

CARLOS P. ODRIOZOLA

## ÍDOLO ANTROPOMORFO DE VALADA DO MATO, ESTUDIO CIENTÍFICO DE LA PASTA QUE RELLENA LA DECORACIÓN

### LA PASTA BLANCA

Los rellenos de pasta blanca son abundantes en la Prehistoria Reciente, y se dan en toda Europa, desde el Neolítico hasta la Edad del Hierro. A pesar de ser un tipo de decoración bastante frecuente la variabilidad técnica es relativamente reducida y en términos generales se puede reducir a tres elecciones técnicas referidas a la materia prima utilizada en la decoración: arcillas blancas (caolinita), carbonato cálcico y hueso.

En la Península Ibérica estudios recientes (Odrizola e.p.) han resaltado un uso diferencial de materias primas para las decoraciones de pasta blanca, de tal forma que en el Suroeste generalmente se utiliza hueso, mientras que en la Meseta se utiliza carbonato cálcico. Esta elección técnica está documentada para cerámicas de las Edades del Cobre y Bronce (Odrizola 2007) tanto en el Alentejo (Portugal) como en Extremadura (España). Hasta la fecha no se había realizado ningún estudio de este tipo en materiales cerámicos Neolíticos.

Para determinar si estamos tratando tanto con un carbonato como con un hueso haremos uso de la espectroscopia infrarroja<sup>1</sup> (FTIR) que nos determinará la naturaleza del relleno, tanto si se ha realizado con carbonato cálcico como si ha sido realizado con fosfatos de origen geológico o biogénico (Odrizola, Hurtado 2007) ya que tanto el hueso como los apatitos de origen geológico presentan la misma estructura cristalina (Hidroxiapatito).

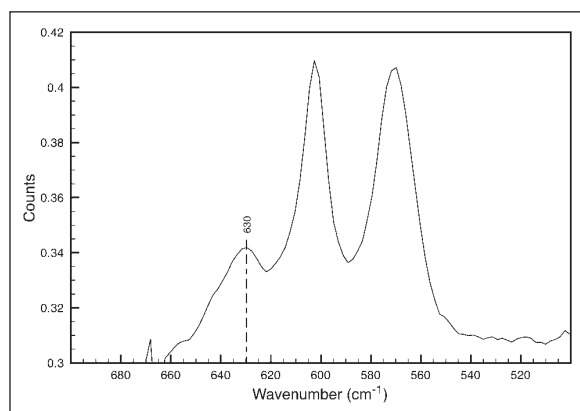


Fig. 1. Espectro FTIR de la muestra estudiada en la región de máximo interés, 700 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

Según C. Odrizola y V. Hurtado (2007) los modos traslacionales de grupos hidroxilo ( $630 \text{ cm}^{-1}$ ) en Hidroxiapatitos será indicativo inequívoco de que el material de relleno es un hueso quemado a temperaturas superiores a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ , momento a partir del cual el hueso comienza a transformarse a  $\beta$  tri-fosfato de calcio (Grupe, Hummel 1991). Igualmente podemos apreciar en la Fig. 1 las bandas en la región  $700\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos de flexión de los enlaces O-P-O ( $603$  y  $570 \text{ cm}^{-1}$ ).

### TEMPERATURA DE COCCIÓN

Una de las principales aplicaciones de los métodos de análisis científicos es la determinación de la temperatura de cocción. Tradicionalmente la temperatura equivalente de cocción de las cerámicas se estima en función de la presencia o ausencia de fases neo-formadas, pero ahora se nos plantea la posibilidad de calcular la temperatura a la que han sido cocidas las cerámicas en base al proceso de transformación que sufre el relleno óseo bien al ser cocido junto a la cerámica o bien cuando se amortiza intencionalmente y se expone al fuego. De tal forma que se determinará la temperatura máxima a la que ha sido sometido el relleno, sin poderse determinar a que acción se debe.

