

LA CERÀMICA UNA NOVA CIÈNCIA

per Ramon Gabriel

32 (32/Volum 2/desembre 1981

ciència 12)

En aquest article es condensen les proves físico-químiques que es poden fer al laboratori amb una peça de ceràmica arqueològica, quan aquesta es treu del jaciment, per tal d'extreure el màxim d'informació sobre la seva història, abans de passar al museu per a la seva restauració i/o conservació.

Es dona una lleugera visió de les tècniques de datació i de les tècniques que ens informen tant de la font geogràfica dels materials com dels mètodes antics de fabricació.

Ramon Gabriel i Rodrigo (Barcelona, 1958) Químic, especialitzat en química analítica. Actualment investiga al departament de Química Tècnica de la facultat de Química (Univ. Barcelona).

LA CERÀMICA COM A INFORMADOR DEL PASSAT

El modelatge i posterior enduriment de l'argila mitjançant l'escalfor va ésser una de les primeres indústries practicades per l'home. Per altra banda, la resistència de la ceràmica a l'atac d'agents externs i la seva gran abundància entre els útils dels pobles del passat, fan que les peces o fragments de ceràmica siguin les troballes més nombroses a les excavacions arqueològiques. Així, des de les primitives ceràmiques (fabricades fa més de 8.000 anys) descobertes als poblats neolítics de l'Orient Pròxim i Mitjà, fins als nostres dies, les restes ceràmiques reflecteixen l'evolució tecnològica i artística dels pobles i proporcionen una informació molt valuosa per a l'estudi de les diverses cultures, la seva cronologia i les influències recíproques entre les diferents civilitzacions. Cada poble i cada cultura han conferit a la ceràmica un matís propi, i la forma, el color, l'acabat, la decoració, etc. són diferents a cada lloc i a cada època. Fins ara molts arqueòlegs i historiadors han aconseguit en molts casos, però no en tots, datar i classificar les ceràmiques an-

tigues. És en aquests casos difícils on resulten imprescindibles les proves basades en mètodes físico-químics d'anàlisi i datació.

Amb aquesta finalitat, durant els darrers vint anys, s'han aplicat, junt amb altres mètodes analítics, les tècniques espectroscòpiques i de datació a l'estudi dels problemes arqueològics. Els progressos en aquest camp han creat una nova àrea de treball: l'ARQUEOMETRIA, que posseeix una revista periòdica a la Universitat d'Oxford - "Archaeometry" - a més a més d'altres publicacions interdisciplinàries, i s'han celebrat nombrosos congressos internacionals. Això preocupa a molts que tenen por de veure desenvolupar-se dues arqueologies paral·leles: una de caràcter humanista, més qualitatiu, i una altra de tipus quantitatiu, més científic. De tota manera, la importància i la necessitat de la utilització d'aquestes tècniques, en íntima unió amb els criteris clàssics, ha estat reconeguda per una gran majoria d'arqueòlegs i el seu ús s'ha estès a diversos museus i universitats com per exemple les d'Oxford i Bradford (Anglaterra), Bordeus, i a laboratoris com els d'Orsay-Saclay (França) i Roskilde (Dinamarca). Així, sobre la base de les investigacions físico-químiques, es poden emetre els corresponents certificats d'autenticitat de les peces arqueològiques, extreure'n el màxim d'informació sobre el passat i dedicar-se, paral·lelament, a la seva conservació.

El caràcter interdisciplinari del tema tractat fa que, freqüentment, sigui necessari recórrer a diversos tipus d'evidències

a l'hora d'establir conclusions.

Ja hem comentat que l'anàlisi de les ceràmiques hauria d'estar associada amb llur conservació i restauració, però desgraciadament no acostuma a ésser així. En la majoria dels museus no s'extreu la més mínima informació sobre la peça, se'n valora només l'estètica i, amb prou feines, s'acompleix la tasca de conservació. En tot cas, segons el criteri de molts investigadors estrangers, es tracta de fer primer les anàlisis als laboratoris adequats, encara inexistents al nostre país, i després procedir a la restauració i conservació de la peça.

LA CERÀMICA: UNA DEFINICIÓ

Els antics tallers de terrisseria d'Atenes estaven situats a Keramis i molts dels seus habitants, els "Kerameis", eren terrissers. D'aquest terme deriva l'actual vocable CERÀMICA, que descriu qualsevol producte elaborat a base de terra argilosa cuita.

