# ANNEX 1 Anàlisi arqueològica de tres alambins procedents del quarter de Sant Pere de Barcelona<sup>1</sup>

## Introducció

Durant les excavacions de l'avinguda de Cambó dutes a terme el 1986 es van recuperar, entre d'altres, diversos elements identificats com a alambins, que han estat relacionats amb la tècnica d'aplicació d'or al foc sobre objectes metàl·lics, activitat que podria haver tingut lloc en un dels àmbits identificats en el quarter de Sant Pere en època medieval.

Amb l'objectiu de comprovar si els alambins recuperats són, d'una banda, de producció local i, d'una altra, si presenten evidències que puguin corroborar el seu ús en aquesta tècnica, es va procedir a la caracterització arqueomètrica de tres d'aquests objectes (BCN224, BCN225 i BCN226), de manera que la seva composició química s'ha determinat per fluorescència de raigs X (FRX) i la composició mineralògica a través de la difracció de raigs X (DRX). Per a l'estudi de la microestructura i estadi de sinterització de la matriu i del vidriat, s'han dut a terme observacions i microanàlisis per microscòpia electrònica de rastreig (MER) utilitzant un microscopi Jeol JSM-840 equipat amb un detector de dispersió d'energies de raigs X (EDX)2. A més, amb la finalitat de fixar les característiques macroscòpiques dels individus es van realitzar observacions a partir de fractures fresques emprant una lupa binocular Olympus SZX10, amb una font d'il·luminació de llum freda Olympus KL 1500 LCD equipada amb filtre de llum de dia i una càmera digital de microfotografia Olympus DP25, amb el software Cell'A. La lupa binocular està equipada amb un objectiu de 1X i oculars de 10X, amb un zoom continuat, amb posicions fixes, que permet fer observacions de 6.3X a 63X, però que s'han estandarditzat a 10X i 25X.

### Resultats de la composició química

Els resultats químics d'aquests tres objectes mostren, d'una banda, que es tracta de tres individus que no tenen relació entre si; és a dir que no formarien part d'una única producció; d'altra banda, no es poden relacionar amb cap de les produccions ceràmiques identificades, fins ara, com a barcelonines<sup>3</sup>. En aquest sentit, cal destacar que tots tres presenten uns valors molt baixos en contingut de calci, cosa que ens indica que per a la seva fabricació s'haurien utilitzat argiles poc calcàries i, possiblement en el cas de l'individu BCN226, una barreja d'argiles caolinítiques atesos els valors molt baixos de magnesi, com també alts en alumini, que s'observen en aquest individu. D'altra banda, en tractar-se de ceràmiques vidriades, era d'esperar que els continguts en plom a la matriu fossin molt alts, a causa de la contaminació produïda per la difusió dels vidriats a les matrius ceràmiques durant la cocció original de la ceràmica. Això és així per a l'individu BCN225 que presenta uns continguts de plom a l'entorn del 2 %, i també per a l'individu BCN224, que en mostra uns continguts absolutament exagerats que superen el 12 %, alhora que, en aquest cas, també presenta uns continguts d'estany altíssims que superen l'1 %. El contingut tan alt de plom és analíticament problemàtic per FRX, ja que les interferències produïdes pel plom respecte d'altres elements no poden corregir-se òptimament. Per aquest motiu, és sabut que els valors d'elements com el tori, rubidi, itri i, especialment, el gal·li, es troben fortament interferits i, per tant, no poden ser presos en consideració (Iñañez, 2007). Això seria així en el cas de l'individu BCN225, el qual a més dels esmentats, mostra valors també molt alts per al sodi, el bari i el coure. En el cas de l'individu BCN224, els valors del plom són tan alts que no podem estar segurs que tota la resta d'elements no estiguin també interferits. Per tant, en tots dos casos és probable que ens trobem davant una composició química totalment alterada. Finalment, tot i que l'individu BCN226 no presenta uns continguts de plom fora del normal, el fet que no s'hagi detectat níquel en la seva composició química i que els seus valors de ferro i titani siguin extremadament baixos tampoc no permet una correcta interpretació de les dades químiques.

