tipo Siracusa-, con una rampa de tierra, un muro de casi siete metros de ancho, una berma, tres fosos consecutivos y un campo minado.



**Fig.1.** Recreación del yacimiento arqueológico de Pintia, en Padilla de Duero/Peñafiel (Valladolid). (Iván Cuervo Berango – CEVFW/UVa).

El arroyo de Pajares separa el poblado y la necrópolis. Una vez cruzado, en dirección suroeste, se ubicó el crematorio de Los Cenizales y la necrópolis de Las Ruedas, que ocupa unas 6 ha de extensión, con un uso prolongado de seiscientos años. Finalmente, frente a la ciudad, vadeando el río Duero, en el pago de Carralaceña, se instaló un barrio alfarero artesanal, con zona de vivienda, talleres y necrópolis propia (Sanz Mínguez, 1997; 2021; 2024).

### 3. Vidrios prerromanos en Pintia

El vidrio es uno de los materiales más antiguos obtenidos por el hombre jugando un papel trascendental entre los pueblos antiguos, otorgando a sus poseedores un alto prestigio. Desde el descubrimiento y control de su técnica de fabricación, los vidrios han acompañado a la humanidad en diversos formatos, destacando por su frecuencia y dispersión los abalorios y objetos de adorno. Estos desempeñaron un papel crucial en el diseño de vestimentas junto a otros enseres como torques, fibulas o anillos, que a su vez sirven de amuletos protectores. Su estudio permite reconstruir cómo eran estas poblaciones del pasado: sus relaciones y contactos -rutas comerciales-, manera de pensar o de creer, gustos, estética, o la forma de entender su mundo. Existen diversas hipótesis acerca de cómo se obtuvieron los primeros materiales vidriados, si bien todas ellas apuntan hacia un hallazgo de carácter accidental y fortuito. Aunque se han encontrado objetos vidriados procedentes de épocas muy remotas, la hipótesis más probable, es que el vidrio naciera como un subproducto en el seno de las escorias procedentes de los primitivos procesos metalúrgicos usados en el beneficio del cobre.

La producción de vidrio artesanal y sostenida se inicia en Mesopotamia (Siria-Palestina) durante la segunda mitad del III milenio a. C., eclosionando definitivamente en el siglo XVI a. C. en Egipto, desde donde se difunde al mundo Micénico y Griego y posteriormente al resto del Mediterráneo. En la península ibérica las cuentas de vidrio más antiguas encontradas datarían de la Edad del Bronce (1800 a. C.) procedentes de Egipto. Finalmente, la producción y uso del vidrio se generalizó durante la segunda Edad del Hierro (ss. V-I a. C.), generalizándose su producción en época romana, con importantes mejoras en las técnicas de fabricación. La composición química de aquellas cuentas de vidrio estaba constituida por tres óxidos como componentes principales:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ , (vitrificantes, fundentes y estabilizantes) acompañados por otros óxidos minoritarios, incorporados casi siempre como impurezas de las materias primas empleadas. La fusión completa se alcanza a más de 1200 °C, dando lugar a un material homogéneo fácilmente diferenciable del “azul egipcio” (800°C) y de la “fayenza” (900°C), que realmente son materiales cerámicos de cuarzo sinterizado en una matriz vítrea. La estructura del vidrio es la de un material cerámico, rígido, no cristalino, a mitad de camino entre un líquido y un sólido, dado que a pesar de estar constituido por motivos



“SiO<sub>4</sub>” su esqueleto solo presenta orden estructural a corto alcance, producido por una ordenación casual, con una función de autocorrelación -densidad electrónica-, oscilatoria que se anula para largas distancias.

Todas las aplicaciones en ciencia, arte y tecnología del vidrio y esmaltes consisten en una modificación controlada de esta red tridimensional de tetraedros SiO<sub>4</sub> mediante la sustitución de los átomos Si<sup>4+</sup>, 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 consecuentemente, la temperatura de fusión y la viscosidad a una temperatura dada, disminuye. Otras propiedades relacionadas con el número y densidad de enlaces covalentes presentes en la red tridimensional, como la expansión térmica, la difusión de iones, etc., también varían y se modifican.

La mayor parte de las más de 1150 piezas de vidrio halladas en Pintia, han sido localizadas en la necrópolis de Las Ruedas, siendo unas pocas tumbas -13 de las más de 320 actualmente excavadas - las que albergan cuentas de collar. Ello es indicativo de la consideración de bienes de alto prestigio, solo al alcance de una pequeña minoría de las gentes vacceas (Sanz Mínguez et al., 2024).



**Fig. 2.** Cuentas de collar y piezas de vidrio con tipologías diversas, procedentes del yacimiento de Pintia.

Por lo que respecta a la tipología de las muestras y utilizando como criterio de primer orden el morfológico frente al decorativo, se diferencian hasta 15 tipos de abalorios (Fig. 2). La mayoría de los modelos recuperados en la Zona Arqueológica de Pintia son cuentas toroidales simples y anulares, algunos de ellos decorados con ojos o con gallones, siendo estos últimos más numerosos. Dentro de esta familia existe un ejemplar anular doble. La segunda tipología dominante es la esferoidal, caracterizada por un desarrollo casi esférico, que al igual que las precedentes, presentan formatos sin decoración, oculadas y gallonadas. El repertorio recoge varios ejemplares con perfiles en forma de tonelete y con un carácter muy minoritario aparecen cuentas bitroncocónicas (4721 y 4975), triangulares (5187) y cuadradas (5192). Por último, se han registrado dos cuentas cilíndricas, con desarrollo vertical, una de ellas con orlas de estriás sinuosas sobre un fondo azul (4858); la otra presenta dos caras humanas, hallada en la tumba 144, una de las piezas más señeras del conjunto estudiado y que abordaremos como un caso singular.

