

CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DE UN CONJUNTO DE VIDRIOS DE LA EDAD DEL HIERRO DE LA NECRÓPOLIS DE PALOMAR DE PINTADO (TOLEDO, ESPAÑA)

CHARACTERIZATION AND ARCHEOMETRIC STUDY OF A GLASS SET OF THE IRON AGE OF THE NECRÓPOLIS DE PALOMAR DE PINTADO (TOLEDO, SPAIN)

J.F. Conde

Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid, España

F. Agua

Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid, España

S. Maldonado

Facultad de Humanidades de Toledo, Univ. Castilla-La Mancha. Plaza Padilla, 4. 45071 Toledo, España

J. de Torres

British Museum. Great Russell St. London WC1B 3DG, UK

J. Pereira

Facultad de Humanidades de Toledo, Univ. Castilla-La Mancha. Plaza Padilla, 4. 45071 Toledo, España

M.A. Villegas

Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid, España

M. García-Heras

Instituto de Historia, CCHS-CSIC. Calle Albasanz, 26-28. 28037 Madrid, España

RESUMEN

Un importante conjunto de vidrios se ha hallado recientemente en la necrópolis de la Edad del Hierro de Palomar de Pintado (Toledo, España). Los vidrios se asocian a tres de las cinco fases cronológicas y se fechan principalmente entre los siglos V y III a.C. Se presentan los resultados de un estudio arqueométrico cuyos objetivos consistieron en determinar su composición química, su tecnología de producción y su posible procedencia geográfica. Se utilizaron técnicas convencionales como microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC) junto con microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectrofotometría UV-visible. Los resultados indicaron que en su mayoría se trataba de vidrios LMG (*low magnesium glass*) de silicato sódico cálcico de base natrón, procedentes probablemente del Mediterráneo Oriental. Una de las muestras resultó ser un vidrio opaco de color rojo con elevado contenido de PbO y presencia de cristalizaciones de cuprita (vidrio de aventurina de cobre). El hallazgo de un conjunto de vidrios de procedencia foránea en un contexto funerario sugiere que el vidrio era un bien de prestigio para las comunidades de la Edad del Hierro peninsular.

Palabras clave: Vidrio, Edad del Hierro, Meseta Sur, Tecnología, Color, Composición química.

ABSTRACT

An outstanding ensemble of glasses was recently found in the Iron Age necropolis of Palomar de Pintado (Toledo, Spain). The glasses are associated to three of the five chronological phases and are mainly dated between the fifth and the third centuries BC. The results derived from an archaeometric study whose goals were to determine their chemical composition, their technology of production and their possible geographic provenance are presented. Conventional techniques were used such as optical microscopy (OM), field emission scanning electron microscopy (FESEM) coupled with energy dispersive X-ray (EDS) microanalysis, X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectrophotometry. The results indicated that most were natron based LMG (*low magnesium*) silicate glasses, probably from the Eastern Mediterranean. One sample was found to be an opaque red glass with a high PbO content and the presence of cuprite crystallizations (copper aventurine glass). The finding of a non-local origin set of glasses in a funerary context suggests that glass was a prestige good for Iron Age communities of the Iberian Peninsula.

Key words: Glass, Iron Age, South Meseta, Technology, Color, Chemical composition.

1. INTRODUCCIÓN

La necrópolis de Palomar de Pintado, situada en la provincia de Toledo junto a la localidad de Villafranca de los Caballeros (Fig. 1), es la mayor necrópolis excavada de la Segunda Edad del Hierro en el valle medio del Tajo. Ha sido objeto de ocho campañas de excavación en las que se han documentado 140 tumbas, que comprenden desde fosas simples hasta estructuras tumulares, dispuestas en tres sectores en un área relativamente pequeña de unos 125 m². Los datos arqueológicos obtenidos en las mencionadas campañas de excavación han permitido establecer una secuencia cronológica dividida en cinco fases que se extienden entre los siglos VI y II a.C. (Pereira *et al.*, 2003).

La cultura material hallada en la necrópolis resulta muy rica y variada e incluye desde cerámicas áticas hasta colgantes de oro. Junto a esta abundante opulencia, destaca asimismo la presencia de un importante conjunto de vidrios, compuesto en su mayoría por cuentas, aunque también aparecieron fragmentos de brazaletes, ungüentarios, amuletos e, incluso, un par de pendientes. El vidrio está presente en un 27,7 % de las tumbas (Pereira y de Torres, 2014). Con el propósito de poner en valor este conjunto de vidrios se llevó a cabo su caracterización y estudio arqueométrico. Los objetivos de la investigación consistieron en determinar la composición química de los vidrios, estudiar su tecnología de producción, así como aportar datos sobre su posible procedencia geográfica.



Figura 1- Localización de la necrópolis de Palomar de Pintado.