### Estudi tecnològic

Malgrat tot, els resultats de la caracterització química posen de manifest que els individus analitzats es corresponen amb ceràmiques definides tecnològicament com a

<sup>\*</sup> Cultura Material i Arqueometria UB (ARQIUB, GRACPE), Dept. de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia, Facultat de Geografia i Història, Universitat de Barcelona, C/ de Montalegre, 6, 08001 Barcelona (Catalonia, Spain) (mmadrid@ub.edu, jbuxeda@ub.edu)

<sup>1.</sup> Aquesta recerca forma part del projecte Tecnolonial - Impacto tecnológico en el Nuevo Mundo colonial. Aculturación en arqueología y arqueometría cerámica (HAR2008-02834/HIST), finançat pel Ministerio de Ciencia e Innovación. Els treballs s'han desenvolupat als Serveis Cientificotècnics de la Universitat de Barcelona.

<sup>2.</sup> Rutina analítica i metodologia de les tècniques utilitzades (FRX, DRX i MEB) en Iñañez, J.G.; Buxeda i Garrigós, J. 2007. "Pisa arcaica i ceràmica vidriada del segle XIII a Barcelona. Un estudi arqueomètric", *Quaderns d'Arqueologia i Història de la Ciutat de Barcelona*, Època II, 3, Museu d'Història de Barcelona, Institut de Cultura, Barcelona, pp. 160-179.

<sup>3.</sup> Buxeda et alii, en aquest mateix número.



#### Figura 1

Diagrama ternari del sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO+MgO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (triangle ceràmic) amb la situació dels individus analitzats. qtz: quars; wo: wollastonita; an: anortita; mu: mul·lita; gh: gehlenita.

no/poc calcàries (CaO < 5-6 %), que presenten generalment un escàs desenvolupament de fases d'alta temperatura amb una microestructura densa, i amb una formació més ràpida de la fase vítria (Maniatis et alii, 1981, 1983; Tite et alii, 1982). Aquest tipus de matriu densa és desitjable en artefactes com alambins amb la finalitat de permetre la captura i posterior evaporació del component en güestió, que, en el cas de tractar-se d'una matriu porosa quedaria absorbit i no podria acomplir la seva funció. En aquests casos, en un triangle d'equilibri termodinàmic, els individus s'haurien de situar en el triangle quars-anortita-mul·lita, que és el que defineix les ceràmiques poc calcàries (Maggetti, 1981; Heimann, 1989), la qual cosa significa que com més alta sigui la temperatura de cocció dels individus en qüestió, es pot interpretar, com a primera aproximació, que les fases que cristal·litzin durant la cocció seran les que formin aquest triangle d'equilibri termodinàmic. En el nostre cas, tenint en compte la composició química dels individus estudiats, s'observa que, efectivament, queden situats en el triangle d'equilibri termodinàmic que correspon a les produccions no/poc calcàries (fig. 1).

A partir d'aquesta primera aproximació, l'estudi dels difractogrames dels individus també mostren clares diferències entre si d'acord amb les fases minerals identificades. Així, el difractograma de l'individu BCN226 (fig. 2, A) ha permès identificar fil·losilicats d'illita-muscovita, amb pics força desenvolupats, feldspat potàssic i quars com a fases principals, com també un pic poc destacat d'hematites. A part d'aquesta última fase, que tant podria ser primària com de cocció, no s'observen fases de cocció, cosa que juntament amb els pics tan destacats de fil·losilicats permet estimar una temperatura de cocció equivalent (TCE) baixa <800 °C, o en el rang (800-850) °C en el cas que l'hematites sigui de cocció. Aquesta temperatura baixa queda corroborada a partir de l'observació per MER d'aquest individu (fig. 3 A) que permet observar un estat no vitrificat de la matriu que mostra una estructura laminar on les làmines d'argila encara no han iniciat el procés de sinterització. El vidriat d'aquesta peça també mostra un aspecte poc vitrificat, rugós amb nombroses bombolles i inclusions que encara no han fos (fig. 3 B). Finalment, l'estudi per binocular d'aquest individu (fig. 4 A i B) ha permès observar una matriu rugosa, de color rosa/ataronjat clar amb nombroses inclusions arrodonides blanquinoses i/o grisoses que podrien correspondre a quars, d'una mida, majoritàriament, entre 200 i 400 µm, tot i que també se n'observen d'altres, menys abundants, de 400 i 600 µm.

