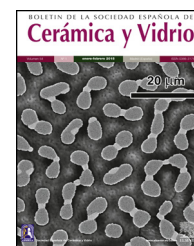




BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv



Análisis arqueométricos de cerámica asturiana de los siglos XVI-XVII

Miguel Busto Zapico^{a,*}, Mario Menéndez-Miranda^b, Marcos Bouza-Areces^b, José Avelino Gutiérrez González^c y César Álvarez-Llamas^d

^a Programa «Severo Ochoa» de Ayudas Predoctorales, Departamento de Historia del Arte y Musicología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

^b Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

^c Departamento de Historia, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

^d Departamento de Física, Universidad de Oviedo, Oviedo, España

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 21 de junio de 2018

Aceptado el 29 de enero de 2019

On-line el 6 de marzo de 2019

Palabras clave:

Arqueometría

Cerámica

Datos composicionales

Asturias

Edad Moderna

R E S U M E N

Ofrecemos en este trabajo los resultados de los primeros análisis arqueométricos realizados sobre producciones cerámicas elaboradas en Asturias (España) entre principios del siglo XVI y mediados del siglo XVII. Se han seleccionado 10 muestras pertenecientes a las tipologías más representativas de la cerámica asturiana de esta época. Las muestras han sido estudiadas utilizando diversas técnicas de análisis: fluorescencia de rayos X, para la cuantificación elemental de los componentes de cada muestra, y Glow -Discharge- Time of Flight-Mass-Spectrometry para conocer los elementos minoritarios presentes. Los datos aportados nos permitirán caracterizar y conocer desde un punto de vista fisicoquímico las producciones que se elaboraban en Asturias a finales de la Edad Media.

© 2019 Publicado por Elsevier España, S.L.U. en nombre de SECV. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Archaeometric analysis of Asturian pottery in XVI-XVII centuries

A B S T R A C T

We offer in this paper the results of the first archaeometric analysis performed on pottery productions elaborate in Asturias (Spain) between the early sixteenth century and the mid-seventeenth century. 10 samples were selected from the most representative types of Asturian potteries from this period. The samples were analyzed using different characterization techniques: X-Ray Fluorescence, for elementary quantification of the components of the different samples and Glow-Discharge-Time of Flight-Mass-Spectrometry to meet qualitatively of minor elements present. The supplied data will allow us to characterize and learn about productions that were made in Asturias in the late Middle Ages from a physical-chemical view.

© 2019 Published by Elsevier España, S.L.U. on behalf of SECV. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Keywords:

Archaeometry

Pottery

Compositional data

Asturias

Modern Age

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: miguel.busto.zapico@gmail.com (M. Busto Zapico).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.01.005>

0366-3175/© 2019 Publicado por Elsevier España, S.L.U. en nombre de SECV. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

A comienzos de la Edad Moderna la mayor parte de la cerámica producida y consumida en el Principado de Asturias (España) era elaborada en los centros de Faro de Limanes (Oviedo) y Miranda de Avilés (Avilés). El primero de ellos estaría activo desde los siglos XI-XII [1], del segundo aún no tenemos datos fiables, aunque se cree que estaría en funcionamiento desde la Baja Edad Media [2].

El centro cerámico de Faro de Limanes se encuentra situado en la falda noroeste de la Sierra de la Grandota en la Parroquia de Limanes, dominando todo el valle de Oviedo [3]. Es uno de los centros alfareros más importantes de la región de Asturias, con una gran cantidad de hornos de producción cerámica localizados [4]. Tal ha sido la importancia de la tradición en este lugar que muchas de las piezas producidas en la actualidad en este centro se diferencian poco de las de Edad Moderna. En Faro de Limanes se producirá en el periodo estudiado cerámica esmaltada, cerámica vidriada y cerámica negra [5]. Dos fragmentos de cerámica medieval de Faro de Limanes han sido caracterizados arqueométricamente [6]. Por su parte, el alfar de Miranda de Avilés se encuentra en la parroquia de Miranda perteneciente a los Ayuntamientos de Avilés y Castrillón, situada en la parte alta de ambos concejos [7]. En esta localidad un centro productor cerámico estuvo en funcionamiento al menos desde finales del siglo XVI y hasta 1910. En Miranda de Avilés, durante la Edad Moderna se producía cerámica esmaltada, cerámica negra, probablemente cerámica roja y un gran número de caños para la traída de aguas [6].