2. MATERIALES ANALIZADOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS

Para la realización de este estudio se seleccionaron un total de 14 muestras de vidrio que se corresponden con 8 cuentas y con fragmentos pertenecientes a un brazalete, dos ungüentarios, un amuleto con forma de cabeza de falcónido y un par de pendientes. Excepto tres cuentas y un fragmento de vidrio plano que no tienen contexto, las muestras se asocian a tres de las cinco fases cronológicas documentadas en la necrópolis: Fase II (s. V-principios del s. IV a.C., 3 muestras), Fase III (primera mitad del s. IV a.C., 6 muestras) y Fase V (s. III a.C., 1 muestra). En la Fig. 2 se recogen las fotografías de dichas muestras en el estado en que se recibieron en el laboratorio. Se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: microscopía óptica (MO),

microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC) equipada con microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectrofotometría UV-visible. Las observaciones mediante MO se realizaron con un equipo Motic SMZ 168, provisto de cámara digital Moticam 2500. El examen de las muestras mediante MEBEC se llevó a cabo, en general, sobre la superficie de las mismas. No obstante, cuando fue posible también se observaron cortes y/o fracturas frescas. En la mayoría de los casos, las muestras se recubrieron con carbono como medio conductor. Sólo la muestra PP-12 se preparó en sección embutida en resina y se pulió a espejo después utilizando una suspensión de óxido de cerio. Se utilizó un equipo MEBEC de cátodo frío Hitachi S-4800 con tensiones de aceleración entre 15 y 7 kV.



Figura 2- Imágenes de los vidrios estudiados.

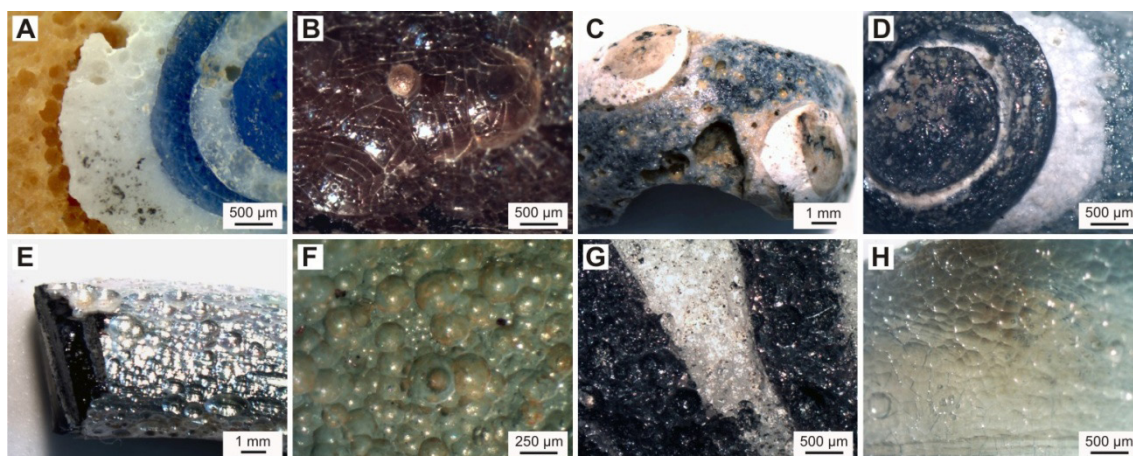


Figura 3- Imágenes de MO de los vidrios estudiados. A) Muestra PP-01. B) Muestra PP-02. C) Muestra PP-03. D) Muestra PP-05. E) Muestra PP-08. F) Muestra PP-09. G) Muestra PP-11. H) Muestra PP-14.

Los microanálisis EDS se realizaron con un sistema Oxford Inca acoplado al equipo MEBEC mencionado. Dichos microanálisis se llevaron a cabo, en general, sobre áreas de tamaño similar y, de forma puntual, sobre microcristalizaciones. Solo se analizó mediante DRX la muestra PP-12. Se llevó a cabo con un difractómetro PANalytical X'Pert MPD, con radiación $K\alpha$ del cobre ($1,54056 \text{ \AA}$) y condiciones de trabajo de 45 kV de tensión y de 40 mA de intensidad. El difractograma se registró entre $2\theta = 5-60^\circ$, paso de ángulo de $0,03^\circ$ y tiempo de paso de 2 s y se realizó sobre muestra en polvo molida con mortero de ágata. Por último, solo en la muestra PP-08 se pudo determinar su cromóforo mediante espectrofotometría UV-Vis. Para ello se preparó una lámina plano-paralela de 1 mm de espesor pulida a espejo. Se empleó un equipo Ocean Optics HR 4000 CG y el espectro de absorción se registró entre 200 y 1100 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La observación de las muestras mediante MO evidenció que la superficie de los vidrios estaba bastante degradada. En general todas las muestras, tanto las procedentes de cuentas (Fig. 3A-D) como de fragmentos de brazalete (Fig. 3E), de ungüentarios (Fig. 3F-G), o de pendientes (Fig. 3H), mostraron un vidrio

con un grado elevado de alteración superficial, caracterizado por la presencia de abundantes cráteres y picaduras, así como superficies onduladas y microgrietas. En algunos casos, el patrón observado sugiere que las pequeñas picaduras fueron creciendo de forma progresiva hasta llegar a interconectarse entre ellas como consecuencia del ataque químico realizado por el agua en el vidrio durante el largo periodo de enterramiento.