Darrerament hi ha qui considera que les ceràmiques són *totes les matèries o productes sòlids manufacturats, químicament inorgànics, amb l'excepció dels metalls i dels seus aliatges, utilitzables generalment després d'un tractament a alta temperatura.*

Els materials mixtos, com els compostos ceràmica-metall o altres, i les mescles amb petites quantitats de matèria orgànica s'inclouen també en aquesta àmplia definició de productes ceràmics, que

I L'ARQUEOMETRIA: INTERDISCIPLINÀRIA

comprèn des dels productes de terra cuita (vaixel·la, maons, teules, etc.) fins a la "nova ceràmica" d'òxids purs d'aplicació industrial: Els dielèctrics dels condensadors, les ferrites de les cintes magnètiques, l'òxid d'urani dels combustibles nuclears, l'òxid de silici puríssim de les fibres òptiques, els refractaris, etc. Hem anat de la complicació a la simplicitat. Les ceràmiques silíciques antigues resultaven d'una mescla de tres tipus d'òxids obtinguts a partir de diversos silicats que es troben o s'afegeixen dins l'argila: Uns amb propietats plàstiques (caolinita, ...), els no plàstics o desgreixants (quars, ...) i els fundents (feldspats).

L'ARGILA I EL FOC

El terme "argila" s'aplica a una mescla, en diverses proporcions, de diversos hidrosilicats d'alumina, ferro i manganès, acompanyats de sílice i a vegades de calcària, reduïts a partícules molt petites (de l'ordre de la micra). La proporció d'impureses que porten (minerals, residus orgànics, etc.) confereixen a les argiles el seu color terrós, gris, groguenc o vermellós.

L'argila saturada d'aigua es torna impermeable i plàstica per l'existència de partícules col·loïdals, fenòmens d'adsorció i atracció entre partícules de petites dimensions i processos capil·lars o tensions superficials produïts per l'aire i l'aigua inclosos dins la massa.

Una vegada seca, l'argila pot estovar-se i modelar-se tantes vegades com es vulgui, però sotmesa a l'acció del foc s'endureix, canvia de color, volum, densitat i es torna porosa, condicions que no variaran mai més, encara que es redueixi a pols i s'intenti pastar de nou.

El color de la ceràmica depèn, en gran part, de l'atmosfera del forn, oxidant o reductora. Sembla que la quantitat d'òxids de ferro dins l'argila és un factor secundari en el desenvolupament del color. La ceràmica popular negra es fabricava afegint en el transcurs de la cocció substàncies fumígenes de procedència va-

CICLE TÈRMIC DE LA COCCIÓ D'UNA CERÀMICA

40 - 500 °C Es cremen i volatilitzen les substàncies orgàniques. S'elimina la pel·lícula d'aigua que cobreix les partícules (responsable de la plasticitat de l'argila).

500 - 900 °C Deshidratació de la caolinita ("canvi ceràmic") $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$.
Pèrdua d'aigua de combinació i descomposició dels carbonats, que alliberen CO_2 .

900 - °C Part de la sílice, component de totes les argiles (natural o afegit), i de l'alumina es combinen per donar cristalls de mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). La resta de la sílice es combina amb els òxids de sodi, potassi, ferro, per donar una fase vítria de sílice amb impureses.

El producte final està constituït per una matriu vítria "protegida" per cristalls de mullita.

riada (banyes d'animals, pèls, resina de pi) que creen una atmosfera fortament reductora. El nucli obscur que apareix en moltes peces no indica necessàriament una tècnica de cocció primitiva; només indica que la ceràmica ha estat cuita insuficientment i en una atmosfera no gaire oxidant.

Comentarem tres blocs principals que corresponen als tres camps en què es poden obtenir resultats útils al laboratori: datació de la peça, indicació de la font geogràfica (origen) de la matèria primera i informació sobre les tècniques de fabricació de la ceràmica antiga.

DATACIÓ

La intensitat dels efectes produïts per la desintegració radioactiva natural en els materials ceràmics, roques i vidres s'utilitza per a determinar la seva edat. Com una conseqüència dels esforços interdisciplinaris dels darrers quinze anys entre físics, químics, geòlegs i arqueòlegs, els mètodes de les *empremtes de fissió*, i en major grau, de la *termoluminiscència*, són avui tècniques importants de datació en geologia i arqueologia. Una altra tècnica

de datació no específica per a ceràmiques, però que fa uns anys era la més exacta, és la datació pel ^{14}C amb què es dataven estrats fèrtils en materials arqueològics quan s'hi trobaven fragments de carbó. Parlem una mica de les *empremtes de fissió*: El circó existent a les ceràmiques conté, normalment, un 1 % d'urani que es desintegra amb emissió de partícules alfa (nuclis d'heli). Els nuclis d'urani també es poden fissionar espontàniament amb emissió de fragments d'aquesta fissió. Així s'obtenen empremtes de 20 micres després d'ampliar-les químicament. Es tracta de comptar-les!