El material cerámico proveniente de estos centros es el más abundante en cualquier excavación arqueológica urbana que se realice en Asturias, siendo además el antecedente de las producciones actuales de cerámica «tradicional» asturiana. Por lo tanto, al estudiar la cerámica de Faro de Limanes y de Miranda de Avilés estamos estudiando unas producciones clave para entender la Edad Media y la Edad Moderna en la región de Asturias. Debido a esta relevancia histórica la caracterización arqueométrica se plantea para aportar datos sobre su modo de producción y tratar de definir sus unidades de referencia composicional.

Materiales y técnicas analíticas

Con el fin de caracterizar los centros de Faro de Limanes y Miranda de Avilés se ha seleccionado una muestra de 10 individuos (fig. 1) procedentes de la excavación arqueológica de la Casa Carbajal Solís, fechados con claridad en los siglos XVI-XVII y que ya han sido objeto de estudios funcionales, formales y tipológicos [8,9]. Gracias a estos trabajos preliminares se ha podido establecer la proveniencia de las 10 muestras y relacionarlas con su centro productor a través de un análisis macroscópico de los diferentes grupos tecnotipológicos [9]. En consecuencia, no se trabajará directamente con fragmentos recuperados en un alfar y no se podrán definir grupos de referencia sino unidades de referencia composicional de pasta [10] o «pasta cerámica».

Dentro de la muestra, 6 piezas provienen del alfar de Faro de Limanes [9]. En concreto están presentes los tipos de cerámica negra: Puchero II (RU09172, RU09197), Puchero III (RU09206), Jarrita II (RU09285) y Jarrita IV (RU09199), más el tipo Plato II (RU0947) de cerámica esmaltada. De Miranda de Avilés están presentes 2 tipologías de cerámica negra [9]: Vedrío I (RU09472) y Cántaro I (RU09162). Por último, para 2 de las muestras no se han encontrado paralelos claros y parecen estar relacionadas con producciones de cerámica negra más antiguas, que podrían provenir de otro alfar o ser series poco conocidas [9], nos referimos a los tipos: Puchero I (RU09171) y Puchero IV (RU09189). En esta muestra han tratado de recogerse las tipologías más representativas de la cerámica asturiana de los siglos XVI-XVII, teniendo en cuenta tanto productos destinados a la elaboración de alimentos como a su presentación y consumo; al mismo tiempo que se incluyeron producciones de cerámica esmaltada y de cerámica negra.

Sobre las 10 muestras se han efectuado análisis químicos por fluorescencia de rayos X (en adelante FRX) y Glow-Discharge- Time of Flight-Mass-Spectrometry (en adelante GD-ToFMS) en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. En lo que respecta al análisis por FRX se trata de una técnica ampliamente utilizada en los análisis de cerámicas arqueológicas [11-13]; por su parte el uso de la técnica de GD-ToFMS es una novedad en el campo de los estudios arqueométricos. De cada individuo se tomó 1 g de muestra (extraída de los puntos de rotura exteriores de cada pieza intentando dañar lo menos posible la integridad de esta), pulverizados y homogeneizados mediante un molino RS4494364 (Retsch Mühle, Alemania). Posteriormente cada muestra fue secada y se prepararon perlas tras fusión alcalina en matriz de LiBO_4 de la forma estándar. El análisis de las muestras por FRX se realizó en un espectrómetro PHILIPS PW2404 (Philips, Alemania) con cargador automático PW2540, con fuente de excitación de Rh de 4.000 w de potencia. El análisis por espectrometría de masas con fuente de ionización de descarga luminiscente (GD-MS) se realizó utilizando un equipo con una fuente de radiofrecuencia pulsada y equipado con un analizador tipo tiempo de vuelo (ToFMS) [14]. El prototipo utilizado se compone de una descarga luminiscente (Horiba Jobin Yvon, Longjumeau, Francia) acoplado a un espectrómetro de masas tipo tiempo-de-vuelo con disposición ortogonal (Tofwerk, Suiza).

Resultados

Los resultados obtenidos por FRX se han utilizado para conocer de manera cuantitativa los componentes mayoritarios de las muestras y lograr una cuantificación elemental. Así, se observa cómo todas las piezas analizadas están compuestas principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y en menor medida K_2O , no apreciando una gran variabilidad entre las mismas, en cuanto a componentes mayoritarios se refiere (tabla 1). Podemos asimismo destacar el bajo contenido en óxido cálcico, incluso en la RU0947, una pieza esmaltada, pues es un dato discriminante.

