

Aplicación de la Microscopía Electrónica de Barrido al estudio de los acabados de cerámica antigua de Galicia

LANTES-SUÁREZ, O.¹; PRIETO-MARTÍNEZ, P.²; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.³

¹ Unidade de Arqueometría, RIAIDT, Universidad de Santiago de Compostela. e-mail: oscar.lantes@usc.es; tlf. 881816223.

² Dpto. Historia I. Facultade de Xeografía e Historia. Universidade de Santiago de Compostela.

³ Dpto. Edafoloxía e Química Agrícola. Facultade de Biología. Universidade de Santiago de Compostela.

Recibido o 30 de Novembro de 2010

Aceptado o 2 de Febreiro de 2011

RESUMEN

La Microscopía Electrónica de Barrido con microsonda de análisis elemental acoplada (MEB-EDX; SEM-EDS) se ha mostrado como una técnica muy útil y resolutive para el análisis de decoraciones y acabados de cerámica antigua, permitiendo caracterizar composicionalmente los mismos y resolver interrogantes tecnológicos y de procedencia de las materias primas. A estas capacidades se le une la ventaja de poder utilizarla como técnica exploratoria ayudando a decidir la estrategia analítica posterior. El objetivo que se plantea en este estudio, en un nivel metodológico, es mostrar la diversa información que puede proporcionar la MEB-EDX en cerámicas de diversas cronologías y diferentes problemáticas tecnológicas.

Palabras clave

MEB-EDX; Arqueometría, Cerámica gallega

ABSTRACT

Scanning electron microscopy supplemented with energy dispersive X-ray spectroscopy demonstrated to be a useful technique to analyze decorations and finishings of ancient pottery, enabling the characterization of their composition and to obtain information on technological as well as provenance issues. To these capabilities it is added its use as an explorative technique in helping to define the best analytical approach for subsequent investigations. The objective of this study is to show the diverse types of information provided by SEM-EDX. To this end we describe the analyses of six ceramics of different chronology and with different technological problematics.

Keywords

SEM-EDS; Archaeometry, Galician pottery

INTRODUCCIÓN

La Microscopía Electrónica se lleva utilizando desde hace tiempo como técnica analítica

en los análisis arqueométricos, en concreto en los estudios de cerámica prehistórica (TITE Y MANIATIS, 1975; TITE ET AL., 1982; TITE, 1992; OWNBY, 2004). Por lo general se usa la variante de barrido (Microscopía Electrónica de Barrido, MEB) aunque en algunas ocasiones se ha experimentado también con la variante de transmisión (MET) (MATA ET AL., 2002). En la Península Ibérica se ha utilizado en diversas ocasiones para la caracterización de fragmentos cerámicos y de los acabados (p. ej. GARCÍA-HERAS Y RINCÓN, 1996; PÉREZ-ARANTEGUI ET AL., 1999; ODRIOZOLA Y HURTADO, 2007), sin embargo, en Galicia nunca se ha utilizado la Microscopía Electrónica con estos fines en cerámica antigua.

En este trabajo se recogen cinco ejemplos en los que hemos utilizado la MEB con microsonda acoplada (EDX) para el análisis y la caracterización de las superficies de cerámicas que presentan diferentes problemáticas debido al tipo de decoración o acabado que se les aplicó. Las cronologías a las que pertenecen abarcan desde períodos prehistóricos hasta la época actual: Edad del Bronce (incrustación de pasta blanca en un vaso Campaniforme); época Romana (engobe de un cuenco de *Terra Sigillata*); época Galaico-Romana (bruñido de una olla indígena); Baja Edad Media (vidriado de una jarra); época Moderna (vidriado de una jarra); época Contemporánea (vidriado de un plato). Estas muestras fueron seleccionadas de entre un conjunto muy amplio de cerámicas de diversas tipologías y cronologías, caracterizado formalmente por nosotros con anterioridad. Todas las pastas están asimismo caracterizadas mineralógica y geoquímicamente, en al-

gún caso publicadas (LANTES-SUÁREZ ET AL., 2010) y en otros en fase de elaboración.

La técnica y la preparación de la muestra

El microscopio electrónico utilizado es un equipo que permite la observación de la superficie de materiales, obteniendo imágenes de hasta 1.000.000 de aumentos y una resolución de hasta 3 nm en presión variable. El funcionamiento se basa en la incidencia de un haz electrónico sobre una muestra conductora. Este haz se enfoca en un punto en el que se lleva a cabo un barrido de la superficie. El resultado de la interacción es la emisión de diversas señales: electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X, entre otros. Estas señales son captadas por detectores que las procesan, posteriormente se amplifican y se transforman en señales eléctricas que son codificadas como píxeles en un monitor.

El equipo es un EVO LS15 con sonda de microanálisis acoplada (EDX) (Figura 1). El voltaje varía entre 0,3 y 30 Kv en presión variable. Posee detectores de electrones secundarios, retrodispersados y de rayos X. Para observar las muestras sin necesidad de sombrear se trabaja en presión variable. El sistema de microanálisis EDX (Oxford-Inca Analyzer) permite detectar elementos químicos a partir del berilio. La recogida de información de la composición elemental se llevó a cabo tanto en modo puntual (analizando la composición de un punto de la superficie de la muestra), como en modo de barrido (se realiza un mapa elemental de un área seleccionada). La intensidad de trabajo ha sido variable y el voltaje se fijó en 20 KV.