La composición química de los vidrios se determinó mediante EDS a través de las observaciones realizadas con MEBEC. Las cuentas de vidrio PP-01, PP-02, PP-03, PP-04, PP-05 y PP-07 se realizaron con vidrios de color azul oscuro, azul turquesa, blanco, amarillo, amarillo-verdoso y pardo amarillento o melado. En todas estas muestras e independientemente de su color se determinó un vidrio de silicato sódico cálcico con elevados porcentajes relativos de Na_2O y de CaO , cuando las zonas analizadas no presentaban desalcalinización, y bajos contenidos de MgO y K_2O . En el vidrio base amarillo de la cuenta PP-01 se detectaron microcristales de unos $40 \mu\text{m}$ de tamaño compuestos mayoritariamente por PbO y Sb_2O_3 (Fig. 4A y D), lo cual indica que posiblemente se empleó antimonio de plomo ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) como opacificante para obtener el vidrio

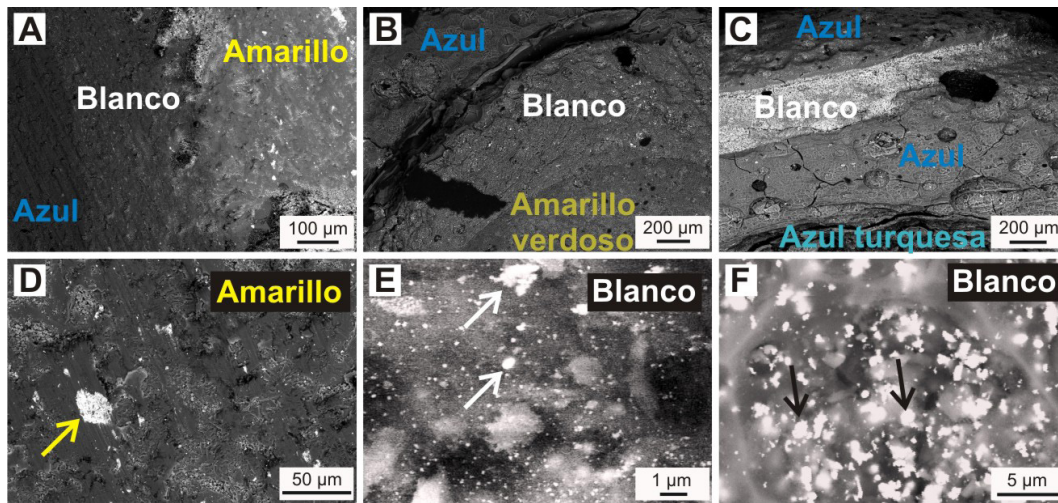


Figura 4- Micrografías de MEBEC de los vidrios estudiados. A-D) Muestra PP-01. B-E) Muestra PP-03. C-F) Muestra PP-05. Las flechas señalan microcristales de antimonio de plomo (D) y de antimonio de calcio (E y F).

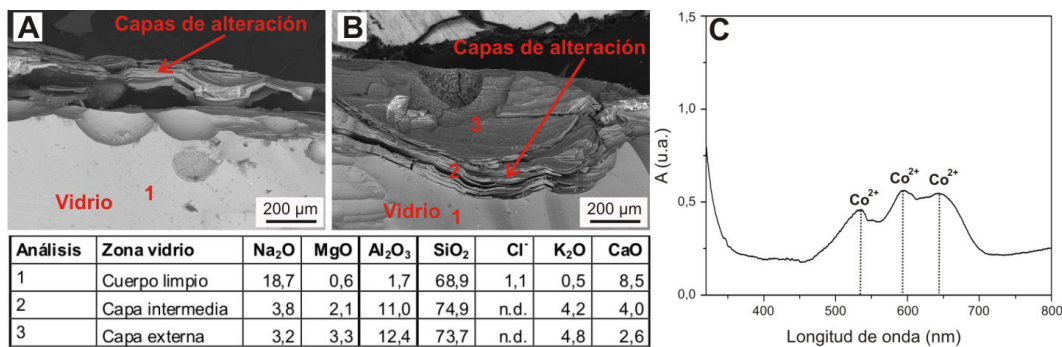


Figura 5- A-B) Micrografías de MEBEC de la muestra PP-08 y tabla con los resultados de EDS (% en peso), n.d. no detectado. C) Espectro de absorción óptica UV-Vis de esta muestra.