Por otro lado, los resultados obtenidos mediante FRX se han utilizado para validar el uso de la técnica GD-ToFMS y, gracias a ello, poder así realizar un análisis cualitativo de elementos minoritarios. En la figura 2 gráfica A) se utilizaron

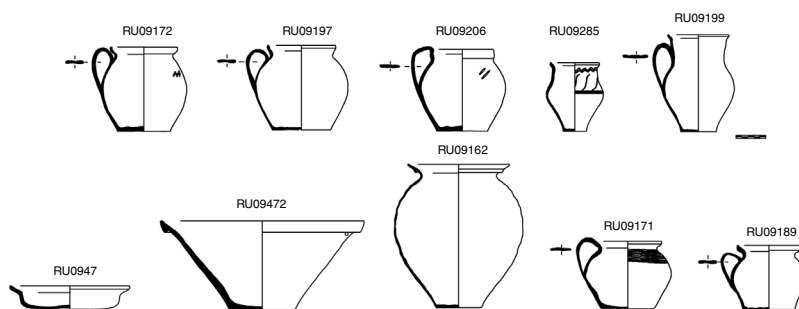


Figura 1 – Casos cerámicos analizados.

Tabla 1 – Resultados porcentuales del análisis de FRX de las diferentes muestras para componentes mayoritarios

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	MgO(%)	CaO(%)	Na ₂ O(%)	MnO(%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)
RU09172	62,20	17,16	13,28	2,29	1,02	0,60	0,15	0,05	0,82	0,35
RU09197	55,19	20,04	14,65	3,87	1,58	0,41	0,23	0,10	0,93	0,28
RU09206	59,64	18,60	12,10	3,97	1,74	0,67	0,18	0,06	0,89	0,29
RU09285	58,02	18,52	14,94	2,03	0,86	0,63	0,20	0,11	0,79	0,76
RU09199	61,23	17,48	13,97	2,36	1,07	0,27	0,19	0,03	0,82	0,25
RU0947	66,34	20,76	3,22	2,83	0,63	0,36	0,25	0,27	0,97	0,22
RU09472	58,80	19,21	6,11	6,05	3,92	0,66	0,29	0,03	0,81	1,43
RU09162	50,81	19,87	6,77	3,36	1,30	2,05	0,38		0,97	3,83
RU09171	65,02	20,40	7,71	2,53	0,70	1,19	0,19	0,05	0,79	0,61
RU09189	55,01	21,80	8,58	2,50	0,82	1,75	0,33	0,15	0,75	1,32

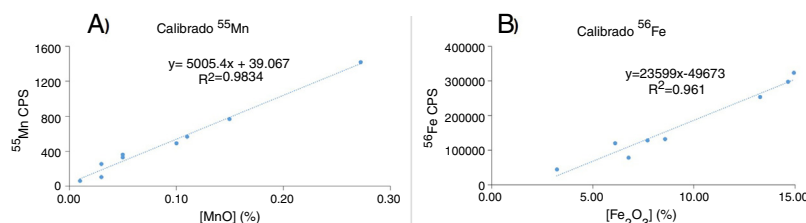


Figura 2 – A) Curva de calibración de las señales GD-ToFMS para ⁵⁵Mn, donde «y» es la intensidad de la señal en cuentas por segundo y «x» la concentración obtenida por FRX para el MnO. B) Curva de calibración de las señales GD-ToFMS para ⁵⁶Fe, donde «y» es la intensidad de la señal en cuentas por segundo y «x» la concentración obtenida por FRX para el Fe₂O₃. En ambos casos, «R²» es el coeficiente de determinación del análisis por regresión lineal de la curva de calibrado.

9 muestras para realizar la calibración (no se ha incluido RU09206). En la figura 2 gráfica B) se utilizaron 8 muestras (no se han incluido RU09206 y RU09199). Nótese que con las 8 muestras es suficiente para comprobar la relación lineal entre la señal obtenida por GD-ToFMS y concentración del elemento.