Independentment dels complexos processos involucrats, l'efecte de la radiació és, essencialment, desplaçar els electrons i els àtoms. La majoria d'ells es recombinen immediatament i dissipen l'energia en forma de calor. Només una petita fracció dels electrons i àtoms excitats és desplaçada de la seva "posició" original. La seva energia s'emmagatzema com a energia potencial dins del material. Constitueix l'efecte *permanent* de la radiació que, en aquest cas, fa disminuir la densitat, canvia les propietats òptiques i augmenta la solubilitat química del material. Aquests canvis en les propietats físi-

Figura 1:
 La irradiació d'un cristall de quars arrenca electrons als àtoms. Dins del cristall existeixen trampes, semblants a pous dins dels quals s'acumulen els electrons. L'home del passat, escalfant l'objecte que conté el cristall (ceràmica, pedra de llar), provoca la sortida de tots els electrons atrapats. És la posta a zero del cronòmetre TL.
 El procés d'irradiació torna a començar. Cada any, cada trampa enxampa un nombre constant d'electrons.
 L'investigador provoca novament una escalfada que comporta l'emissió de termoluminiscència natural. La intensitat de l'emissió és proporcional al nombre d'electrons alliberats, i aquest ho és al temps que ha passat des del darrer escalfament.
 Original de M. Schwoerer (1) retocat per l'autor.

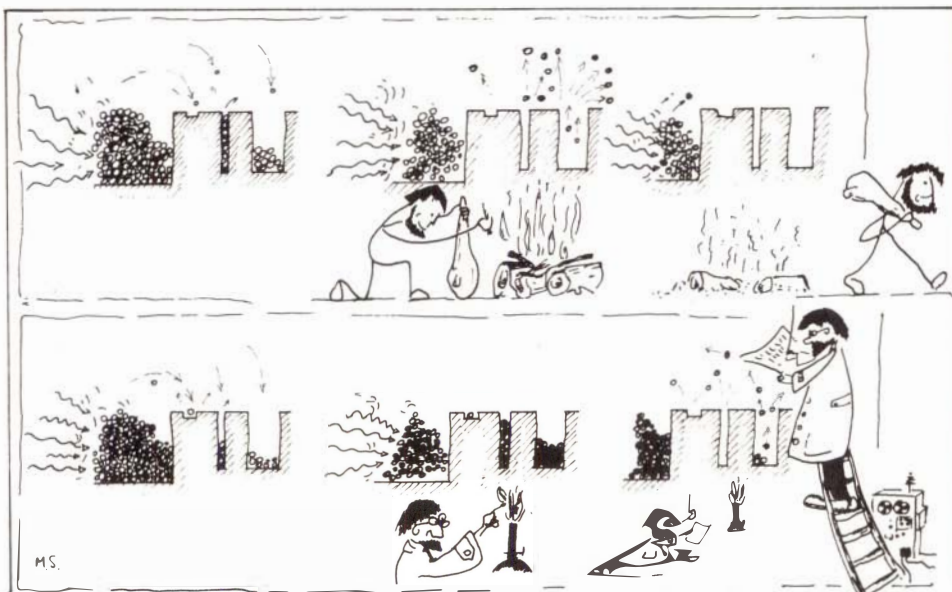


Figura 2:
 M.J. Aitken, un dels pares de l'arqueometria. Investiga a la Universitat d'Oxford dins del camp de la datació per termoluminiscència i arqueomagnetisme, principalment. (Foto presa a la Universitat de Bourdeus durant una conferència).

ques i químiques permeten mesurar la intensitat dels efectes de la radiació i, en conseqüència, determinar la dosi de radiació a què ha estat exposat el material. Hem de conèixer la dosi anual d'irradiació d'una mostra (se suposa constant durant tot el seu passat) i així podrem calcular la duració de l'exposició de la mostra a la radiació. Evidentment hem de conèixer també la sensibilitat de la mostra a la radiació, que se suposa igual, en principi, tant per a la irradiació natural com per a l'artificial.

Aquest és el fonament del mètode de les empremtes de fissió. Malgrat tot, l'edat obtinguda serà l'edat de l'efecte de la radiació, que no és necessàriament l'edat de la mostra. L'activació externa, en especial l'escalfament, pot produir que els electrons i àtoms desplaçats es recombinin, i l'efecte de la radiació pot decaure parcialment o totalment. La decaiguda total fa retrocedir totalment el rellotge, i l'acumulació d'efectes de radiació comença de nou des de zero. Quan la decaiguda és només parcial es dificulta molt la interpretació del resultat.

Pot haver-hi una altra complicació amb materials que s'hagin refredat molt a poc a poc; aquests arriben a temperatures en què l'efecte de la radiació es fa estable molt després de la seva formació. En aquests casos l'edat de l'efecte de la radiació és realment l'edat del refredament fins a una certa temperatura.