De la seva banda, el difractograma de l'individu BCN225 (fig. 2 B) permet observar quars, feldspat potàssic, hematites amb pics força desenvolupats i espinel·la, fase aquesta última clarament de cocció. La presència d'aquesta fase que cristal·litza a l'entorn dels (900-950) °C, conjuntament amb la descomposició completa dels fil·losilicats d'illita-muscovita, dels quals ja no s'observa cap dels seus pics, permet estimar una TCE superior als 950/1000 °C per a aquest individu. En aquest cas, l'estudi per MER també ens corrobora l'alta temperatura estimada per DRX, de manera que, tal com es pot observar en la figura 3 C, la matriu mostra un estadi de vitrificació continuada/avançada en què les làmines d'argila es fusionen entre si per formar bandes amples, suaus i llises. Pel que fa al vidriat (fig. 3 D), el seu aspecte és llis i uniforme, i ens indica un estadi de vitrificació total. En aquest cas, l'estudi per binocular (fig. 4 C i D) permet observar una matriu més compacta que en el cas anterior, de color taronja/marró més intens. També s'hi observen força inclusions, tot i que en menor quantitat que en el cas ANNEX 1 ANÀLISI ARQUEOLÒGICA DE TRES ALAMBINS PROCEDENTS DEL QUARTER DE SANT PERE DE BARCELONA

anterior, que presenten formes lleugerament més anguloses, són blanquinoses i/o grisoses i podrien correspondre a quars. Les de mida petita, ho són més que les observades en l'individu BCN226, i tenen entre 100 i 200  $\mu$ m, mentre que les més grans estarien com en el cas anterior entre els 400 i 600  $\mu$ m. El vidriat, d'un to lleugerament verdós, es pot observar a la part inferior de la figura 4, on forman una capa clarament diferenciada de la matriu.

Finalment, el difractograma de l'individu BCN224 (fig. 2 C) mostra quars i feldspat potàssic com a fases principals, com també s'hi observa un pic de cassiterita, òxid d'estany que probablement es correspon amb l'alta quantitat d'estany determinat en la composició química d'aquesta mostra. El fet de no identificar pics relacionats amb fases clares de cocció no permet realitzar estimacions definitives sobre la seva TCE. Malgrat tot, cal destacar l'absència de pics relacionats amb fil·losiclicats d'illita-muscovita, fet que podria indicar, en el cas que s'hagués utilitzat una argila illítica, que ens trobem per sobre dels 950/1000 °C. De la seva banda, l'estudi per MER d'aquest individu permet observar que la matriu presenta grans zones de superfícies llises que mostren una vitrificació total amb una gran concentració de porus arrodonits, d'un diàmetre molt petit, en general inferior als 5 µm (fig. 3 E). Aquest aspecte coincideix amb una molt alta temperatura que permet situar-la en el rang (1050-1150) °C. D'altra banda, la presència de cassiterita a la matriu identificada en el difractograma es confirma a través de l'estudi per MER en què s'han localitzat diverses zones amb abundants cristalls d'aquest mineral que s'han microanalitzat (fig. 3 F, fig. 5). Finalment, l'estudi per binocular d'aquest individu (fig. 4 E i F) permet observar una matriu molt vitrificada, d'un color rosa/ataronjat amb nombroses inclusions arrodonides, blanquinoses i/o grisoses que podrien correspondre a quars. En aquest cas, les inclusions són totes d'una mida similar a l'entorn dels 200 µm. El vidriat, que presenta un color blanquinós per la seva cara exterior i està ennegrit per la part interior, es troba difós en la matriu sense que es pugui observar una línia clara de separació entre ambdues fases; fet que és degut, tal com hem vist anteriorment, a l'alta temperatura a què ha arribat per aquest individu.

L'estudi per MER també va permetre realitzar microanàlisis puntuals sobre diverses zones del vidriat i la matriu amb la finalitat d'identificar traces sobre el seu possible ús com a ceràmiques tecnològiques utilitzades durant el procés de la tècnica d'aplicació d'or al foc sobre metalls, tal com es pressuposa *a priori*. En cas positiu s'hauria



#### Figura 2

A. difractograma de l'individu BCN226; B. difractograma de l'individu BCN225; C. difractograma de l'individu BCN224. cas: cassiterita; hm: hematites; ill: illita-muscovita; kfs: feldspat potàssic; pg: plagiòclasi; qtz: quars; sp: espinel·la.