Respecto a colores y decoraciones del conjunto de piezas, la mayoría de las cuentas son monocromas -1142-, frente a 14 policromas, y entre las cuentas monocromas dominan las de color azul frente a las de otras tonalidades, resaltando cinco ejemplares de tonos azules “estriado nacarado”, en las que el fondo azul se intercala con ondulaciones iridiscentes de tonalidades verdosas, que bien son producto intencionado de fábrica o desalcalinización o alteraciones con pérdidas decorativas superficiales. Entre las cuentas decoradas, las oculadas suponen una minoría frente a las gallonadas, 11 vs 172, siendo mayoría las cuentas que presentan 8 gallones.

En la dirección <https://skfb.ly/oPx7z> se recogen modelos fotogramétricos 3D de algunas piezas representativas, donde se aprecian sus características más relevantes.

#### 4. Técnicas de caracterización

Los estudios de microscopía electrónica se han realizado en la Unidad de Microscopía del LTI de la Universidad de Valladolid, mediante un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental de FEI, Quanta 200FEG, con un sistema de microanálisis de rayos-X integrado Génesis XM2i de EDAX, que permite la observación y análisis de muestras vítreas a presiones ambientales, sin necesidad de metalización superficial.

La tomografía de rayos X de las cuentas de vidrio se realizó utilizando un GE Phoenix V/Tome/XS 240 en el laboratorio de Microscopía y Microtomografía Computarizada de las instalaciones del CENIEH con la colaboración del personal del Centro Nacional de Investigación sobre la Evolución Humana.

La composición elemental de las cuentas de vidrio se estudió, por un lado, utilizando el espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía M4 Tornado (Bruker Nano GmbH) del Grupo de Investigación IBeA (Ikerkuntza eta Berrikuntza Analitikoa) de la UPV/EHU. Las mediciones de PIXE y PIGE (emisión de rayos X y rayos gamma inducidas por protones) se llevaron a cabo en las instalaciones de NewAGLAE (C2RMF, Museo del Louvre, París, Francia) a través del programa de acceso transnacional IPERION HS, de la Unión Europea. El análisis de componentes principales (PCA) con tratamiento estadístico de multivariantes, permite clasificar los vidrios -con ayuda bibliográfica- según su composición química.

El análisis dinámico vibracional Raman de las cuentas de vidrio, se efectuó en un espectrómetro UV Raman Horiba-Jobin Yvon LABRAM HR 800 de alta resolución, con láser de estado sólido (532,8 nm), en modo microscópico de retrodispersión con magnificaciones 100x, alcanzando resoluciones laterales inferiores a 1  $\mu\text{m}$ .