Figura 1: Equipo de MEB-EDX utilizado en el análisis (Unidade ME-C. RIAIDT. USC).

El fragmento seleccionando de entre los disponibles para un mismo recipiente fue el más prescindible desde un punto de vista morfológico, siempre que se asegurase la representatividad composicional de la misma.

En los análisis de superficie la muestra se utilizó sin preparación previa. Además, también se analizó la masa interna de la cerámica tras la realización de un corte transversal y, en ocasiones, un posterior pulido con una fresa de diamante. No fue necesario realizar ningún tipo de sombreado en la muestra ya que a los aumentos a los que se trabajó la presión variable hace innecesario este tipo de pretratamiento; lo cual ahorra costes, tiempo y generación de artefactos y alteraciones en las muestras.

Cerámica de la Edad del Bronce

Este vaso cerámico con incrustación de pasta blanca en su decoración, se recuperó durante la prospección realizada en el lugar de Mirallos, Serra de O Bocelo, en del punto arqueológico *PA 179* que está catalogado como un asentamiento (PRIETO-MARTÍNEZ, 1999). Se trata de una cerámica campaniforme del Bronce Inicial, con decoración incisa e impresa con punzón variante *Herringbone*. La pieza sometida a análisis es un fragmento de panza, código de muestra Be05; Figura 2).

Uno de los interrogantes que presenta esta pieza es conocer la composición de la decoración de pasta blanca y saber si ésta es similar a la composición del cuerpo cerámico o matriz. El objetivo es determinar si ha habido una selección de materiales distintos para la elaboración de la pasta.

La superficie del fragmento se analizó en MEB-EDX sin manipulación ni procesado. Este análisis exploratorio permite –sin alterar la muestra- obtener información inicial de la misma y con ella decidir la mejor estrategia analítica posterior que maximice la información obtenida. La micrografía electrónica de la pieza (Figura 2) muestra un surco impreso en la superficie que está relleno parcialmente de pasta blanca. Se realizó un espectro en el área de la pasta blanca y otro en la parte del cuerpo cerámico y se comprobó como ambos tenían la misma composición elemental (O, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe y algo de Ni) si bien las