Figura 3 **Microfotografies** per MER. 2000X. A. matriu de l'individu BCN226 que mostra un estadi de no-vitrificació; B. vidriat de l'individu BCN226 que mostra un estadi de vitrificació inicial/continuat; C. matriu de l'individu BCN225 que mostra un estadi de vitrificació continuada/avançada; D. vidriat de l'individu BCN225 que mostra un estadi de vitrificació total; E. matriu de l'individu BCN224 que mostra un estadi de vitrificació total; F. matriu de l'individu BCN224. al centre de la imatge cristalls de cassiterita.



d'haver identificat or i mercuri (Lins, Oddy, 1975; Oddy, 1991), que són els elements amb els quals es prepara l'amalgama que s'aplicarà sobre el metall a daurar, previ escalfament de l'or i el mercuri en uns recipients que, en aquest cas, es van relacionar amb els alambins analitzats en aquest estudi. Les nombroses microanàlisis efectuades tant en el vidriat com en la matriu dels individus estudiats no va donar resultats positius, fet que no permet aportar més dades en relació amb el seu ús.

### Conclusions

Els resultats procedents de la caracterització arqueomètrica dels tres individus identificats arqueològicament com a alambins, mostren que estarien fabricats a partir d'argiles i processos tecnològics diferents, malgrat que comparteixen la característica d'haver estat fabricats a partir d'argiles poc calcàries. Pel que fa al seu origen, cal destacar que la composició química presenta evidències que indiquen possibles alteracions que podrien haver ANNEX 1 ANÀLISI ARQUEOLÒGICA DE TRES ALAMBINS PROCEDENTS DEL QUARTER DE SANT PERE DE BARCELONA



Figura 5 Microanàlisi dels cristalls de cassiterita identificats en la matriu de l'individu BCN224.

modificat la composició química original; malgrat tot, no es poden atribuir a cap de les produccions de Barcelona que coneixem hores d'ara arqueomètricament. En relació a la seva funcionalitat, no s'han trobat evidències que els puguin relacionar, d'acord amb la seva recuperació en un àmbit artesanal, amb una possible utilització durant el procés de preparació de l'amalgama de la tècnica d'aplicació d'or al foc sobre metalls.

# BIBLIOGRAFIA

HEIMANN, R.B. 1989. "Assessing the Technology of Ancient Pottery: The Use of Ceramic Phase Diagrams", *Archaeomaterials* 3, pp. 123-148.

IÑAÑEZ, J.G. 2007. Caracterització arqueomètrica de la ceràmica vidriada decorada de la Baixa Edat Mitjana al Renaixement dels principals centres productors de la península Ibèrica. Tesis doctorals en xarxa, 0205107-115739, Universitat de Barcelona, Barcelona (http://www.tdx.cesca.es/ TESIS\_UB/AVAILABLE/TDX-0205107-115739/).

LINS, P.A.; ODDY, W.A. 1975. "The Origins of Mercury Gilding", *Journal of Archaeological Science* 2, pp. 365-373.

MAGGETTI, M. 1981. "Composition of Roman Pottery from Lousonna (Switzerland)", a HUGHES, M.J. (ed.) *Scientific Studies in Ancient Ceramics*, 33-49, British Museum, Occasional Paper 19, Londres.

MANIATIS, Y.; SIMOPOOULOS, A.; KOSTIKAS, A. 1981. "Moessbauer Study of the Effect of Calcium Content on Iron Oxide Transformations in Fired Clays", *Journal of the American Ceramic Society* 64, pp. 263-269.

MANIATIS, Y.; SIMOPOOULOS, A.; KOSTIKAS, A.; PERDIKATSIS, V. 1983. "Effect of Reducing Atmospheres on Minerals and Iron Oxides Developed in Fired Clays: the Role of Ca", *Journal of the American Ceramic Society* 66, pp. 773-781.

ODDY, W.A. 1991. "Gilding: an outline of the technological history of the plating of gold on to silver or copper in the Old World", *Endeavour*, vol. 15, 1, pp. 29-33.

TITE, M.S.; BIMSON, M.; FREESTONE, I.C. 1982. "An examination of the high gloss surface finishes on Greek Attic and Roman Samian wares", *Archaeometry* 24, pp. 117-126.