#### 5. Discusión de resultados

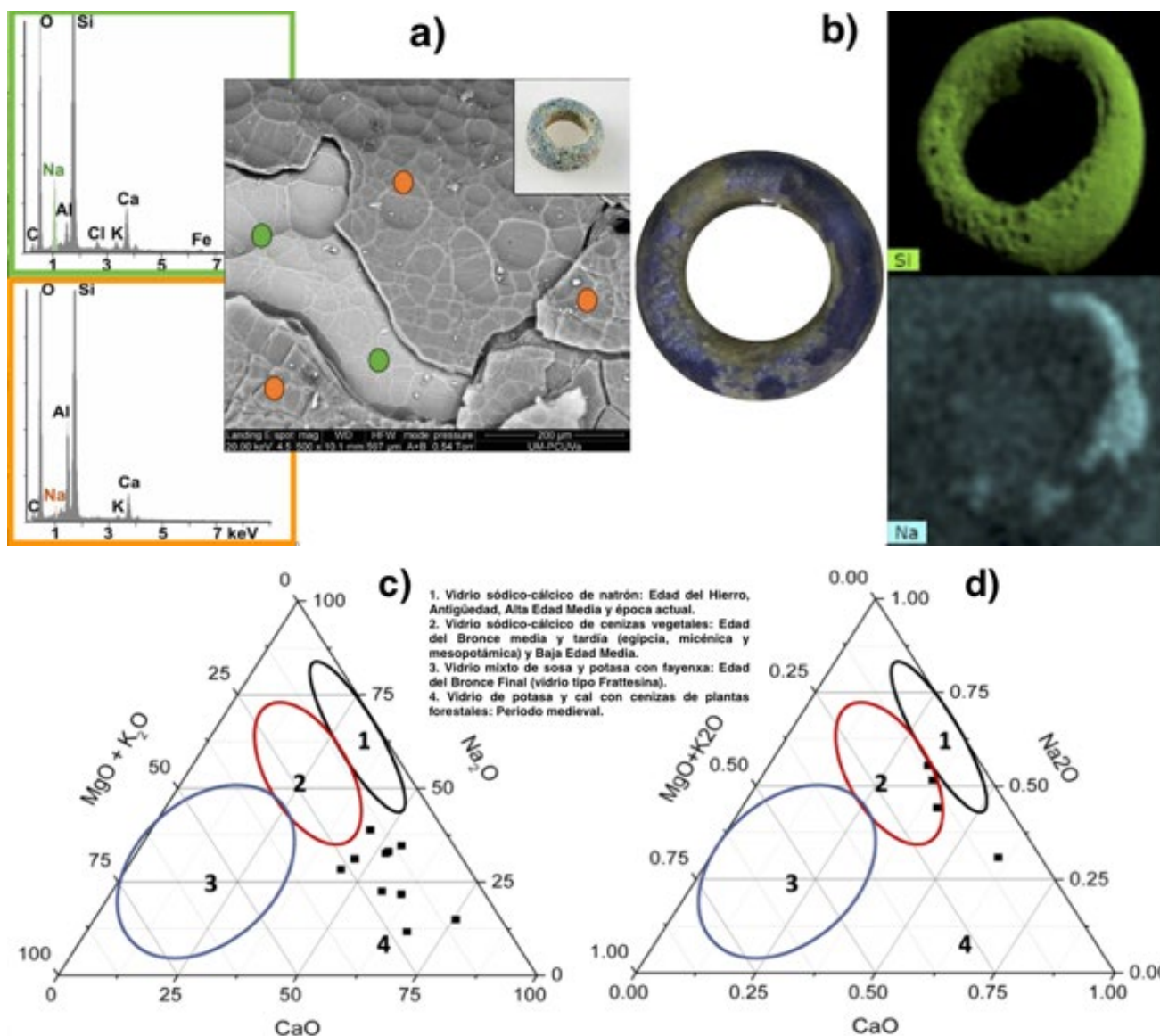
La ausencia de fuentes escritas y arqueológicas deja sin respuesta a muchas preguntas que esta colección de cuentas de vidrio suscita: ¿De dónde proceden? ¿Cómo se fabricaron las más complejas? ¿Qué paleta pictórica se empleó para darles color? ¿Cómo llegaron hasta Pintia? Como anticipamos, el estudio arqueométrico pretende dar respuesta a estos interrogantes.

Para dilucidar el origen de los vidrios primarios utilizados en la fabricación de estos abalorios existen dos métodos bien establecidos. El primero parte del análisis de la composición química de vidrios prerromanos, fundamentalmente de los óxidos fundentes empleados en su fabricación (Gratuze, 2013), siendo posible diferenciar entre vidrios fabricados con cenizas de especies vegetales (ricos en Mg-K) y otros con natrón ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). El segundo método determina la procedencia del vidrio primario por el origen de las arenas utilizadas como materia prima, a través de su contenido en elementos traza (Rolland, 2021). En ambos casos es preciso conocer la composición original del vidrio, empleando técnicas mínimamente invasivas (LA-ICP-MS), lo que dificulta su aplicación a las muestras de Pintia. A su vez, debemos considerar que el uso de técnicas no destructivas, al estar limitada su resolución espacial a la superficie externa, las mediciones a veces se ven afectadas severamente por la existencia de alteraciones superficiales -desalcalinización-, que implica la pérdida de fundentes ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ) en las capas externas, resultado de ataques hidrolíticos por la humedad ambiental a la que han sido sometidas durante siglos.

En un estudio inicial de 15 piezas representativas (Pinto et al., 2021), los contenidos en óxidos minoritarios y mayoritarios proporcionados por EDX, indican que son vidrios de silicatos sódico-cálcicos, como cabría esperar por su cronología. También se constata que los fundentes empleados para su fabricación son, tanto natrón como cenizas de especies vegetales, lo que sugiere al menos dos procedencias para los vidrios primarios empleados en la elaboración de esos abalorios. En esa época los principales centros de producción de vidrios primarios se encontraban en Egipto y Siria-Palestina, distribuyéndose por toda la cuenca mediterránea, alcanzando incluso el norte de Europa. Sin embargo, la elaboración de las cuentas no se realizaba exclusivamente en esas dos regiones, sino que existían talleres secundarios en otros territorios, que también las elaboraban a partir de bloques de vidrio importados, complicando la determinación del origen concreto de las cuentas de vidrios.