La estimación de la temperatura equivalente de cocción la llevaremos a cabo a través de la correlación temperatura-FWHM (*Full Width at Half Maximum*) de la evolución térmica de los planos hkl: 211, 112, 300 y 202 observada en huesos fósiles, donde se ha apreciado que cristalinidades mayores se correlacionan con mayores temperaturas de cocción. La materialización de esta relación cocción-cristalinidad se aprecia a través del estrechamiento que sufren los picos al incrementarse la temperatura en el diagrama de rayos  $\text{X}^2$  (Odrizola, Martínez-Blanes 2007). Otra posible vía para medir la cristalinidad de los huesos, es a través del *Splitting Factor* (Stiner, Kuhn 1995), la suma de las alturas de las bandas de fosfatos en el FTIR a  $603$  y  $563 \text{ cm}^{-1}$  dividida por la altura del valle existente entre ellas, pero recientemente se ha detectado que esta técnica es muy sensible a los modos de preparación de la muestras y genera resultados poco homogéneos dependiendo del modo de preparación de las pastillas de FTIR (Surovell, Stiner 2001).

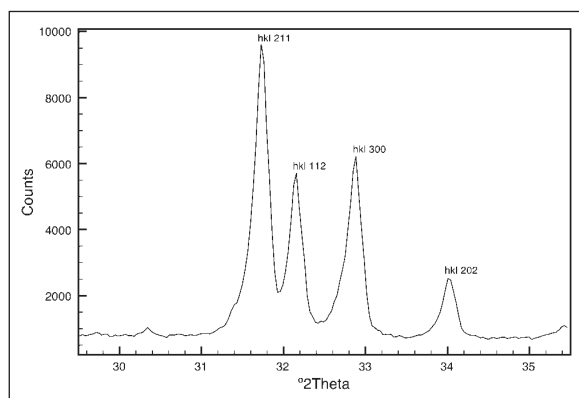


Fig. 2. Diagrama de rayos X de la decoración blanca, donde pueden apreciarse los planos principales de difracción para el Hap. (hkl: 211, 112, 300 y 202).

valores de FWHM como referencia de cristalinidad. Compararemos los valores calculados de FWHM con las curvas tabuladas de la evolución de este parámetro con la temperatura de huesos fósiles para obtener la temperatura de cocción (Odrizola, Martínez-Blanes 2007). El valor de FWHM ha sido calculado mediante la deconvolución de los picos con el software Philips Profit 1.0c, ajustando cada pico a una curva tipo Pearson VII, donde los valores del ajuste: ángulo  $2\theta$  y el coeficiente de mezcla de forma se mantienen fijos, mientras que los intensidad, FWHM y asimetría han sido optimizados para obtener el mejor ajuste posible.

Los valores de FWHM son bastante pequeños (tabla 1), lo que nos estaría indicando una alta cristalinidad y por con-

Hkl	2 Theta	Intensidad	FWHM	Asimetría	Coef. Mezcla	Temp.	Temp. Media
211	31,77	6366	0,1777	43,07	1,60	815	826 ± 24
112	32,16	3616	0,1588	32,13	1,60	851	
300	32,90	3883	0,1896	48,09	1,60	799	
202	34,03	1436	0,1476	32,96	1,60	840	

Tabla 1. Valores para el ajuste de FWHM de los planos de difracción hkl: 211, 112, 300 y 202 observados en la Fig. 2, y temperatura calculada para la muestra en función de la correlación FWHM-temperatura.

En el diagrama de rayos X (Fig. 2) se pueden apreciar los planos principales de difracción para Hidroxiapatitos (*Inorganic Index of the powder diffraction file 2000: 9-432*) de la muestra. Los planos de difracción hkl: 211, 112 y 300 de éstas muestras se encuentran perfectamente separados y definidos, presentando marcados y definidos valles entre ellos, al igual que una silueta alargada y fina, en la que puede llegar a observarse las líneas  $K\alpha_2$ , lo que supone que la cristalinidad del mineral es muy elevada, y por tanto la temperatura a la que ha sido sometida. Por norma general la cristalinidad en los tejidos óseos vivos y fósiles suele ser muy inferior presentando solapamientos de los planos de difracción hkl: 211, 112 y 300 en ambos casos, pero es posible que con el tiempo y los procesos de fosilización tengan como consecuencia un incremento en la cristalinidad de los huesos (Bartsiokas, Middleton 1992). Este aumento en la cristalinidad de los huesos nunca llegaría a ser suficiente como para que el valle entre los planos hkl: 211 y 112 sea apreciable o como para que el plano hkl 300 dejara de ser un hombro y se definiera como un pico, para ello es necesario que el hueso haya sido calcinado a temperaturas muy elevadas (ver Odrizola, Martínez-Blanes 2007).