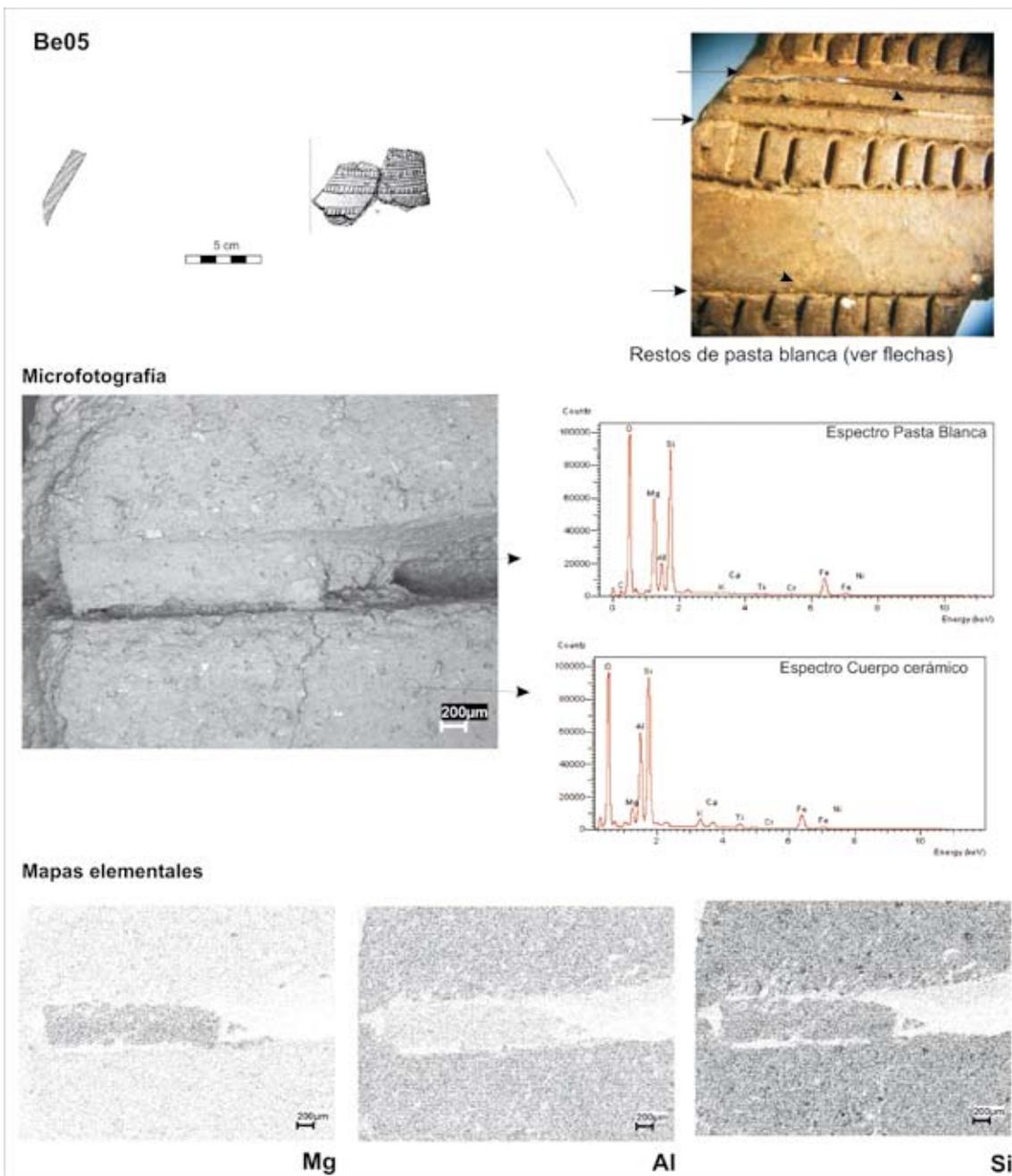


Figura 2: Dibujo, fotografía, microfotografía, espectros de composición elemental y mapas de magnesio, aluminio y silicio del fragmento de cerámica de la Edad del Bronce.

concentraciones diferían, en especial para el Mg y el Al. La concentración de Mg fue mayor en la pasta blanca y la del Al en el cuerpo cerámico (Figura 2). Se realizó un mapa del área para comprobar si esto se correspondía al conjunto de la incrustación y permitía diferenciar el área del cuerpo cerámico. Nuevamente comprobamos que, en relación a la matriz, el Mg estaba más concentrado en la pasta blanca y el Al menos (como se puede ver en los mapas elementales de la Figura 2, donde las

áreas más oscuras representan mayores concentraciones). El Si no presentó diferencias de concentración entre la pasta y el cuerpo. El área que se ve de tono blanquecino en el mapa elemental se corresponde con el hueco del canal de la impresión donde no había pasta blanca. La pregunta que surge de estos resultados es si los materiales empleados para elaborar las pastas podrían ser los mismos y provenir de la misma fuente que los empleados para el cuerpo cerámico.

Hay que decir que en la mayoría de las cerámicas con decoración de pasta blanca de Galicia quedan muy pocos restos conservados de pasta incrustada, como se verifica en el fragmento que estudiamos. Por ello, la obtención de suficiente material para su análisis resulta casi imposible en ocasiones. En el caso de esta cerámica, posteriormente al análisis MEB sí se pudieron obtener algunos miligramos de pasta blanca que fueron analizados por la técnica de difracción de rayos X (LANTES ET AL., 2010). Esto permitió saber que la pasta blanca estaba compuesta por talco, serpentina, cuarzo, plagioclasa y diópsido, y el cuerpo cerámico por anfíbol, cuarzo y plagioclasa; lo que indica dos composiciones mineralógicas diferentes y, por tanto, dos fuentes de aprovisionamiento distintas. No obstante, contrastando con la oferta litológica del entorno del yacimiento se llegó a la conclusión de que ambas fuentes podían ser locales.

Cerámica de época Galaico-Romana

Esta pieza fue recuperada en el asentamiento de Eira de Rodríguez-Agro de Ouzande (ABOAL ET AL., 2002). Se trata de una cerámica de una olla indígena de época romana que presenta una decoración de bruñido negro brillante realizada con uso de punzón. La pieza analizada es un fragmento de cuello (código de muestra Ei08; Figura 3).

Los interrogantes que se planteaban eran determinar la composición del bruñido y comprobar si se trata realmente de un proceso de bruñido o de una aplicación de aguada o engobe.

Como se apreciaba una capa bruñida bien definida en superficie se realizó un corte del fragmento en fresco y se analizó la sección transversal. En la microfotografía de la Figura 3 se aprecia como hay una capa de material de apariencia vítrea, con un espesor de unos 40 µm, que recubre la superficie de la pieza de una forma claramente delimitada. El análisis comparativo de la composición elemental de esa capa y la del cuerpo cerámico permitió comprobar que C, O, Al, y Si se encontraban en altas concentraciones relativas, mientras que también se detectaron S, Fe, K, y Na en menor concentración. Se observaron, no obstante, diferencias claras entre el bruñido y la