Si la mostra és molt antiga, encara pot haver-hi una altra complicació més; es tracta de la saturació. En aquest cas, una irradiació addicional no alterarà la propietat examinada. La dosi de radiació a què comença la saturació varia molt segons la naturalesa de la propietat física que es mesura, el tipus de radiació i la classe de material. Quan es produeix la saturació, l'edat mesurada és menor que l'edat de l'efecte de la radiació. Aquesta tècnica de les empremtes de fissió és pesada de realitzar i només s'ha utilitzat fins ara per a datar vidres, estalactites i, en general, en geologia.

Un altre enfocament de la datació el protagonitza l'energia emesa en forma de



llum quan la xarxa distorçada o els electrons en algunes "trampes" dels cristalls del desgreixant de quars d'una ceràmica, produïdes per la radiació que arriba a la ceràmica des dels sediments amb ^{238}U , ^{232}Th i ^{40}K que l'envolten, tornen al seu estat primitiu a mesura que l'escalfem al laboratori. Aquesta tècnica és la *termoluminiscència*, darrerament molt utilitzada per a determinar edats de ceràmiques d'interès arqueològic (1). Ja el 1664, Boyle, en una comunicació a la Royal Society de Londres, comentava: "... i conservant el diamant dins del llit, vaig provocar una espècie de llum dèbil tenint-lo una bona estona en contacte amb una part calenta del meu cos nu ..." (2). La quantitat de llum emesa durant el procés d'escalfament és proporcional al nombre d'electrons retinguts a les trampes i aquest, a la vegada, és proporcional a la quantitat total de radiació Q absorbida pel cristall no conductor a partir de la cocció (termoluminiscència natural). Si per altra banda sabem determinar la dosi d'irradiació anual I , l'edat de la darrera cocció a alta temperatura de la mostra es dedueix del quocient Q/I . El problema es presenta quasi sempre a l'hora de determinar la dosi d'irradiació anual, I . A Roskilde es determina mitjançant l'enterrament a prop de la troballa de petits

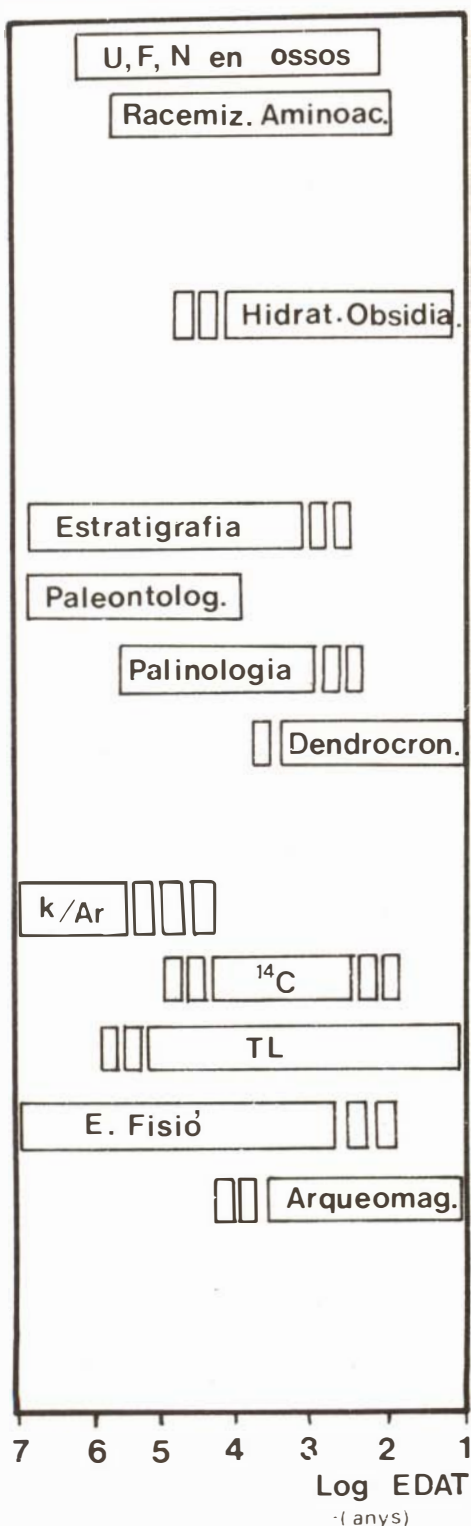
dosímetres de $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Dy}$ o d'altres, sensibles a la radiació, durant un cert temps, encara que aquest mètode implica una sèrie de suposicions no sempre evidents per a tots els jaciments: Radiació constant des de l'enterrament de la peça arqueològica, mateixa humitat del sòl, etc. Malgrat tot, aquest és el laboratori que ha obtingut resultats de datació més precisos, amb un 5 % d'incertesa per edats entre 100 i 20 000 anys. A Bourdeus, per exemple, determinen I mitjançant l'anàlisi química (espectrometria gamma després d'una activació neutrònica) dels elements urani, tori i potassi, productors de la radiació dins dels sediments i dins de la ceràmica i es rebutja la dosi de radiació que ve de l'atmosfera.