En la figura 2 (A y B) se observa que las señales proporcionadas por la técnica GD-ToFMS muestran correlación lineal alta cuando se representan frente a las concentraciones obtenidas mediante la técnica de referencia (FRX) tanto para los elementos presentes en alta concentración (⁵⁶Fe) y en baja concentración (⁵⁵Mn). Esta correlación entre intensidad de señal y concentración de los elementos mayoritarios permite de manera cualitativa relacionar la intensidad de señal obtenida para elementos minoritarios con su concentración, y así poder utilizar estos elementos como nuevos factores de discriminación, para caracterizar nuestras unidades de referencia composicional a pesar de desconocer la concentración de estos en las distintas muestras.

Una vez validados los datos del GD-ToFMS en los distintos espectros de masa obtenidos se observa cómo, efectivamente, la señal y por tanto la concentración de los elementos minoritarios (p. ej. Pt, Au, Hg) varía entre muestras significativamente. De este modo, en la figura 3 se aprecia cómo todas las muestras analizadas tienen Au y Pt en su composición, aunque no todas presentan la misma intensidad. A su vez, existen pequeñas señales de Hg y en todos los casos la muestra RU09206 presenta mayor intensidad. Por otro lado, en el caso del Bi y el Pb solo 5 muestras presentan estos elementos: RU0947, RU09189, RU09206, RU09285 y RU09472. Por lo tanto, los resultados cualitativos obtenidos permiten llevar a cabo un análisis estadístico utilizando estos elementos en busca de una mayor diferenciación entre muestras.

Uniendo las 2 técnicas analíticas se ha realizado un análisis discriminante utilizando tanto elementos mayoritarios (obtenidos con FRX), como minoritarios (obtenidos con GD-ToFMS). El resultado puede verse en la figura 4, en la que

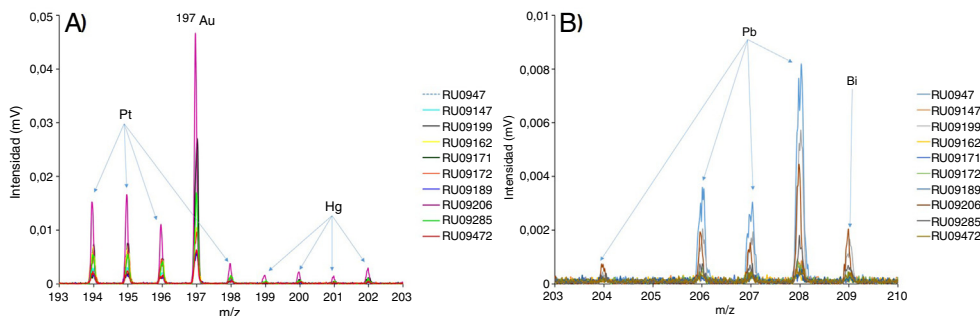


Figura 3 – Espectros de masas obtenidos mediante GD-ToFMS, para elementos minoritarios (Pt, Au, Hg, Pb y Bi) en las muestras analizadas.

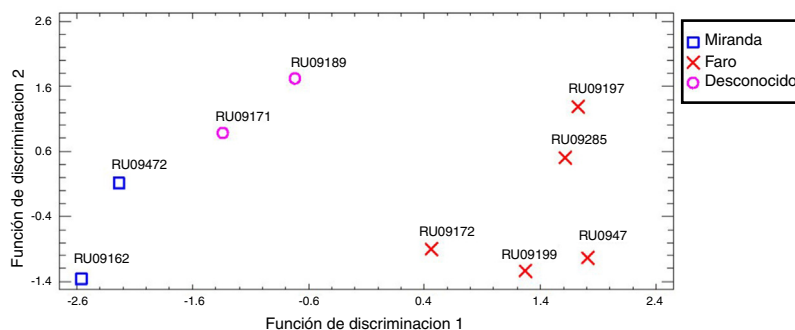


Figura 4 – Resultado del análisis discriminante, utilizando las variables Fe, Al, Au y Pb. En este caso concreto no se ha realizado el análisis discriminante con una técnica de selección de variables, debido a que las variables seleccionadas para la prueba de concepto discriminaban positivamente entre los grupos y probaban la prueba de concepto y el interés del análisis de estos elementos típicamente no estudiados. El análisis discriminante se realizó sobre 9 piezas cerámicas dado que hubo un error en la medición por GD-ToFMS en la muestra RU09206, por ello no pudo ser incluida en el análisis discriminante a pesar de haber sido objeto de estudio y ser utilizada en el resto de los análisis.