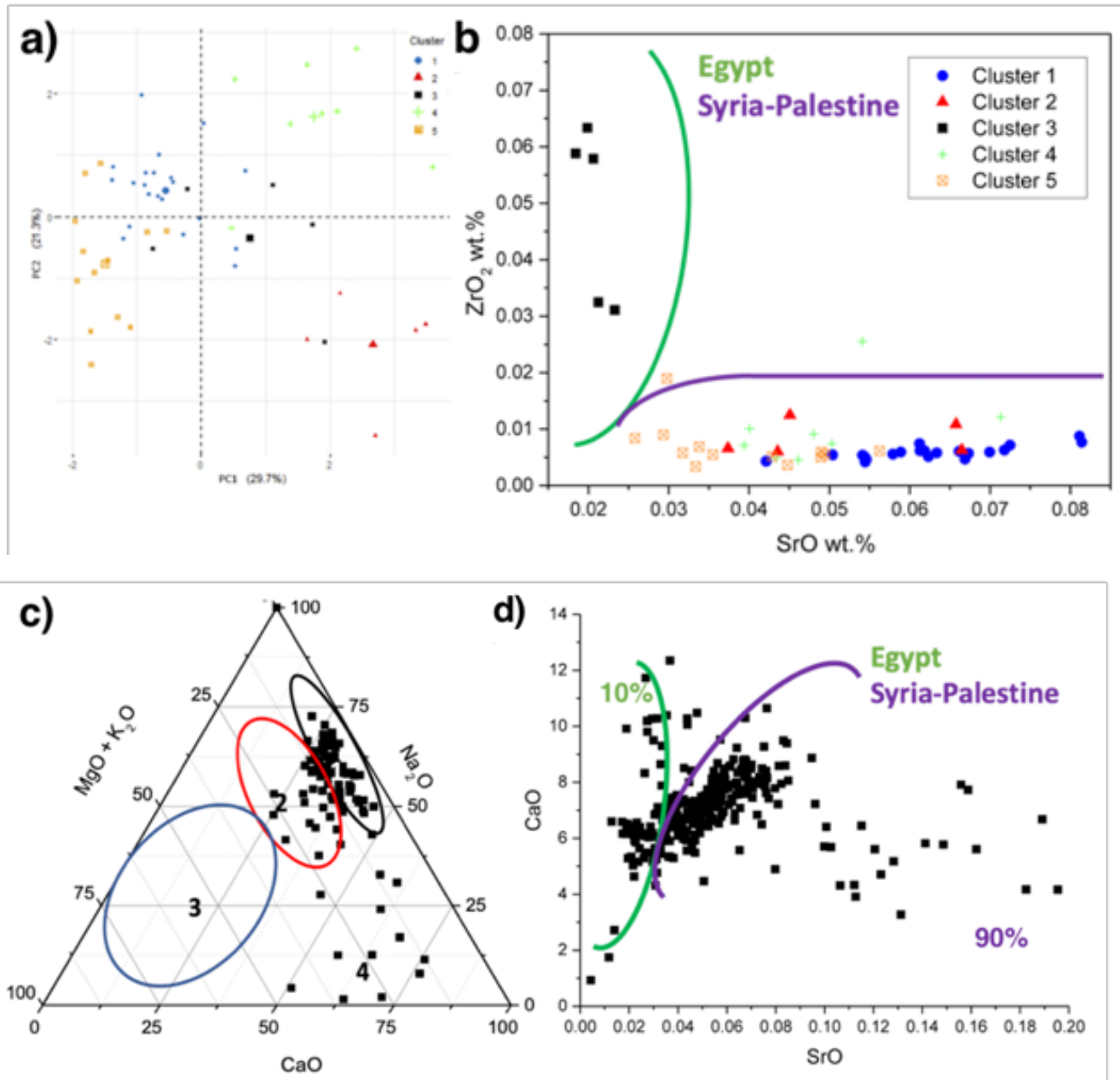
El proceso de desalcalinización superficial se observa a partir de los datos de EDX de un abalorio con estratificaciones por descamación superficial (Fig. 3a), donde es patente la pérdida de importantes cantidades de Na en las capas más externas y alteradas. Análogamente, la cartografía química elemental obtenida por FRX (Fig. 3b), muestra este déficit de Na vs Si, en zonas alteradas. El posicionamiento en el diagrama ternario " $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{MgO}$ + $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ ", que muestra la clasificación de grupos químicos del vidrio en función del agente fundente (Gratuze, 2013), mientras que las concentraciones obtenidas por FRX (Fig. 3c) no encajan en ningún grupo, las obtenidas mediante PIXE/PIGE

(Fig. 3d), se concentran mayoritariamente en las Edades del Bronce y del Hierro. Por consiguiente, las concentraciones obtenidas por FRX debido a la incertidumbre del contenido en Na y las discrepancias cuantitativas ofrecidas entre los análisis de EDX, FRX y PIXE/PIGE, -hasta un factor x3 en el %PbO-, obliga a utilizar estándares que brinden información cuantitativa precisa.



**Fig.3.** a) Micrografía ESEM y espectros EDX mostrando diferencias de contenido elemental de Na en la estratificación producida por desalcalinización. b) Cartografía de Si vs Na mediante FRX mostrando distribución ubicua de Si frente a la presencia de Na solo en zonas bien preservadas. c y d) Posicionamiento de muestras en función del agente fundente en el diagrama ternario  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}$  a partir de datos de FRX y PIXE/PIGE, respectivamente (Los grupos 1, 2 y 3 son característicos de la producción de vidrio de la Edad del Bronce y de la Edad del Hierro).

Para determinar el origen de las arenas empleadas en la fábrica del vidrio primario se utilizan los datos del análisis PIXE/PIGE, que ofrecen una valiosa información frente a los aportados por FRX, cuyos límites de detección merman su aplicabilidad en la metodología de Rolland. El estudio se efectuó sobre una selección de 150 abalorios, en general en buen estado de conservación y representativos de las distintas tipologías, colores y cronologías, recogiendo los resultados en la Fig. 4.