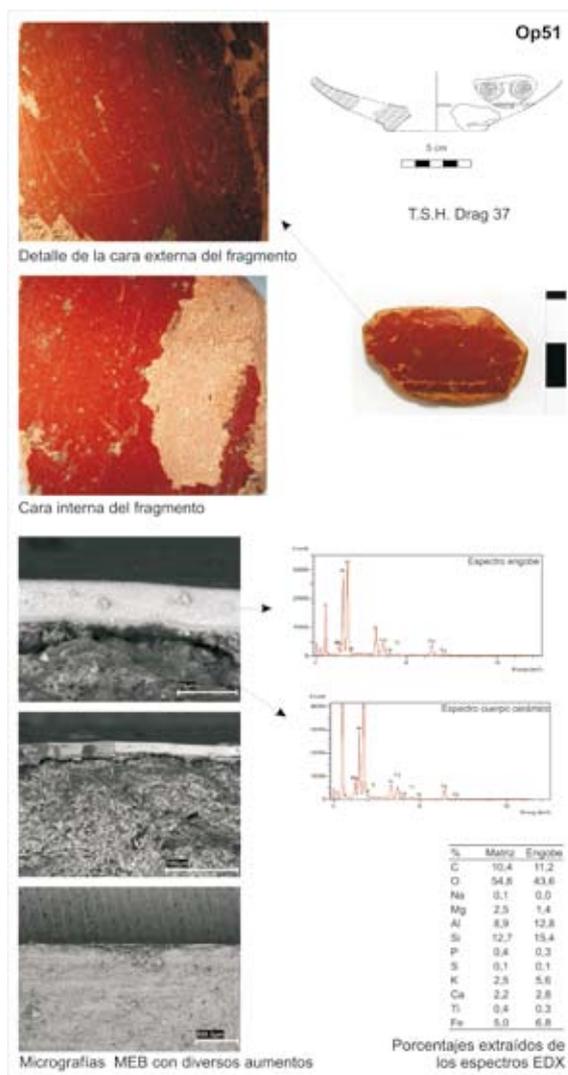


Figura 3: Dibujo, fotografía, composición elemental, microfotografía y mapas de carbono y azufre del fragmento de cerámica de época Galaico-Romana.

matriz cerámica. Lo más llamativo fueron los contenidos más altos de C y S y más bajos de Si y Fe en la capa bruñida en relación a la matriz (Figura 3). Los mapas elementales de distribución de C y S mostraron esta clara diferencia.

Estos resultados ponen en duda que se trate realmente de un bruñido (como técnica de alisamiento) y apuntan a la aplicación de un engobe o, si se prefiere, una aguada mezclada con material orgánico (tal vez carbón vegetal molido) que se habría aplicado de un modo homogéneo y se habría fundido en la superficie del recipiente dándole un aspecto vítreo.

Cerámica de época Romana

El recipiente analizado fue un cuenco de *Terra Sigillata*, que presentaba un engobe brillante y de color rojo intenso. Este recipiente se encontró en el área metalúrgica de O Peto (ABOAL ET AL., 2003). Se trata de una *Terra Sigillata Hispánica* tipo *Drag.37* (NAVEIRO, 1991: 41). Se analizó un fragmento de panza (código de muestra Op51; Figura 4).

Los interrogantes planteados eran comprobar si la composición del engobe es similar a la de la cerámica o bien si se trata de arcillas aplicadas posteriormente con composición diferente.

Las micrografías de MEB en sección transversal mostraron una capa de engobe vítreo de unos 30-40 µm de espesor, con límite neto con el cuerpo cerámico, y que englobaba alguna partícula mineral de bordes angulosos (Figura 4). Las composiciones elementales obtenidas con la microsonda EDX fueron muy similares para el engobe y el cuerpo, pudiéndose superponer los espectros prácticamente en su totalidad. Esto indica que la composición del engobe aplicado es la misma que la de la pasta cerámica, si bien se habría seleccionado material de granulometría más fina para el primero. Una rápida cocción a alta temperatura, en condiciones oxidantes, habría permitido que vitrificase este engobe mientras que el cuerpo cerámico sólo habría sufrido una relativa sinterización.

Cerámica de la Baja Edad Media

Esta pieza es una jarra que se recuperó durante la excavación del asentamiento de A Pousada (BLANCO ET AL., 2010). Es una cerámica fabricada a torno cubierta con un vidriado blanco con diversos diseños geométricos en tonos azules. La pieza analizada es fragmento de panza (código de muestra Po57; Figura 5).

Los interrogantes que se planteaban con esta pieza eran la caracterización composicional del vidriado y de los elementos cromóforos que dan el color azul y blanco.

Para ello, se analizó en MEB-EDX la superficie de los vidriados en las zonas blancas y las líneas azules, que morfológicamente son similares (lisos, homogéneos), si bien las superficies blancas tienen una mayor concentración de carbono superficial (suciedad). El cuerpo cerámico (o matriz) se analizó en corte trans-

versal para obtener la composición de una zona fresca interior de la cerámica.

La principal diferencia entre el vidriado y la matriz es la presencia de plomo en el vidriado en una elevada concentración (alrededor de un 20%; Figura 5). También se detectó estaño, que debe de ser el causante de la opacidad del vidrio. Esto confirmó que se trataba de vidriados plomados opacificados con estaño (esmalte), unos de los más habituales en la Edad Media donde el estaño, en forma de cristales de casiterita, se empleaba para obtener un color blanco lechoso (MOLERA, 2001). La composición de la decoración azul es similar a la del vidriado blanco, pero con la presencia de cobalto y cobre; siendo estos dos elementos cromóforos los que proporcionan el color.