Les principals suposicions que es fan quan la termoluminiscència s'aplica a la datació són dues: Suposarem que l'acumulació natural i artificial de termoluminiscència és lineal amb la dosi de radiació, és a dir, el nombre de trampes resta constant i la població de les trampes per a electrons o protons (o buits) està lliure de saturació. Per altra banda també se suposa que la termoluminiscència adquirida no decau amb el pas del temps. Aquestes suposicions no sempre són certes, i en molts casos els resultats s'han de corregir tenint en compte aquest fet.



Figura 3:
Fragments de ceràmica grega.

Figura 4:
Domini d'aplicació de les principals tècniques de datació.



De les moltes aplicacions de la termoluminiscència a problemes arqueològics potser el més controvertit i espectacular és "l'affaire Glozel", un jaciment francès amb una sèrie de petites taules de terra cuita plenes d'inscripcions que van ésser considerades falses durant molt temps en el qual Mejdahl i col·laboradors (3) han datat algunes d'aquestes peces sense haver-se desvelat totalment el misteri que l'envolta per causa de la prohibició oficial de fer noves excavacions en aquest lloc.

Un mètode no basat en la radioactivitat, aplicat principalment a la datació de forns de terrisser, i a la de teules i maons, és l'arqueomagnetisme. La variació temporal del camp magnètic terrestre, en direcció i intensitat, proveeix la base física a aquest mètode de datació.

Quan una argila s'escalfa a 700 °C aproximadament, sofreix una imantació dèbil en direcció paral·lela a la del camp magnètic terrestre que es manté estable després del refredament. Aquesta propietat es coneix com a magnetisme termoromant, i la seva adquisició dins l'argila està associada al ferromagnetisme d'alguns minerals com l'hematites (alfa-Fe₂O₃) i la magnetita (Fe₃O₄), que s'hi troben dispersos a dins en forma de petites partícules. Aquestes partícules són capaces d'orientar-se amb el camp magnètic quan augmenta suficientment l'agitació tèrmica, i quan es refreden queden "bloquejats" en la posició adquirida.

Per tant, com que la variació en el temps del camp magnètic terrestre (direcció i intensitat) és una funció relativament coneguda, la mesura del magnetisme romant proporcionarà, en molts casos, la cronologia de la peça des del darrer escalfament.

Els estudis de les direccions dels camps magnètics han de fer-se *in situ*, i per tant, la principal aplicació és la datació de forns o de maons que s'han cuit apilats d'una manera ordenada. Desgraciadament hauria de construir-se una corba de referència (corba secular que donés la relació entre la direcció del camp magnètic terrestre i la data), per cada regió de prop

de 1000 Km. d'amplitud. Fins i tot en les corbes seculars tan emprades com les de Londres i París, hi ha discrepàncies considerables entre elles. És una tècnica que no empra al màxim les seves possibilitats per causa, en part, d'un desconeixement del mecanisme exacte d'origen i funcionament del camp magnètic terrestre.

DETERMINACIÓ DE LA FONT GEOGRÀFICA DEL MATERIAL

L'anàlisi química d'artefactes arqueològics inclou normalment la determinació de les concentracions dels elements majoritaris (més del 2 % en composició) escollits, dels minoritaris (de 2 a 0.01 %) i traces (menys del 0.01 %). Segons Tite (4), els elements majoritaris afecten normalment les característiques generals dels objectes i algun canvi en la seva concentració pot reflectir desenvolupaments tecnològics. En canvi, les concentracions dels elements minoritaris i les traces contribueixen a caracteritzar les matèries primeres utilitzades en la manufactura de l'artefacte i, en principi, poden ésser usades, per aquest motiu, en la identificació de la font geogràfica d'aquestes matèries primeres.

Aquesta anàlisi química acostuma a complementar-se amb la utilització dels minerals que es troben freqüentment dins les ceràmiques; són el quars, zircó, turmalina, la biotita i els feldspats. Aquestes identificacions permeten determinar amb relativa certesa si es disposa d'un mapa geològic de la regió, el lloc d'origen de la matèria primera constituent de la ceràmica. Així mateix, els detalls sobre la forma, dimensions, arrodoniment dels petits còdols i la distribució dels minerals dins la ceràmica, permeten establir si determinats minerals presents a la ceràmica formaven part de la matriu argilosa o van ésser afegits per l'home quan la va fabri-

Figura 5:
Representació tridimensional de les concentracions d'oxid de ceri, de lantà i de tori, de ceràmiques colonials espanyoles. Les dades es divideixen en dos grups, un d'origen espanyol i l'altre d'origen mexicà. Dades extretes d'OLIN, HARBOTTLE i SAYRE: "Elemental compositions of Spanish ceramics in the identification of provenience". *Archaeological Chemistry II*, Carter (Editor), *Advances in Chemistry Series*, 171. Chicago. Dibuix de l'autor.