amarillo. En el vidrio blanco utilizado en la decoración de las cuentas PP-01, PP-03 (Fig. 4B y E) y PP-04 (Fig. 4C y F) se detectaron también microcristales, aunque de menor tamaño (~5 µm) que en el vidrio amarillo de la cuenta PP-01, compuestos por Sb₂O₃ y CaO principalmente, lo que sugiere que la opacidad del vidrio blanco se debe con toda probabilidad a microcristalizaciones de antimonio de calcio (Ca₂Sb₂O₇) (Conde *et al.*, 2013; Shortland, 2002). El color azul oscuro se debe a la presencia de iones Co²⁺ que imparten una intensa coloración azul incluso a concentraciones muy bajas, mientras que el azul turquesa de la cuenta

PP-05 se debe muy probablemente a la presencia de iones Cu²⁺ (Fernández Navarro, 2003: 450-3). No obstante, en ninguna de las muestras se detectaron óxidos de cobalto o de cobre mediante EDS. El color pardo amarillento o melado de la muestra PP-02 y el amarillo verdoso de la PP-03 se deben a la presencia del par redox Fe²⁺/Fe³⁺ y a la adición cromática de la mayor presencia de uno (Fe²⁺ = azul) u otro ion (Fe³⁺ = amarillo). Los fragmentos de brazalete (PP-08), ungüentarios (PP-09 y PP-11), amuleto (PP-10) y pendientes (PP-14) también se elaboraron, según los datos obtenidos, con un vidrio de silicato sódico cálcico de

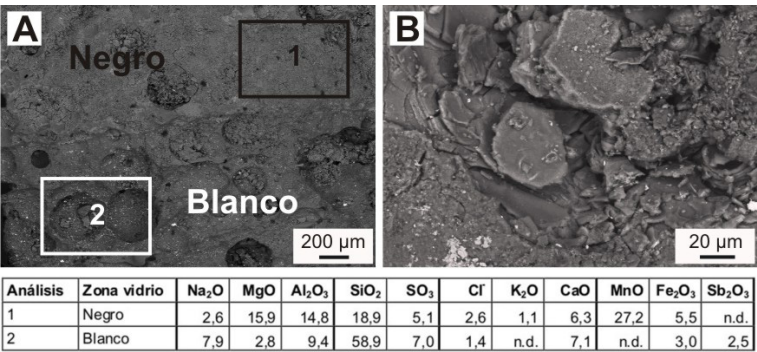


Figura 6- Micrografías de MEBEC de la muestra PP-11 y tabla con los resultados de EDS (% en peso), n.d. no detectado.

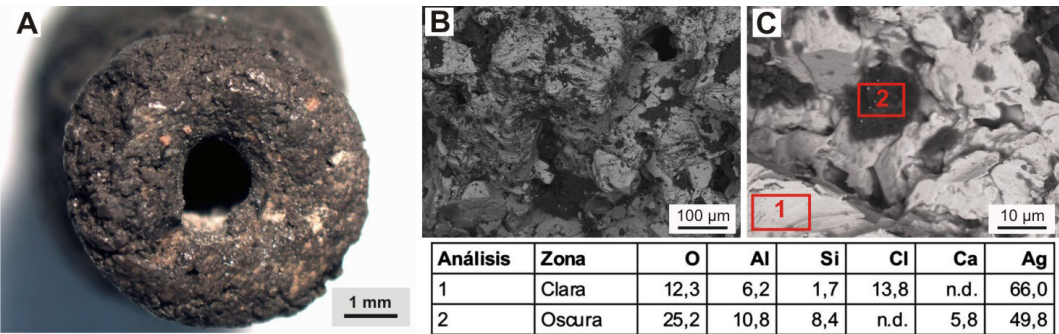


Figura 7- Muestra PP-06. A) Imagen de MO. B-C) Micrografías de MEBEC y tabla con los resultados de EDS (% en peso atómico), n.d. no detectado.

tipo LMG, de colores azul oscuro, blanco, amarillo, amarillo-verdoso, melado y negro. En la muestra PP-08 se pudo observar, en una sección fresca, la morfología multicapa de las capas de alteración, así como el color que presentaba el cuerpo del vidrio. Esta morfología de láminas paralelas se origina por los ciclos de humedad y sequedad acaecidos durante el enterramiento y da como resultado una importante desalcalinización de la superficie del vidrio como puede observarse en las micrografías (A y B) y tabla de la Fig. 5. Asimismo, en el espectro de absorción óptica se determinó que la coloración azul se debe a iones Co^{2+} , como indica la triple banda de absorción a 540, 590 y 640 nm (Fig. 5C). Por tanto, el color azul de las cuentas debe asignarse igualmente a este ion cobalto. Los colores blanco, amarillo, amarillo-verdoso y melado de los vidrios de