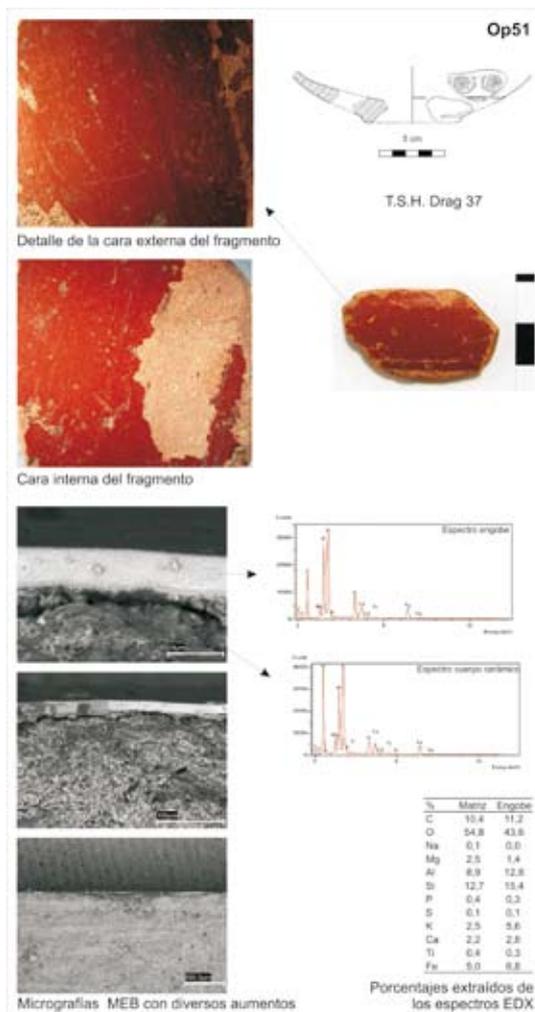


Figura 4: Dibujo, fotografía, microfotografías y composición elemental del fragmento de cerámica de época Romana.

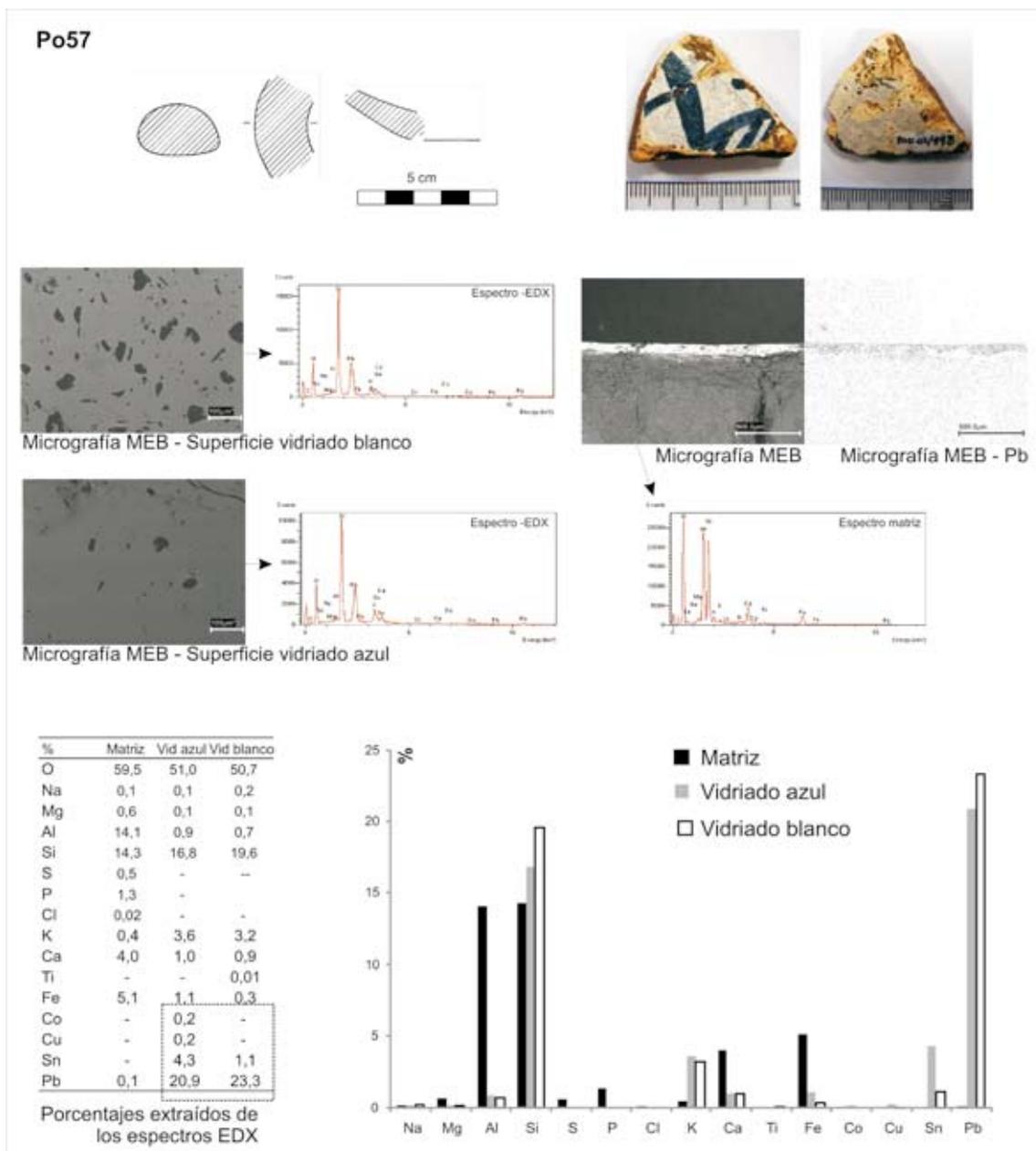


Figura 5: Dibujo, fotografía, composición elemental, microfotografías y mapa de plomo del fragmento de cerámica de la Baja Edad Media.