**Fig.4.** a) Tratamiento estadístico multivariable de los datos de concentración química elemental, aplicando técnicas de análisis de componentes principales, se identifican 5 grupos diferente. b) Análisis de componentes principales -ZrO<sub>2</sub> vs SrO (Rolland, 2021)- con elementos traza, representándose en código de colores los 5 grupos diferenciados mediante PCA. c) Posicionamiento de muestras en función del agente fundente en el diagrama ternario -Na<sub>2</sub>O-MgO+K<sub>2</sub>O- (Gratuze, 2013). d) Diferenciación de abalorios en función contenido CaO vs SrO (Rolland, 2021).

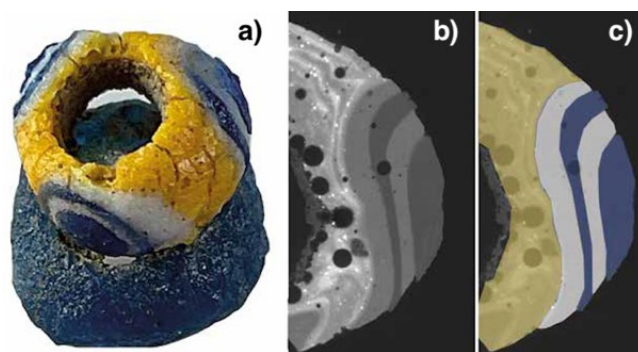
El tratamiento estadístico multivariable de componentes principales permite identificar hasta 5 grupos diferentes (Fig. 4a). Incluyendo en la clasificación los elementos traza (Fig. 4b), se pueden diferenciar los cinco grupos precedentes, entre vidrios de Egipto y de Siria-Palestina, según sus concentraciones relativas de ZrO<sub>2</sub>-SrO. Estos resultados permitirán diferenciar los orígenes de las cuentas, incluso cuando no estén disponibles las concentraciones de elementos traza (nótese que el tratamiento PCA se llevó a cabo únicamente con elementos mayoritarios). Con relación a los fundentes (Fig. 4c), se confirma el empleo de al menos dos “recetas” distintas para la fabricación de estos vidrios, natrón o cenizas de especies vegetales. Respecto a la clasificación propuesta por J. Rolland (Fig. 4d), se pone de manifiesto que a Pintia llegaron cuentas de vidrio cuyo origen se remonta tanto a las arenas de Egipto como a las de Siria-Palestina, siendo estas últimas las más frecuentes.

El diferente poder de penetración de la radiación X frente a la  $\gamma$ , permite a través de las concentraciones de Na obtenidas por radiación PIXE/PIGE, evaluar el estado de preservación de las muestras. El 75% de las muestras de



Pintia presentan un estado aceptable, siendo un 10% los abalorios excepcionalmente bien conservados. Un importante número de piezas sufrieron un deterioro rápido y puntual, al ser utilizadas como parte del ajuar viático en la pira funeraria de sus propietarios. Ello ofrece una oportunidad excepcional para correlacionar los espectros Raman de los abalorios con las temperaturas a la que el vidrio es fabricado o transformado en el proceso de incineración. Estos estudios son posibles gracias al fuerte carácter mesodésmico de los iones tetraédricos ( $\text{SiO}_4$ )<sup>-4</sup>, por el cual los vidrios presentan grados de polimerización al compartir sus oxígenos apicales generando entramados de los tipos: ( $\text{Si}_2\text{O}_7$ )<sup>-6</sup>, ( $\text{Si}_3\text{O}_9$ )<sup>-6</sup>, ( $\text{Si}_4\text{O}_{12}$ )<sup>-8</sup>, ( $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ )<sup>-12</sup> y ( $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ )<sup>-12</sup>. Estos radicales presentan una dinámica vibracional en dispersión Raman muy bien definida que, en primera aproximación, podemos considerar como una contribución de deformaciones de tensión  $\nu(\text{Si-O})$ , de flexión  $\delta(\text{Si-O})$ , y libraciones (rotaciones impedidas) colectivas de la red Si-O-Si. Un modelo dinámico simplificado, centrado en el rango espectral de 200-1300  $\text{cm}^{-1}$ , puede utilizarse como guía aproximada para la diferenciación térmica de los procesos de fabricación del vidrio (Colomban et al. 2006). Para ello, se utiliza el índice de polimerización  $-I_p$ , definido como la relación de intensidades integradas de las bandas Raman de deformación angular  $\delta(\text{Si-O})$ , centradas entorno a 500  $\text{cm}^{-1}$  y de las bandas de tensión  $\nu(\text{Si-O})$ , situadas a  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ , ( $I_p = A_{500}/A_{1000}$ ). La relación empírica entre el índice de polimerización, la composición de las cuentas de vidrio y las temperaturas de procesamiento está bien documentada (Colomban, 2003; Colomban Ph., Paulsen O., 2005). Un estudio previo de 15 cuentas de vidrio bien preservadas (Pinto et al., 2021) arroja un rango de temperaturas de fabricación entre 1000 y 1200  $^\circ\text{C}$ , en consonancia con las temperaturas y tecnología de los hornos de esa época. Las cuentas deformadas por la cremación indican una alteración térmica centrada en torno a los 600  $^\circ\text{C}$  (Pinto et al., 2021). Esta temperatura se correspondería con la alcanzada en la cremación del cadáver y encaja perfectamente con las estimaciones realizadas a partir de los restos óseos localizados en las urnas cinerarias.

Determinadas las temperaturas, interesa profundizar en la tecnología de fabricación, sobre todo de aquellos abalorios complejos, como los policromos oculados, que por su carácter singular suscitan curiosidad sobre su elaboración.