se han utilizado las variables Fe_2O_3 , Al_2O_3 (valores de concentración determinadas por FRX), ^{197}Au y ^{208}Pb (valores de intensidad de señal obtenidos por GD-ToFMS; en cuanto al plomo, se utiliza la señal de ^{208}Pb pues es el isótopo mayoritario) como prueba de concepto de cómo el análisis de elementos típicamente no estudiados en este tipo de muestras pueden proporcionar un factor de discriminación y pueden aportar más información sobre las muestras y su caracterización. Concretamente, en este caso, se seleccionaron dichas variables debido a que eran las más idóneas para nuestra prueba de concepto. Por ejemplo, el plomo solo estaba presente en un número reducido de muestras, en el caso del hierro y del aluminio se seleccionaron debido a la alta concentración de ambos elementos de todas las muestras. De este modo, en los resultados del análisis discriminante observamos cómo las muestras se agrupan en torno a 3 grupos o unidades de referencia composicional de pasta.

Discusión de resultados

Las producciones de Faro de Limanes y Miranda de Avilés forman unidades de referencia composicional de pasta específicas. En el caso de la caracterización composicional de las producciones cerámicas de Faro de Limanes estas destacan por una abundancia de hierro y manganeso, unos niveles bajos

de magnesio y una escasez de calcio y fósforo en comparación con las otras unidades de referencia composicional de pasta analizadas. Cabe resaltar que parecen no existir diferencias químicas notables entre las producciones de Faro de Limanes de cerámica negra (RU09172, RU09197, RU09206, RU09285, RU09199) y la producción esmaltada que hemos analizado (RU0947), aunque esta última tiene unos valores de Fe_2O_3 , MnO y MgO inferiores. Probablemente la arcilla utilizada era la misma y las diferencias observables se deben a la forma de producción y cocción. En la caracterización composicional de las cerámicas provenientes de Miranda de Avilés hemos de señalar unos niveles altos de potasio, fósforo, magnesio y calcio, con un nivel mucho menor de hierro en contraposición a la unidad de referencia composicional de Faro de Limanes.

De igual modo, un tercer grupo diferente a Faro de Limanes y Miranda de Avilés parece ser identificado. La caracterización composicional de las cerámicas de proveniencia desconocida se acerca mucho más a Faro de Limanes que a Miranda de Avilés, ofreciéndonos unas cifras de hierro, sodio y titanio muy similares a las piezas farucas. En este grupo encontramos piezas con una cronología más antigua, realizadas entre la Plena y la Baja Edad Media [9]. En torno a este hecho, barajamos en este momento varias hipótesis. Podría tratarse de producciones de otro alfar aún por determinar o de producciones realizadas en Faro de Limanes o su entorno. Si son producciones farucas sus diferencias químicas podrían indicarnos que los puntos

de captación de las arcillas cambian entre la Edad Media y la Edad Moderna. Otra opción, complementaria a esta, es que el modo de producción de las vasijas en Faro de Limanes también cambiase en ese periodo. Al producir de un modo diferente la composición podría verse alterada y formar este tercer grupo.

Conclusiones

Tratándose de solo 10 muestras cualquier conclusión extraída tiene carácter preliminar, aun así, esta investigación abre la puerta a futuros estudios arqueométricos sobre este tipo de materiales cerámicos asturianos. Se ha demostrado la capacidad de GD-ToFMS como técnica para la identificación de los elementos mayoritarios y minoritarios de las distintas muestras. Para ello se ha utilizado una calibración mediante regresión lineal basándose en los resultados de concentraciones obtenidos por FRX, técnica de referencia para este tipo de análisis y muestras [11–13]. Se ha comprobado la capacidad para proceder al análisis cualitativo de los elementos minoritarios en las diferentes muestras.

Gracias a estos resultados se pueden utilizar elementos normalmente no estudiados en este tipo de análisis, debido a la baja concentración que suelen presentar. Los componentes minoritarios pueden llegar a ser un factor discriminante en un estudio de clasificación en función del origen de las distintas cerámicas. Como se ha observado, el análisis discriminante ofrece buenos resultados cuando estas variables se usan durante el estudio clasificatorio.

Desde un punto de vista arqueométrico, aunque los resultados aquí presentados no dejan de ser preliminares, se han trazado las líneas básicas para la definición de las unidades de referencia composicional de pasta de los 2 centros cerámicos asturianos más importantes en la Edad Moderna: Faro de Limanes y Miranda de Avilés. Será necesario ampliar el número de piezas a muestrear, utilizar además fragmentos recuperados directamente en los alfares y analizar las arcillas autóctonas supuestamente utilizadas para la producción de las cerámicas. De esta manera, se completaría el estudio dotándolo de mayor fiabilidad y se podrían establecer grupos de referencia química para las cerámicas asturianas de los siglos XVI y XVII.