Cerámica de Época Moderna

Se trata de una jarra de importación hecha a torno con un vidriado marrón exterior y una decoración en altorrelieve con escenas de la vida cotidiana. Se recuperó en la excavación del asentamiento de A Pousada (BLANCO ET AL., 2010). La pieza analizada es un fragmento de panza (código de muestra Po56; Figura 6).

Los objetivos que se plantearon eran caracterizar la composición del vidriado y confirmar o descartar la presencia de plomo en su composición.

La superficie de este fragmento moderno tiene un brillo muy característico que sugiere la aplicación de un barniz resinoso o bien de un vidriado plomado. El análisis en MEB-EDX reveló que la capa de vidriado es bastante fina (inferior a unos 10-20 μm de espesor) y se presentaba muy adherida al cuerpo cerámico (Figura 6). Su composición es prácticamente la misma que la del cuerpo, aunque con concentraciones algo superiores de Na, K, Ca, Fe y la presencia de Ti (ausente en el cuerpo). La similitud de composiciones indica que muy probablemente el vidriado se realizó a partir

de las mismas arcillas que el cuerpo pero enriquecidas éstas con la adición de minerales ricos en elementos calcoalcalinos, así como algún mineral de Fe que funcionaría como el elemento cromóforo que da un color mielado a la superficie. Se trata, por tanto, de un vidriado de composición calcoalcalina, aunque no podemos precisar las materias primas que se emplearon (cenizas de madera o sustancias inorgánicas).

Cerámica de Época Contemporánea

Este ejemplo de cerámica Contemporánea analizado fue un recipiente recubierto de un vidriado de color blanco homogéneo y sin decoración. Se recuperó en la excavación del asentamiento de A Pousada (BLANCO ET AL., 2010). Se trata de un plato liso hecho a torno, del cual se analizó un fragmento del fondo (código de pieza Po59; Figura 7).

Los interrogantes que se plantearon fueron conocer la composición del vidriado y cuál podría haber sido la tecnología de fabricación del mismo.

En esta muestra, todo el cuerpo cerámico estaba vidriado, o al menos tenía esa apariencia, aunque se diferenciaba una capa superficial menos granulada que había alcanzado una fusión total. En esta capa superficial –muy lisa en superficie- de unos 300 µm de grosor, se observaron burbujas internas (Figura 7) probablemente debidas a la eliminación de gases en la calcinación de algunos compuestos. La composición del vidriado es muy similar al cuerpo cerámico o matriz. Su mayor vitrificación podría deberse a una cocción a temperatura elevada, controlada y relativamente rápida, donde las partes más superficiales alcanzaron mayores temperaturas. La composición mineralógica de la cerámica de este yacimiento está siendo estudiada en la actualidad mediante otras técnicas de análisis. Podemos adelantar