estas muestras presentaron las mismas características que las referidas para los de las cuentas. El amuleto PP-10 y el ungüentario PP-11 mostraron además un vidrio de color negro en su decoración. En la muestra PP-11 se determinó mediante EDS una composición química caracterizada por un elevado contenido de MnO (27,2 % en peso) y algo menor de SiO_2 , MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SO_3 (Fig. 6A, análisis 1). Esta composición no se corresponde con la de un vidrio (comparar con el vidrio blanco, Fig. 6A, análisis 2) debido, sobre todo, a la baja concentración de SiO_2 (18,9 % en peso) y a la elevada proporción de MnO y MgO, lo cual podría sugerir que se tratara de un esmalte rico en óxido de manganeso que, junto a la concentración de Fe_2O_3 , serían los responsables de la coloración negra que presenta. La microestructura del área de vidrio negro del ungüentario PP-11

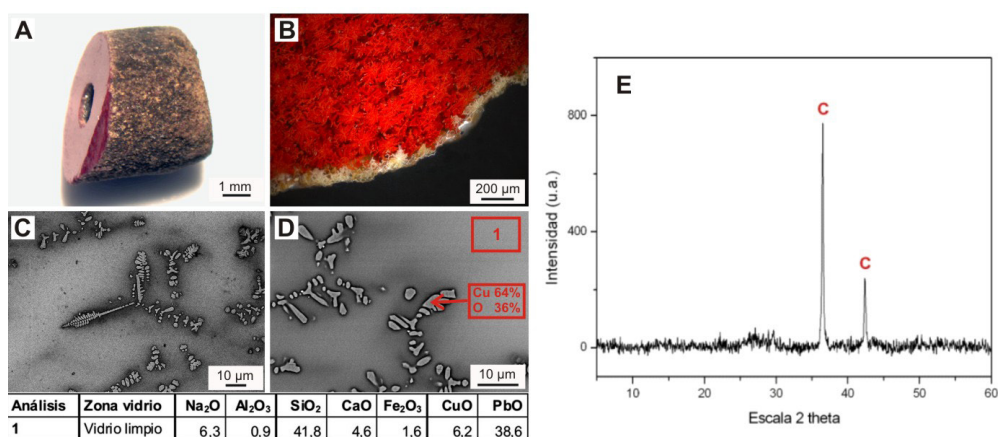


Figura 8- Muestra PP-12. A-B) Imágenes de MO. C-D) Micrografías de MEBEC y tabla con los resultados de EDS (% en peso). E) Difractograma del cuerpo del vidrio, C cuprita (Cu₂O).

(Fig. 6B), que muestra una amalgama de granos de distinto tamaño y que contrasta con los cráteres y picaduras del área de vidrio blanco (Fig. 6A), podría indicar igualmente que se trata de un esmalte. La observación microscópica de las cuentas PP-06 y PP-12 evidenció que podrían no haber sido elaboradas con vidrio. En la muestra PP-06 (Fig. 7A) se observó una superficie totalmente degradada, rugosa y heterogénea de color marrón oscuro. El examen mediante MEBEC mostró una microestructura con mucho relieve y formas redondeadas con zonas claras (más abundantes) y oscuras (Fig. 7B), lo cual sugiere que no es una microestructura propia ni de un vidrio ni de sus productos de corrosión. Aparte de oxígeno, en las zonas claras (Fig. 7B, análisis 1) se detectó plata (66,0 % en peso) y cloro (13,8 % en peso) como elementos mayoritarios, mientras que en las zonas oscuras (Fig. 7B, análisis 2) no se detectó cloro y el contenido de plata era menor (49,8 % en peso). Estos resultados indican que la cuenta no se fabricó con vidrio sino con un metal como la plata. La presencia de una elevada concentración de cloro se explica porque los cloruros son uno de los productos de degradación habituales de la plata. Se trata de sales muy estables que además son insolubles en agua, lo que hace que difícilmente sean lixiviadas.

La observación mediante MO de la cuenta PP-12 mostró una superficie rugosa, de coloración amarillenta y completamente alterada. Para poder comprobar si efectivamente se trataba de un vidrio se realizó un corte en sección (Fig. 8A), que puso de manifiesto que la cuenta se compone de un vidrio opaco de color rojo y brillo metálico, en el que se observaron abundantes cristalizaciones y una capa externa de degradación de entre 80 y 100 µm de espesor (Fig. 8B). El examen mediante MEBEC de una sección pulida permitió observar la presencia abundante y uniformemente distribuida de grupos de cristales de morfología dendrítica, ordenados en tres ejes con ángulos de 120°, en el cuerpo del vidrio (Fig. 8C). El microanálisis EDS de una zona de vidrio limpio sin cristalizaciones determinó un vidrio de silicato sódico cálcico con un alto contenido de PbO (38,6 % en peso), así como una elevada concentración de CuO (6,2 % en peso) (Fig. 8D, análisis 1), mientras que el microanálisis sobre una de las cristalizaciones dio como resultado 64 % molar de cobre y 36 % molar de oxígeno (Fig. 8D), que se corresponde de un modo bastante aproximado con la estequiometría del óxido cuproso u óxido de cobre (II) (Cu₂O). La presencia de cuprita como única fase cristalina presente en el vidrio se confirmó posteriormente mediante DRX (Fig. 8E).