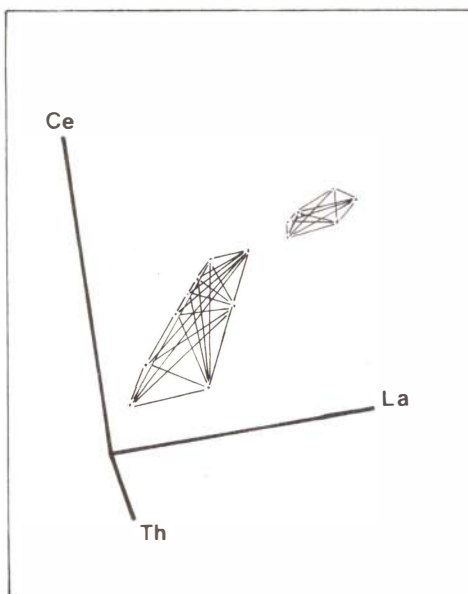


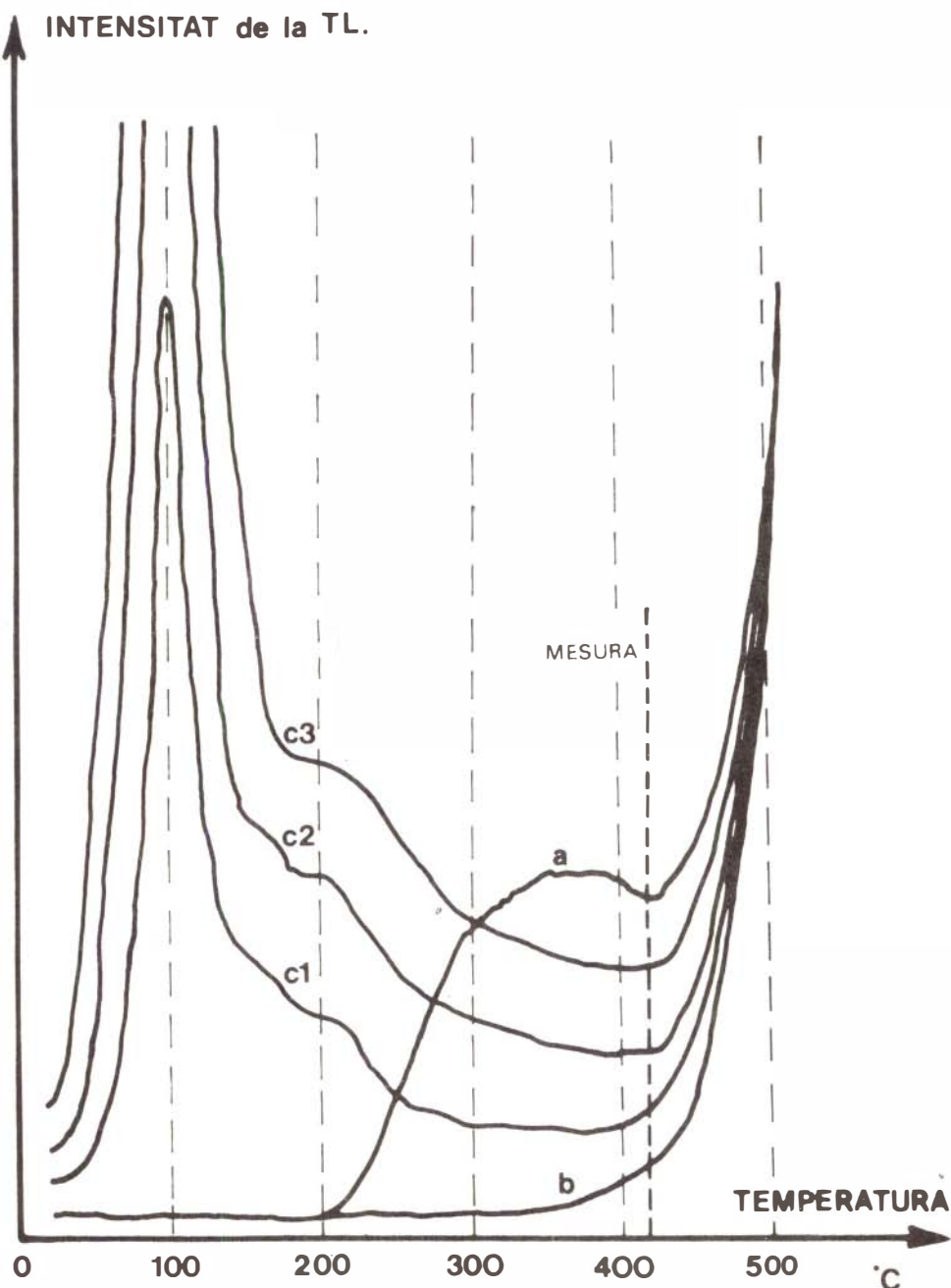
Figura 6:
Corbes de termoluminiscència obtingudes durant l'estudi d'una ceràmica egípcia (Extret de (1)). Aquestes corbes presenten un o varis màxims o pics, que depenen del tipus d'inclusió de la ceràmica estudiada i corresponen al buidat de les "trampes" de diferents "profunditats" (energies). Les amplituds relatives dels pics indiquen la població relativa d'electrons atrapats dins els diferents tipus de trampes si l'increment de temperatura és constant.
Corba a: Termoluminiscència natural (1.er escalfament).
Corba b: "Soroll de fons" (2.on escalfament sense irradiació).
Corba c: Termoluminiscència induïda (tercer i quart escalfament després d'irradiar al laboratori).
c 1: Termoluminiscència induïda per 350 rads (font beta d'Estronci-90).
c 2: TL induïda per 800 rads.
c 3: TL induïda per 1300 rads.
Deduem que la corba a correspon a una dosi de 1800 rads.