Financiación

Investigación financiada por el Área de Arqueología, Departamento de Historia, Universidad de Oviedo y el Gobierno del Principado de Asturias a través del Programa «Severo Ochoa» de Ayudas Predoctorales para la investigación y docencia del Principado de Asturias.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Fanjul Peraza, L. Tobalina Pulido, I. Ruiz de Arbulo, E. Arévalo Muñoz, C. Camarero Arribas, S. Herrera Maceiras, et al, The Medieval origins of Faro ceramics (Oviedo, Spain). Excavations at Cantu LRey, Medieval Pottery Research Group. (2013) 2-3.
- [2] J. M. Feito, Cerámica tradicional asturiana, Editora Nacional, Madrid, 1985.
- [3] E. Ibáñez de Aldecoa, J. Arias Faro, Mil años de producción alfarera, Editorial CAMCO, Oviedo, 1995.
- [4] E. Ibáñez de Aldecoa, Cerámica tradicional de Faro, Servicio de Publicaciones del Principado de Asturias, Oviedo, 1987.
- [5] M. Busto Zapico, Cerámica de importación en el Principado de Asturias entre la Baja Edad Media y la primera Edad Moderna, Universidad de Oviedo, Tesis Doctoral inédita, Oviedo, 2018.
- [6] R. García Giménez, R. Vigil de la Villa Mencía, Caracterización arqueométrica de cerámicas vesiculares asturianas, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 33 (3) (1994) 145–148, <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.1994.v33.i3>.
- [7] J.M. Feito, Artesanía tradicional asturiana, Consejería de Educación y Cultura del Gobierno de Asturias, Oviedo, 1983.
- [8] M. Busto Zapico, J.A. Gutiérrez González, R. Estrada García, Las lozas de la casa Carbajal-Solís. Punto de encuentro entre el Mediterráneo y el Norte de Europa, en: VV.AA., Actas do X Congreso Internacional a Cerâmica Medieval no Mediterrâneo, Câmara Municipal De Silves & Campo Arqueológico De Mértola, 2015, pp. 466-472.
- [9] M. Busto Zapico, Cerámica de producción local en Asturias entre los siglos XVI y XVII, procedente de las excavaciones de la casa Carbajal Solís (Oviedo, Asturias), Boletín de Letras del Real Instituto de Estudios Asturianos 185-186 (2015) 33-64.
- [10] J. Buxeda i Garrigós, M.A. Cau Ontiveros, J.M. Gurt i Esparraguera, F. Tuset i Bertran, Análisis tradicional y análisis arqueométrico en el estudio de las cerámicas comunes de época romana, en: VV.AA., Ceràmica comuna romana d'època alto-imperial a la Península Ibèrica. Estat de la qüestió (Monografies Emporitanes VIII), Museu d'Arqueologia de Catalunya, Empúries, 1995, pp. 39-60.
- [11] M. García Heras, Estudio arqueométrico de la cerámica de Izana (Soria) y de otros yacimientos celtibéricos del Alto Duero, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 33 (6) (1994) 315–327, <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.1994.v33.i6>.
- [12] M. García-Heras, J. Reyes Trujeque, R. Ruiz Guzmán, M.A. Avilés Escaño, A. Ruiz Conde, P.J. Sánchez Soto, Estudio arqueométrico de figurillas cerámicas mayas de Calakmul (Campeche, México), Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 45 (4) (2006) 245-254, DOI: 10.3989/cyv.2006.v45.i4.
- [13] L. Vila Socías, N. Prats Picó, J. Buxeda i Garrigós, Análisis químico y mineralógico de un conjunto de ánforas romanas de época augústea procedentes del centro productor de Sant Antoni de Calonge (Gerona), Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr. 55 (1) (2016) 29-37, DOI: 10.1016/j.bsecv.2015.10.005.
- [14] T. Nelis, M. Aeberhard, L. Rohr, J. Michler, P. Belenguer, L. Guillot, et al., A simple method for measuring plasma power in rf-GDOES instruments, Anal Bioanal Chem. 389 (3) (2007) 763–767.