**Fig.5.** a) Abalorio 4662, cuenta doble oculada con el cuerpo amarillo y los “ojos” en blanco y azul. b) Sección transversal de la reconstrucción tomográfica computacional de rayos X. c) Imagen compuesta de capas cromáticas en falso color.

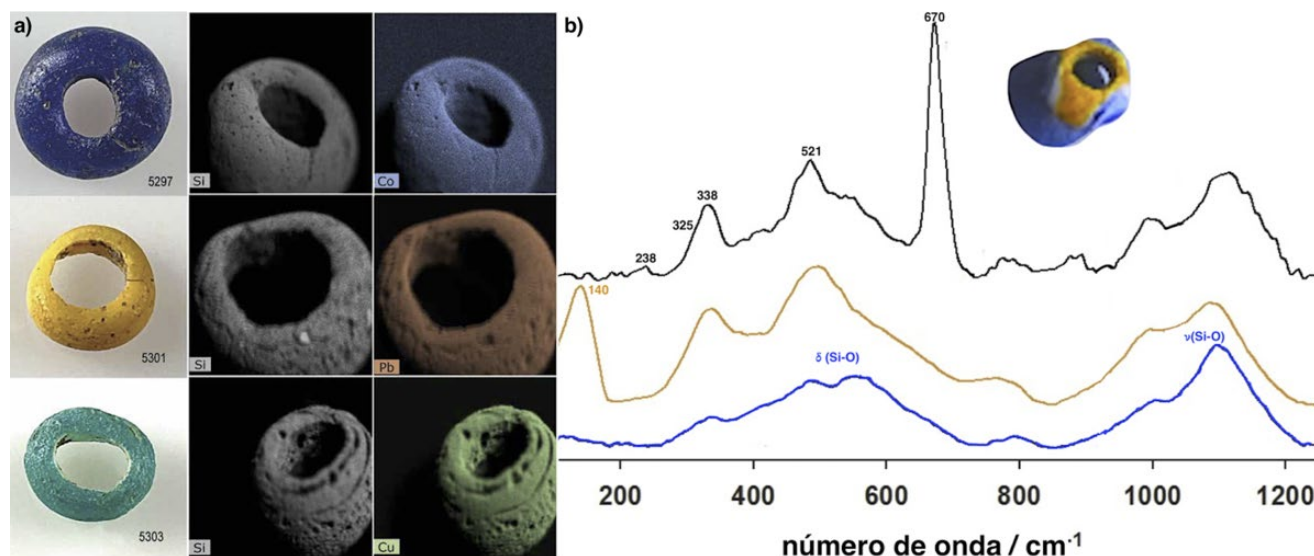
La tomografía computarizada de rayos X permite reconstruir detalles del interior, mediante modelos tridimensionales de las fases componentes con diferente densidad. El abalorio 4662 -compuesto por dos cuentas, una de ellas con tonalidades amarillas, blancas y azules en círculos concéntricos a modo de “ojos”- (Fig. 5a), cuya replica experimental demuestra que los “ojos” son fruto de aplicar sucesivas capas de vidrio de distintos colores. Por tanto, secciones transversales del abalorio deben presentar una estructura de varias capas cromáticas de vidrios, que es precisamente lo obtenido mediante tomografía computarizada de rayos X, como se observa en las Fig. 5b y 5c.

Atención especial merece conocer la paleta cromática utilizada para la coloración de esta colección de abalorios. La fluorescencia de rayos X, extrae información sobre los elementos químicos que están presentes y permite efectuar cartografía química con imágenes de distribución de elementos característicos. La Fig. 6a, muestra como el silicio (Si), es ubicuo en tres cuentas -azul 5297, amarilla 5301 y verde 5302- mientras que los elementos cromóforos utilizados son Co+Mn; Ca+Sb y Cu, respectivamente.

La espectroscopia Raman permite profundizar en los compuestos y/o minerales utilizados como pigmentos. En la Fig. 6b se muestran los registros Raman de una cuenta similar al abalorio 4662. Todos los espectros presentan las bandas de deformación y estiramiento (Si-O) a 500 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, características de los vidrios silicatados sódico-cálcicos. Además, las zonas amarillas presentan un pico intenso y bien definido centrado en 140  $\text{cm}^{-1}$ , atribuible a la vibración  $\nu(\text{Pb-O})$  de Litargirio, fase tetragonal del monóxido de Pb II. Las áreas blancas,



muestran un pico intenso a unos 670-675  $\text{cm}^{-1}$ , atribuible al modo interno del antimoniato de calcio  $-\text{CaSb}_2\text{O}_6-$ , utilizado en la Edad del Hierro como opacificante para aumentar la dureza del material y como cromóforo blanco. (Pinto et al. 2021).