car. Per exemple, la *chamota*, és a dir, els fragments de ceràmica triturada i afegits a l'argila com a desgreixant per a minimitzar les esquerdes en la cocció, es distingeix clarament mitjançant aquesta anàlisi amb el microscopi polaritzant. De la mateixa manera també es pot distingir entre una engalba i un senzill canvi de color. Aquests detalls també informen sobre si la ceràmica va ésser treballada a mà, amb un torn, amb espàtula, etc.

El fet que la composició química d'un objecte estigui en relació amb la font geogràfica de la seva matèria constituent és una idea bastant antiga. Aquesta primera idea sembla remuntar-se a Fouqué (5), el 1869, que escrivia sobre les ceràmiques de Théra (Sautorin): "La majoria d'aquests atuells no han estat fabricats sobre la terra on s'han trobat; han estat portats de fora, ja que ni a Sautorin ni a Thérasia no veiem cap matèria argilosa. La cendra volcànica, que és abundant, no és en absolut plàstica, i la composició química és, per altra part, bastant diferent de la matèria dels atuells. És necessari admetre que el gran nombre de ceràmiques trobades sota la tosca esponjosa de Sautorin i Thérasia provenien, en gran part, de l'exterior".

Els estudis analítics de determinació de l'origen (font geogràfica del material) estan sempre basats en la comparació de la composició química d'un objecte d'origen desconegut amb els grups de referència, constituïts per sèries d'anàlisi d'objectes d'origen assegurat (de vegades difícils d'aconseguir).

Els mètodes instrumentals d'anàlisi química són els més utilitzats i es basen en la mesura per a identificar els elements presents dins la mostra i la seva intensitat proporciona una estimació de la concentració d'aquests elements. Amb l'espectroscòpia d'emissió òptica i l'espectroscòpia d'absorció atòmica excitem els electrons externs dels àtoms constituents, i s'emeten una radiació visible característica o s'absorbeix, respectivament. Amb l'espectroscòpia de fluorescència de raigs X excitem els electrons interns i s'emeten raigs X característics, mentre que a l'anàlisi



per activació neutrònica (seguida d'una espectrometria gamma) el nucli atòmic és excitat i s'emeten raigs gamma característics.

Existeix una certa arbitrarietat respecte a la selecció dels elements a analitzar. Sembla que l'alumini, el magnesi, el ferro, el

titani, el manganès, el crom, el calci, el sodi i el níquel són els més freqüentment analitzats en ceràmiques arqueològiques. L'anàlisi dels elements traça (Cs, Eu, La, Ce, Th, Hf, etc.) acostuma a proporcionar excel·lents resultats en la classificació de ceràmiques perquè les concentracions