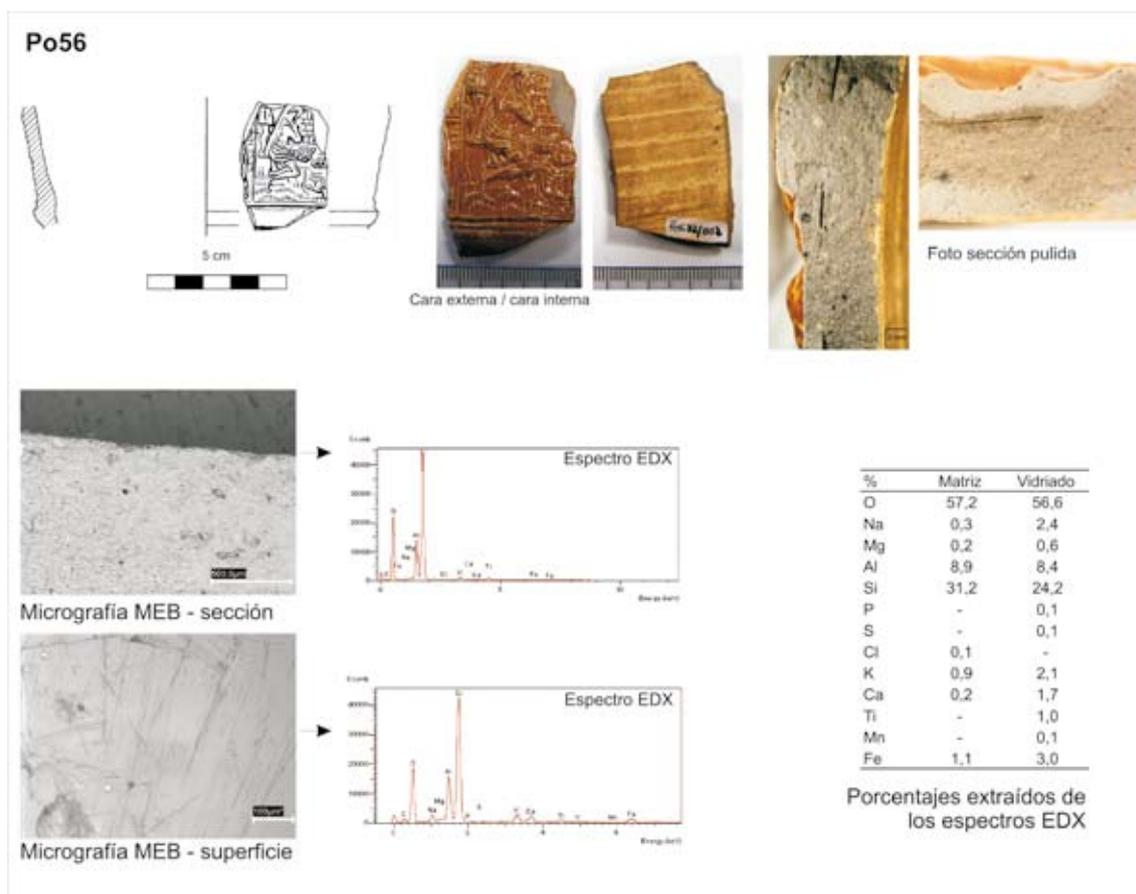


Figura 6: Dibujo, fotografías, microfotografías y composición elemental del fragmento de cerámica de época Moderna.

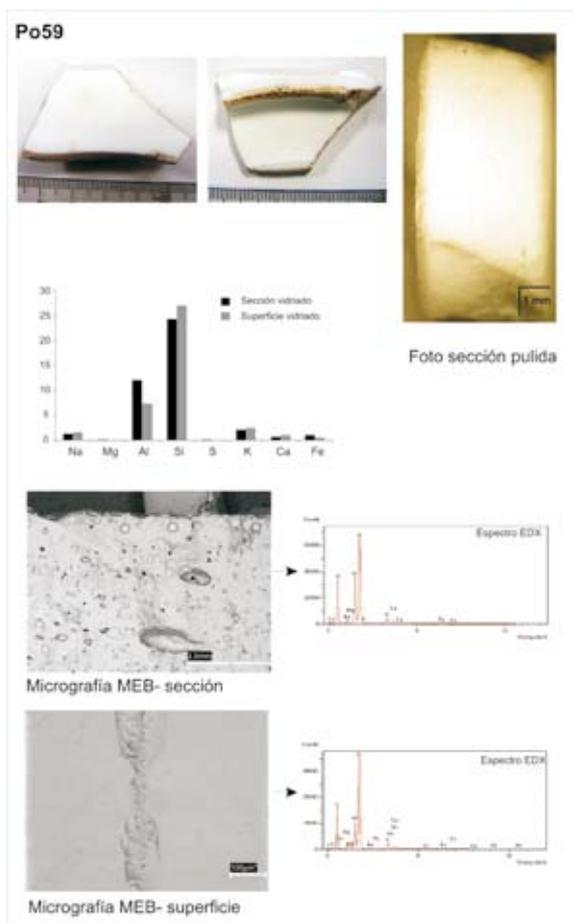


Figura 7: Fotografías, composición elemental y microfotografías del fragmento de cerámica de época Contemporánea.

que en el caso concreto de esta pieza, a pesar de que el cuerpo cerámico tiene apariencia vítrea la textura es granulosa, con cristales de mullita y cuarzo, lo que indicaría una temperatura de cocción elevada y superior a 1000 °C.

SÍNTESIS FINAL

El estudio MEB-EDX de las muestras que elegimos permitió determinar la naturaleza de diversos elementos superficiales y de la matriz de las cerámicas y, a partir de ahí, aportar información sobre aspectos tecnológicos y de procedencia. Así, se comprobó como la pasta blanca de incrustación en un vaso campaniforme tenía una composición rica en magnesio que apunta a una fuente diferente de la arcilla del cuerpo cerámico. La olla indígena galaico-romana tenía un bruñido superficial que se demostró realizado con una tecnología compleja que incluyó una fusión superficial y una

mezcla de la materia prima con alguna fuente de carbono para oscurecer y dar brillo. El cuenco *Terra Sigillata* poseía un engobe bien definido, pero de la misma composición que la pasta cerámica y con una perfección en su aplicación muy típica de este tipo de vajillas semiindustriales. En el caso de la jarra de la Baja Edad Media se comprobó que tenía un vidriado plomado opacificado con estaño, con coloraciones azules debidas a la presencia de cobalto y cobre. En la jarra moderna se constató que el vidriado era muy similar al cuerpo cerámico y de tipo calcoalcalino. Finalmente en el plato contemporáneo se constató el alto grado de vitrificación de todo el cuerpo, con generación de fases de alta temperatura y emisión de burbujas en la capa superficial de la pieza.

La microscopía electrónica de barrido se demuestra así como una técnica muy útil, y de sencilla aplicación, para el estudio de acabados y decoraciones en cerámicas que presentan diversas innovaciones tecnológicas (incrustaciones de pastas blancas, bruñidos, engobes, vidriados, etc.), y complementaria de otro tipo de análisis arqueométricos que en ocasiones es necesario llevar a cabo para caracterizar los cuerpos cerámicos y poder así contrastar las hipótesis establecidas previamente. Al mismo tiempo es una técnica que se puede utilizar –también en otros materiales arqueométricos– como exploratoria y no destructiva contribuyendo con sus resultados a la definición de la mejor estrategia analítica para la resolución de los interrogantes arqueológicos previamente planteados.