Tabla 1- Resultados de los análisis mediante EDS (% en peso) realizados, en general, sobre áreas de tamaño similar y, de forma puntual, sobre microcristalizaciones.

Muestra	Color vidrio	Zona	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO	Sb ₂ O ₃
PP-01	Azul	Pulida	14,2	0,5	2,5	72,7	---	0,9	1,1	7,2	---	0,9	---	---	---
	Blanco	Pulida	14,5	0,9	2,2	72,6	---	1,2	1,0	7,6	---	---	---	---	---
	Amarillo	Pulida	13,7	---	2,7	67,7	---	1,1	---	5,5	---	---	---	9,3	---
PP-02	Melado	Sin pulir	5,1	3,3	11,4	74,1	1,1	1,1	2,8	---	---	1,1	---	---	---
PP-03	Azul	Pulida	17,1	1,2	2,5	70,2	---	1,0	1,3	6,7	---	---	---	---	---
	Blanco	Sin pulir	2,9	2,7	9,1	70,3	---	---	2,0	3,2	---	3,2	---	---	6,6
	Amarillo-verdoso	Sin pulir	2,2	3,2	6,6	53,7	---	---	3,2	7,2	---	17,2	---	6,7	---
PP-04	Azul	Fractura	21,1	0,5	2,3	69,0	---	1,1	0,3	4,7	---	1,0	---	---	---
PP-05	Azul turquesa	Sin pulir	2,8	3,2	13,6	75,3	---	0,5	2,8	1,8	---	---	---	---	---
	Blanco	Sin pulir	1,8	1,6	9,1	48,6	---	---	2,2	9,4	---	---	---	---	27,3
	Azul	Sin pulir	2,0	4,3	8,9	59,9	---	---	3,2	6,8	---	8,6	---	6,3	---
PP-07	Azul	Pulida	15,5	0,4	2,5	73,0	0,7	1,4	---	6,5	---	---	---	---	---
PP-08	Azul	Sección	18,7	0,6	1,7	68,9	---	1,1	0,5	8,5	---	---	---	---	---
PP-09	Verdoso	Sin pulir	4,3	---	4,4	67,0	---	---	3,1	12,1	---	9,1	---	---	---
	Amarillo	Sin pulir	8,6	2,0	4,7	71,2	---	1,5	2,0	5,8	---	4,2	---	---	---
	Negro	Sin pulir	1,8	17,0	13,8	19,4	3,7	2,9	1,1	2,8	32,5	5,0	---	---	---
PP-10	Amarillo	Sin pulir	2,0	9,2	7,6	65,5	---	0,9	2,0	0,5	---	3,7	---	7,0	1,6
	Blanco	Sin pulir	---	14,3	13,9	24,6	5,1	2,2	---	6,4	21,6	---	---	---	11,9
	Negro	Sin pulir	2,6	15,9	14,8	18,9	5,1	2,6	1,1	6,3	27,2	5,5	---	---	---
PP-11	Blanco	Sin pulir	7,9	2,8	9,4	58,9	7,0	1,4	---	7,1	---	3,0	---	---	2,5
	Rojero	Pulida	6,3	---	0,9	41,8	---	---	---	4,6	---	1,6	6,2	38,6	---
PP-13	Melado	Sección	18,9	0,7	2,1	70,4	---	0,9	0,4	6,6	---	---	---	---	---
PP-14	Incoloro-azulado	Sin pulir	12,8	---	4,0	75,6	---	0,9	0,9	5,8	---	---	---	---	---

--- No detectado.

Con sombreado los vidrios que no presentaron desalcalinización.