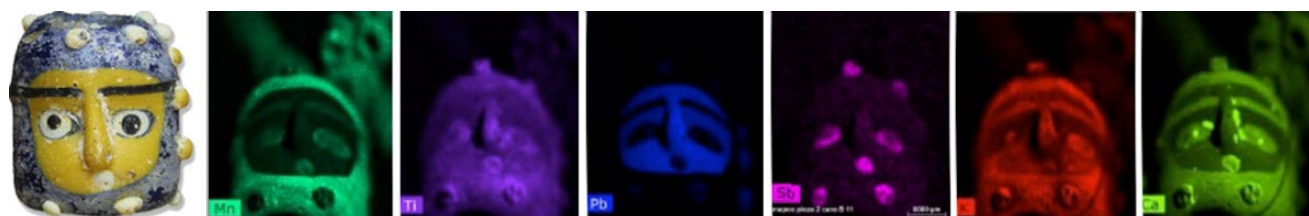


**Fig. 6.** a) Mapas de distribución de elementos en tres cuentas de vidrio -azul, amarilla y verde-, obtenidos mediante fluorescencia de rayos X. b) Espectros Raman característicos de tres fases vítreas de color de un abalorio oculado.

Los espectros Raman de las áreas azules del abalorio, no proporcionan evidencias claras sobre los pigmentos empleados. El estudio general muestra que capas de vidrio negras se obtienen a partir de fases ferrosas (hematites), y para las naranjas utilizan óxidos de plomo y antimonio, dando lugar al antimoniato de plomo (amarillo de Nápoles). La utilización de difracción de rayos-X en modo micro no invasivo complementaría notablemente la caracterización.

## 6. Un caso singular: Abalorio bifacial policromado

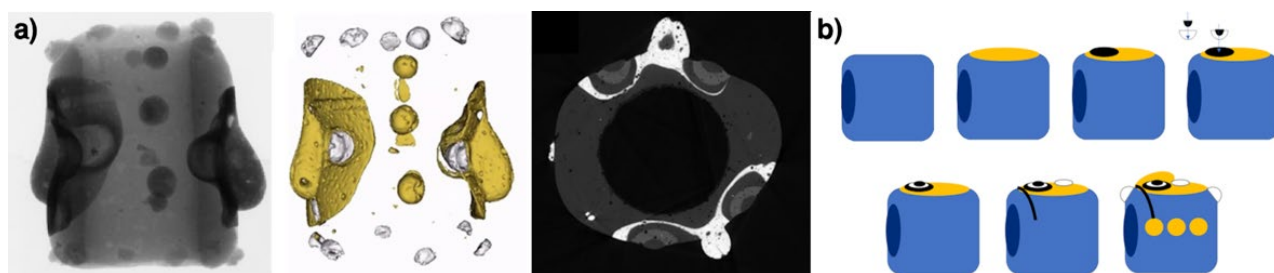
La artesanía del vidrio prerromano alcanzó su máximo apogeo con el desarrollo de complejas cuentas de vidrio policromadas, siendo los colgantes de vidrio fenicios el ejemplo más exquisito y elaborado. La singularidad y complejidad de tales hallazgos podrían revelar información clave para la comprensión de la producción y comercio de piezas de vidrio en esa época. Sin embargo, estos hallazgos prácticamente nunca han sido estudiados desde una perspectiva arqueométrica. El abalorio bifacial de vidrio policromado (pieza 5422), en excelente estado de conservación y con un contexto arqueológico bien definido -tumba 144 de Las Ruedas (siglos II-I a. C.),- permite efectuar el primer estudio completo y detallado de un colgante de vidrio fenicio (Barroso-Solares, et al., 2024). Mediante ESEM+EDX se manifiestan pequeñas alteraciones superficiales, que indican procesos de carbonatación. Los análisis micro químicos de FRX conjugados con la espectroscopia Raman de los vidrios coloreados, revelan una composición compatible con el uso de natrón ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), como agente fundente, característico del vidrio fenicio.



**Fig. 7.** Abalorio bifacial policromado (s. II-I a.C.) y cartografía química con distribución de Mn, Ti, Pb, Sb, K y Ca por Fluorescencia de rayos X.

Los cromóforos y pigmentos empleados (Fig. 7), son: Mn, Cu y Co para el azul, Fe-S para el negro,  $\text{CaSb}_2\text{O}_7$  y  $\text{CaSb}_2\text{O}_7 + \text{TiO}_2$  para dos fases de vidrios blancos, óxido triple piroclórico ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-x/2}$ ) y óxidos de plomo para el vidrio amarillo, evidenciando uno de los primeros usos de este óxido triple como pigmento amarillo.

Finalmente, la identificación mediante espectroscopia Raman de  $\text{CaSb}_2\text{O}_7$  y de la fase  $\beta$  de  $\text{CaSiO}_3$ , así como las características de los espectros Raman de la matriz vítrea azul, a través de su índice de polimerización  $-I_p-$ , indican un proceso de elaboración con temperaturas que no superan los 1100 C.



**Fig.8.** a) Radiografía del abalorio 5422, con imagen parcial de densidades diferenciales y sección transversal de una reconstrucción tomográfica del colgante. b) Esquema simplificado del proceso de elaboración del abalorio bifacial.

El procedimiento de fabricación del colgante se ha estimado con ayuda de la tomografía computarizada de rayos X (Fig. 8a). Un esquema simple del proceso se recoge en la Fig. 8b. Se parte de un vidrio primario azul, procedente de Siria-Palestina, que se colocó en torno a un núcleo de arcilla que da su forma cilíndrica. Sobre esa capa de vidrio azul, aún fundido, se colocaron dos gotas de vidrio amarillo fundido, una a cada lado, modelándolas sobre la superficie del vidrio azul para dar forma a cada una de las caras. Posteriormente, se incorporan los detalles de los rasgos faciales.