RECONOCIMIENTOS

Esta investigación se incluye en el proyecto titulado “Los estilos cerámicos en la prehistoria de Galicia: tecnología, materias primas y circulación”. Concedido por la Dirección General de Investigación y Gestión del Plan Nacional I+D+i. Ministerio de Ciencia e Innovación. Convocatoria de 2010 (Código: HAR2010-17637). Los dibujos fueron realizados por Anxo Rodríguez Paz. Además queremos agradecer al personal de la Unidad de Microscopía Electrónica y Confocal (Ramiro Barreiro, Mercedes Rivas, Raquel Antón: RIAIDT, USC) la colaboración en el manejo del MEB.

BIBLIOGRAFÍA

- ABOAL FERNÁNDEZ, R.; AYÁN VILA, X. M.; PRIETO MARTÍNEZ, M. P. (2002): *Arqueología en la ACEGA 1: el yacimiento galaico romano de Agro de Ouzande (Silleda, Pontevedra)*. CAPA 16. Santiago de Compostela.
- ABOAL FERNÁNDEZ, R.; AYÁN VILA, X. M.; PRIETO MARTÍNEZ, M. P. (2003): *Arqueología en la ACEGA 2: el área arqueológica de O Peto (Vedra, A Coruña)*. CAPA 17. Santiago de Compostela.
- BLANCO, R.; PRIETO MARTÍNEZ, M. P.; BALLESTEROS, P.; LÓPEZ GONZÁLEZ, L. F. (2010): “El despoblado de A Pousada: La formación de una aldea ruran en la Alta Edad Media”. En M. P. Prieto-Martínez; F. Criado-Boado (coords.). *Reconstruyendo la historia de la comarca del Ulla-Deza (Galicia, España)*. Escenarios arqueológicos del pasado, Trabajos de Arqueología e Patrimonio, 41, pp. 111-120. Santiago de Compostela.
- GARCÍA-HERAS, M.; RINCÓN J. M. (1996): “Microstructural & microanalytical study (SEM/EDX) of Celtiberian postherds from the Spanish Centre Meseta”. *Geoarchaeology*, 11 (4), pp. 329-344.
- LANTES-SUÁREZ, O.; PRIETO-MARTÍNEZ, M. P.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. (2010, *en prensa*): “Caracterización de la pasta blanca incrustada en decoraciones de campaniformes gallegos: Indagando sobre su procedencia”. *Actas del VIII Congreso Ibérico de Arqueometría*. Monografías del Seminario de Arqueología y Etnología Turolense. Teruel, 19-21 Octubre 2009.
- MATA, M. P.; PEACOR, D. R.; GALLART-MARTÍ, M. D. (2002): “Transmission electron microscopy (TEM) applied to ancient pottery”. *Archaeometry*, 44 (2), pp. 155-176.
- MOLERA, J. (2001): “Análisis arqueométrico de los vidriados cerámicos”. En J. Jiménez (ed.). *Materias Primas y Métodos de Producción de Materiales Cerámicos*, pp. 189-204. Sociedad Española de Arcillas.
- NAVEIRO LÓPEZ, J. L. (1991): *El comercio antiguo en el Noroeste Peninsular*. Museu Arqueológico de A Coruña nº 5. A Coruña.
- ODRIOZOLA, C. P.; HURTADO PÉREZ, V. M. (2007): “The manufacturing process of 3rd millenium BC bone based incrustrated pottery decoration from the Middle Guadiana river basin (Badajoz, Spain)”. *Journal of Archaeological Science*, 34, pp. 1794-1803.
- OWNBY, M. F.; OWNBY, C. L.; MIKSA, E. J. (2004): “Use of scanning electron microscopy to characterize schist as a temper in Hohokam pottery”. *Journal of Archaeological Science*, 31, pp. 31-38.
- PÉREZ-ARANTEGUI, J.; SOTO, M.; CASTILLO, J. R. (1999): “La aplicación de la microscopía electrónica de barrido y el microanálisis por rayos X al estudio de la cerámica vidriada”. En: J. Capel (ed.). *Arqueometría y Arqueología*. Ed. Universidad de Granada. Monográfica Arte y Arqueología nº 47, pp. 221-230. Granada.
- PRIETO-MARTÍNEZ, M. P. (1999): *Forma, estilo y contexto en la cultura material de la Edad del Bronce gallega: cerámica campaniforme y cerámica no decorada*. Tesis doctoral editada en CD-Rom (1999). Facultade de Xeografía e Historia, Departamento de Historia I, Universidade de Santiago de Compostela. Santiago de Compostela.
- TITE, M. S.; MANIATIS, Y. (1975): “Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope”. *Nature*, 257; pp. 122-123.
- TITE, M. S. (1992): “The impact of electron microscopy on ceramic studies”. *Proceedings of the British Academy*, 77, pp. 111-131.
- TITE, M. S.; FREESTONIE, I. C.; MEEKS, N. D.; BIMSON, M. (1982): “The use of Scanning Electron Microscopy in the technological examination on ancient ceramics”. En *Archaeological Ceramics*, 1, pp. 1099-1120. Smithsonian Institution Press. Washington.