Con todos estos datos se puede afirmar, por tanto, que la cuenta PP-12 se elaboró con un vidrio de los llamados aventurina de cobre, que son vidrios opacos de color rojo que se produce por la reflexión de la luz en una dispersión más o menos uniforme de cristales de cobre en el cuerpo del vidrio. Para ello se requiere una concentración superior a 5 % en peso de óxido de cobre en la composición química del vidrio (Fernández Navarro, 2003: 475). En vidrios de silicato alcalino ricos en PbO y con bajo contenido en Fe₂O₃, como el determinado en la muestra PP-12, se forman cristales de morfología dendrítica de Cu₂O de color rojo, cuando estos se funden en condiciones reductoras y se dejan enfriar lentamente. El Cu₂O precipita entre 550 y 750 °C de temperatura. Cuanto más cerca de 550 °C el color resultante en el vidrio es un naranja amarillento, mientras que cuanto más se aproxima a 750 °C el color es un rojo más intenso y las cristalizaciones de cuprita son de mayor tamaño (Ahmed y Ashour, 1981). En la tabla 1 se ofrecen, a modo de resumen, la composición química determinada en cada una de las

muestras de vidrio estudiadas. Excepto las muestras PP-06 y PP-12, elaboradas con metal y con vidrio de aventurina de cobre respectivamente como ya se ha mencionado, todas las muestras analizadas se realizaron con un vidrio de silicato sódico cálcico del sistema Na₂O-CaO-SiO₂. Cuando el vidrio no presenta una desalcalinización destacable (aquellas muestras señaladas con sombreado en la Tab. 1), las concentraciones de SiO₂ se sitúan entre 67,7 y 75,6 % en peso, las de Na₂O entre ~12,8 y 21,1 % en peso y las de CaO entre 4,7 y 8,5 % en peso. Los bajos contenidos de MgO, que se sitúan en general por debajo de ~1,0 % en peso, y los de K₂O, que son inferiores a 1,3 % en peso, permiten asignar los vidrios a los llamados *low magnesium soda lime glass* (LMG) (Sayre y Smith, 1961; Henderson, 2002). En estos vidrios se aporta el componente alcalino a partir de natrón, que es un mineral rico en carbonato sódico y que, por tanto, provee al vidrio de óxido de sodio. Junto a estos datos, el empleo de natrón también se puede atribuir por la presencia de un porcentaje en torno a 1,0 % en peso de Cl⁻.

En el ámbito mediterráneo, los vidrios LMG elaborados con natrón se conocen desde el siglo VIII a.C. (Sayre y Smith, 1961; Henderson, 2002) y proceden principalmente del Mediterráneo oriental, especialmente de Egipto, Mesopotamia y costa sirio-palestina (García Heras *et al.*, 2012). En el centro y sur de Europa se conocen desde la 1ª Edad del Hierro, en contextos de Hallstatt C y D (Purowski *et al.*, 2012; Conde *et al.*, 2013). En la Península Ibérica, también se han hallado vidrios LMG elaborados con natrón, como en la necrópolis de la ciudad de Numancia (García-Heras *et al.*, 2005). Sin embargo, la muestra PP-12 se realizó con un vidrio de silicato sódico cálcico con alto contenido de PbO del sistema Na₂O-CaO-PbO-SiO₂ (Tab. 1). Se trata de un vidrio aventurina de cobre, es decir, un vidrio al que se le añadió algún compuesto de cobre y que se fundió en condiciones reductoras para que se formaran cristalizaciones de Cu₂O. Dichas cristalizaciones son las responsables de que el vidrio sea opaco y tenga un color rojo intenso producido por la reflexión de la luz sobre las cristalizaciones de Cu₂O formadas en el cuerpo del vidrio. Se conocen vidrios opacos aventurina de cobre de color rojo intenso elaborados con vidrio de silicato sódico cálcico con alto contenido de PbO, desde el siglo VI a.C. (Brill y Cahill, 1988). Los vidrios más antiguos proceden de Egipto, después también se conocen en contextos helenísticos y romanos, siendo muy abundantes más tarde en las teselas de los mosaicos bizantinos (Shugar, 2000). Cronológicamente, las muestras analizadas pertenecen a las Fases II, III y V de la necrópolis, fechadas entre los siglos V al III a.C. Los vidrios LMG se conocen en el ámbito mediterráneo desde el siglo VIII a.C., lo cual está en consonancia con la cronología que presentan la mayoría de las muestras, doce en total, que se elaboraron con este tipo de vidrio. Asimismo, la muestra PP-12, fechada entre el siglo V y principios del siglo IV a.C. (Fase II), elaborada con un vidrio aventurina de cobre de silicato sódico cálcico con alto contenido de

PbO, también está en consonancia con la cronología que presentan este tipo de vidrios, conocidos desde el siglo VI a.C. y, muy probablemente, procedentes de talleres egipcios.