Las cejas se crearon a partir de una tira de sección circular de vidrio negro fundido, que rodea el perímetro del cilindro. Tradicionalmente se consideraba que, una vez modelada la cavidad ocular con una varilla, se depositan capas sucesivas de vidrios de distintos colores para dar forma a los ojos, en un procedimiento análogo al de los abalorios oculados. No obstante, el análisis tomográfico no avala este procedimiento, si no que evidencia del uso de piezas prefabricadas para los ojos, avalado por los espectros Raman de las escleras de ambas caras, diferentes. Estos indicios apuntan a la creación del colgante en un taller secundario.

## 7. Conclusiones

La colección de cuentas de vidrio recuperada en Pintia ofrece una oportunidad única para profundizar en el conocimiento sobre el vidrio antiguo, rutas comerciales y las relaciones económico-políticas entre los vacceos y otras culturas. El uso combinado de las técnicas no invasivas de análisis propuestas proporciona detalles precisos sobre la producción, procedencia y conservación de cuentas de vidrio prerromanas. La tomografía de rayos X ha revelado los detalles internos de un colgante de vidrio policromado, evidenciando su ruta de producción. La combinación a nivel microscópico de fluorescencia de rayos X y espectroscopia Raman reveló la amplia gama de pigmentos empleados en las diversas fases del vidrio. En particular, se ha evidenciado uno de los usos más antiguos de pigmentos amarillos de Nápoles modificados. La comparación de los datos de composición proporcionados por fluorescencia de rayos X y PIXE/PIGE evidencia la posibilidad de cuantificación y determinación de áreas de procedencia a partir de componentes principales sin usar estándares. Los resultados de PIXE/PIGE sugirieron la procedencia de los vidrios primarios de Siria-Palestina, a la vez que el estudio de un abalorio singular sugirió la fabricación de abalorios con núcleo de vidrio primario en un taller secundario.

## Agradecimientos

Trabajo financiado por la Junta de Castilla y León y el programa UE-FEDER (CLU-2019-04 y VA210P20), MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y el programa UE NextGenerationEU/PRTR (PLEC2021-007705), y MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ y FEDER “Una manera de hacer Europa” (PID2022- 142495NB-I00). Se agradece el apoyo financiero de “Access to Research Infrastructures activity in the Horizon 2020 Programme of the EU” (IPERION HS Grant Agreement n.871034). Asimismo, los autores agradecen la colaboración en el estudio analítico del CENIEH (Burgos) y del grupo de investigación IBeA de la UPV/EHU (Bilbao), y al grupo TEMPOS Vega Sicilia (Valladolid, España) por el patrocinio del Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg.

## Referencias

- Barroso-Solares, S., Estalayo, E., Aramendia, J., Rodriguez-Gutierrez, E., Sanz-Minguez, C., Prieto, A.C., Madariaga, J. M. and Pinto, J. (2024): A multi-technique approach to unveil the composition and fabrication of a pre-Roman glass masterpiece: a double-faced human-head shape polychrome glass pendant (2<sup>nd</sup>-1<sup>st</sup> c. BC). *Archaeological and Anthropological Sciences*, DOI: 10.1007/s12520-024-02062-w.
- Colomban, Ph. (2003): Polymerization degree and Raman identification of ancient glasses used for jewelry, ceramic enamels and mosaics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323, 180–187.
- Colomban P., Paulsen O. (2005): Non-destructive determination of the structure and composition of glazes by Raman spectroscopy. *J Amer Ceram Soc* 88 (2), 390-395.
- Gratuze B. (2013): Provenance Analysis of Glass Artefacts in “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”, I, 201-234.
- Pinto, J., Prieto, A. C., Coria-Noguera, J. C., Sanz-Minguez, C. y Souto, J. (2021): Investigating glass beads and the funerary rituals of ancient Vaccaei culture (S. IV-I BC) by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 52, 170-185. <https://doi.org/10.1002/jrs.6049>.
- Rolland, J. (2021): *La verre de l'Europe celtique in Approches archéométriques, technologiques et sociales d'un artisanat du prestige au second âge du fer*. Leiden: Sidestone Press.
- Sanz Minguez, 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: Junta de Castilla y León.
- Sanz Minguez, C. (2021): “Vacceos como vacceos: el fin del paradigma arqueológico de la Celtiberización en la cuenca media del Duero. Cuarenta años de investigaciones en Pintia (1979-2019)”, en “Actualidad de la investigación arqueológica en España III” (2020-2021). Madrid: Ministerio de Cultura y Deporte, 319-340.
- Sanz Minguez, C. (2024): “Pintia, la ciudad vaccea del Duratón (Padilla de Duero/Peñañiel, Pesquera de Duero, Torre de Peñañiel y Curiel de Duero)”. En S. Martínez Caballero y R. Martín Vela (coords.), *Celtíberos y vacceos. Origen y desarrollo de la ciudad en la Protohistoria en el alto y medio Duero*, Anejos de Segovia Histórica, 6. Segovia: Museo de Segovia, 225-252.
- Sanz Minguez, C., Pinto, J. (eds.) (2024): *Pintia. Joyas de vidrio para la eternidad. Vaccea, La otra mirada*, 14. Catálogo de la exposición. Valladolid: CEVFW-UVa