Para calcular la temperatura equivalente de cocción en base a la relación cristalinidad-temperatura, usaremos lo

siguiente una alta temperatura de cocción para las cerámicas. La temperatura media de cocción calculada es de  $826 \pm 24$  °C. Esta temperatura de cocción podría considerarse elevada para lo que suele ser el rango de temperaturas de cocción para cerámicas prehistóricas.

## CONCLUSIÓN

La pasta blanca que rellena las incisiones de la decoración impresa e incisa del ídolo antropomórfico de Valada do Mato ha sido realizada con hueso según puede desprenderse de la banda a  $630 \text{ cm}^{-1}$  (modo trasnacional del grupo OH) en el espectro. El ídolo ha estado sometido a la acción del fuego en dos momentos de su vida, al ser cocido y en su amortización. En uno de estos dos momentos el fuego alcanzó una temperatura máxima de  $826$  °C tal y como se puede apreciar en el incremento de la cristalinidad del hueso.

CARLOS P. ODRIZOLA  
 Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla  
 carlos@icmse.csic.es

## NOTAS

1. La espectroscopía FTIR se realizó con un espectrómetro Nicolet 510P *Fourier Transformed infrared spectrometer* equipado con un detector DTGS, con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  tras realizar 64 scans. El equipo se purgó con  $\text{N}_2$  para reducir la absorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  atmosféricos. Los espectros fueron registrados en el modo de absorvancia. Para ello se realizaron pastillas de 13 mm (realizadas en una prensa a 11 Ton) con la muestra dispersa en KBr -previamente secado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .
2. Los difractogramas fueron obtenidos en un equipo de difracción Philips X'Pert Pro equipado con un goniómetro theta-theta. Se han usado las siguientes condiciones de medida:  $1/8^\circ$  para la rendija de divergencia y  $1/4^\circ$  para la rendija de antiscattering. El equipo se operó en las siguientes condiciones: ánodo de cobre a 40 kV y 40 mA, y detector X'Celerator con un filtro  $\text{K}\beta$  (Ni). Los difractogramas fueron registrados en el rango  $2\theta$  de  $29,5$  a  $35,5^\circ$  con un paso de  $0,033^\circ$  y un tiempo de recuento de 200 s por paso. La pasta blanca pulverizada se ha suspendido en etanol y se ha depositado en un porta muestras *Zero background* (monocristal de silicio) hasta la evaporación del disolvente.

## BIBLIOGRAFÍA

- BARTSIOKAS, A.; MIDDLETON, A.P. (1992): Characterization and dating of recent and fossil bone by x-ray diffraction. *Journal of Archaeological Science*, 19, 63-72.
- GRUPE, G.; HUMMEL, S. (1991): Trace element studies on experimentally cremated bone. I. Alteration of chemical composition at high temperatures. *Journal of Archaeological Science*, 18, 177-86.
- ODRIOZOLA, C.P. (2007): Caracterización cerámica del Carrascalejo, in *El Campo de Hoyos de la Edad del bronce del Carrascalejo (Badajoz)*, eds. J. J. Enriquez & B. Drake Mérida: Junta de Extremadura, Conserjería de Cultura y Turismo, Dirección General de Patrimonio Cultural, 133-44.
- ODRIOZOLA, C.P. (e.p.): The two sides of the Guadiana: Inlaid pottery from 3rd millennium BC alongside the Guadiana River (Spain and Portugal), in *Vessels: inside and outside. Papers presented at EMAC '07, 9th European Meeting on Ancient Ceramics*, ed. T. K. Biró Budapest: Hungarian National Museum.
- ODRIOZOLA, C.P.; HURTADO, V. (2007): The Manufacturing Process of 3rd Millennium BC Bone Based Incrusted Pottery Decoration from the Middle Guadiana River Basin (Badajoz, Spain). *Journal of Archaeological Science*, 34(11), 1749-803.
- ODRIOZOLA, C.P.; MARTÍNEZ-BLANES, J.M. (2007): The estimate of firing temperatures through bone-based Chalcolithic decorated pottery from Guadiana river middle basin (Badajoz, Spain). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(1), 135-741.
- STINER, M.C.; KUHN, L.S. (1995): Differential burning, recrystallization, and fragmentation of archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, 22, 223-37.
- SUROVELL, T.A.; STINER, M.C. (2001): Standardizing Infra-red Measures of Bone Mineral Crystallinity: an Experimental Approach. *Journal of Archaeological Science*, 28, 633-42.