4. CONCLUSIONES

La caracterización y estudio arqueométrico de un conjunto de vidrios hallado en la necrópolis de la Edad del Hierro de Palomar de Pintado (Villafranca de los Caballeros, Toledo) permite concluir que la mayoría se realizaron con un vidrio de silicato sódico cálcico de base natrón. El bajo contenido de MgO (~1,0 % en peso) hace que se puedan asignar a los vidrios llamados *low magnesium glass* (LMG). Estos vidrios se conocen en el ámbito mediterráneo desde el siglo VIII a.C. y proceden principalmente del Mediterráneo Oriental. Por tanto, no son de procedencia local. Macroscópicamente, dos de las muestras parecían no haber sido elaboradas con vidrio. En los dos casos el estudio arqueométrico ha permitido alcanzar conclusiones sobre el material utilizado en su elaboración. En el primero de ellos la cuenta PP-06 resultó estar elaborada con un metal (plata) y, en el segundo, la cuenta PP-12, en la que se realizó un corte transversal para acceder a una sección de la muestra, se pudo comprobar que se elaboró con un vidrio aventurina de cobre de silicato sódico cálcico con un alto contenido de PbO. Ambas muestras presentaron un grado elevado de alteración (presencia de cloruros en la elaborada con plata y baja durabilidad química en presencia de humedad de los vidrios de silicato con alto contenido de PbO) y sin el concurso de la Arqueometría no se hubiera determinado el material con el que estaban elaboradas. Los vidrios aventurina de cobre opacos se conocen en el ámbito mediterráneo desde el siglo VI a.C. y proceden, con toda probabilidad, de talleres egipcios. Además de importada la muestra de Palomar de Pintado es, por el momento y hasta donde alcanza el conocimiento de los autores, el único ejemplo conocido de este tipo de vidrios en la Península Ibérica.

El conjunto de vidrios analizado es excepcional y de probable procedencia oriental, tanto por su composición química como por su tecnología, en la que hay que destacar el uso de opacificantes a partir de antimoniatos de plomo o calcio para obtener vidrios de color amarillo o blanco, y el control de la atmósfera del horno durante la fusión del vidrio aventurina de cobre, en el que se deben conseguir condiciones reductoras para que se produzca el crecimiento de cristales de cuprita y obtener así un vidrio opaco de color rojo. El hallazgo de este conjunto de vidrios de procedencia foránea en un contexto funerario sugiere que el vidrio era considerado un bien de prestigio para las comunidades de la Edad del Hierro de la Meseta Sur peninsular.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a los proyectos HAR2012-30769 (Ministerio de Economía y Competitividad) y S2013/MIT-2914 (comunidad de Madrid y fondos estructurales UE). Asimismo agradecen el apoyo profesional de la red TechnoHeritage de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural.

BIBLIOGRAFÍA

Ahmed, A.A. y Ashour, G.M. 1981. "Effect of heat treatment on the crystallization of cuprous oxide in glass". *Glass Technology*, 22: 24-33.
Brill, R.H. y Cahill, N.D. 1988. "A red opaque glass from Sardis and some thoughts on red opaques in general". *Journal of Glass Studies*, 30: 16-27.

Conde, J.F., Agua, F., Kobylińska, U., Kobyliński, Z., Villegas, M.A. y García-Heras, M. 2013. "Arqueometría en el estudio del vidrio antiguo. Cuentas centroeuropeas de la Edad del Hierro (siglos VI-IV a.C.)". *Acta Científica y Tecnológica*, 22: 22-26.
Fernández Navarro, J.M. 2003. *El vidrio. Constitución, fabricación, propiedades*. Madrid, CSIC, 3ª ed.
García-Heras, M., Rincón, J.Mª, Jimeno, A. y Villegas, M.A. 2005. "Pre-Roman coloured glass beads from the Iberian Peninsula: a chemico-physical characterisation study". *Journal of Archaeological Science*, 32 (5): 727-738.
García Heras, M., Fernández Navarro, J.Mª y Villegas, M.A. 2012. *Historia del vidrio. Desarrollo formal, tecnológico y científico*. CSIC-PIE 200460E594, Ed. Cyan, Madrid.
Henderson, J. 2002. "Tradition and experiment in first millennium AD glass production". *Accounts of Chemical Research*, 35 (8): 594-602.
Pereira, J., Ruiz, A. y Carrobes, J. 2003. "Aportaciones del C-14 al mundo funerario carpetano: la necrópolis de Palomar de Pintado". *Trabajos de Prehistoria*, 60 (2): 153-168.
Pereira, J. y de Torres, J. 2014. "El ascenso de los jefes: desigualdad, competición y resistencia en la necrópolis de Palomar de Pintado". *Zona Arqueológica*, 17: 335-348.
Purowski, T., Dzierzanowski, P., Bulska, E., Wagner, B. y Nowak, A. 2012. "A study of glass beads from the Hallstatt C-D from Southwestern Poland: implications for glass technology and provenance". *Archaeometry*, 54 (1): 144-166.
Sayre, E.V. y Smith, R.W. 1961. "Compositional categories of ancient glass". *Science*, 133: 1824-1826.
Shortland, A.J. 2002. "The use and origin of antimonate colorants in early Egyptian glass". *Archaeometry*, 44 (4): 517-530.
Shugar, A.N. 2000. "Byzantine opaque red glass tesserae from Beit Shean, Israel". *Archaeometry*, 42 (2): 375-384.