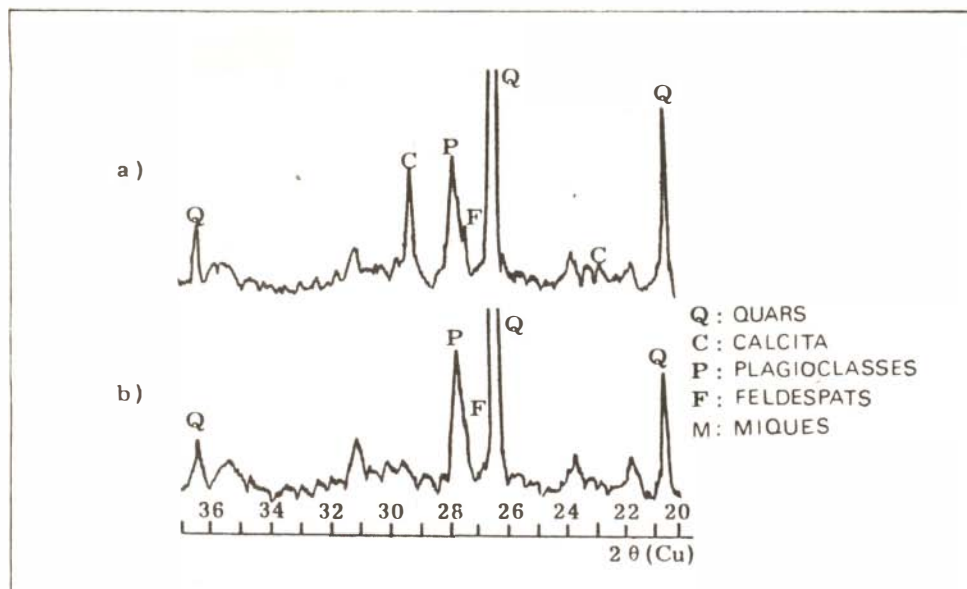
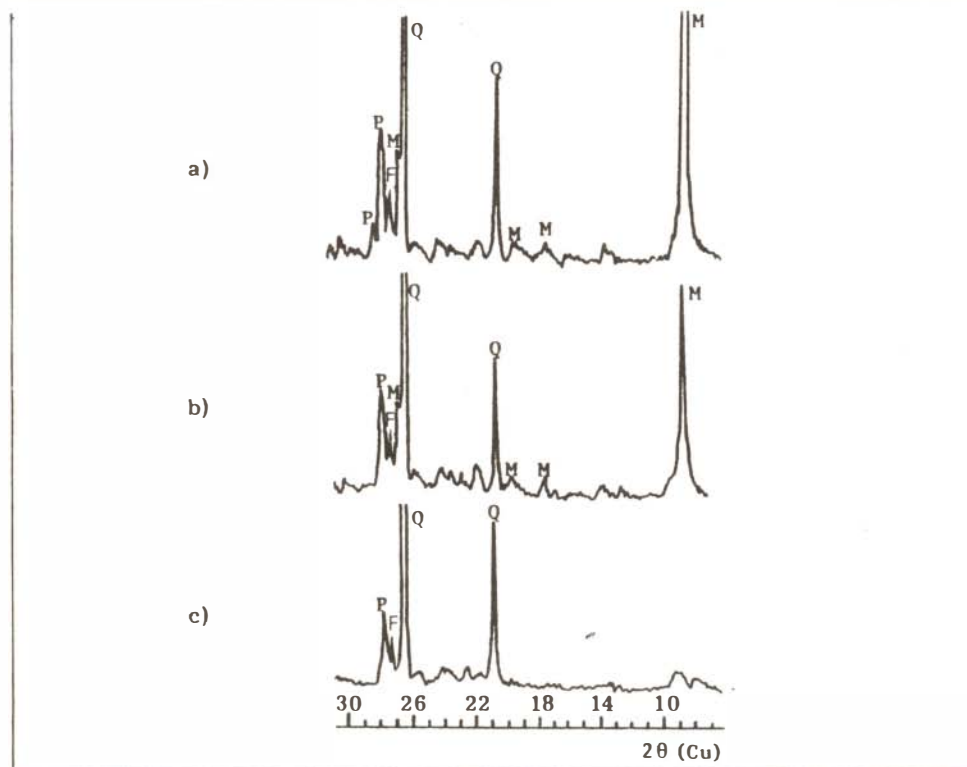


Figura 7-A:
Diffractogrames de raigs X d'una ceràmica ibèrica grisa (a) i de la mateixa ceràmica recuïta a 850 °C en atmosfera reductora.

Figura 7-B:
Diffractogrames de raigs X d'una ceràmica ibèrica (a) i de la mateixa ceràmica recuïta a 850 °C (b) i a 950 °C (c). Extret de GRACIA (10).



de Toscana) que va ésser molt famosa durant els temps de l'Imperi Romà i que va ésser imitada a tota l'àrea mediterrània. Els treballs d'Emeleus i Simpson (9) van permetre distingir la ceràmica Arentina importada de les imitacions (també marcades amb "Arret") que als mercats romans es pagarien, probablement, al preu de les ceràmiques originals d'Arezzo.

Quasi totes les tècniques comentades són essencialment no destructives (mostres de 20 a 50 mg).

INFORMACIÓ SOBRE LES TÈCNiques DE FABRICACIÓ

L'existència de certes fases minerals que s'alteren o es fonen a determinades temperatures, així com la fusió parcial entre l'argila i les inclusions minerals es pot posar de manifest amb la difracció de raigs X. Es tracta de bombardejar la mostra amb raigs X monocromàtics, els quals es difracten a diferents angles segons l'estructura reticular del cristall. Per això, l'estudi dels diffractogrames permet la identificació de les fases minerals cristal·lines presents i és un bon mètode de determinació de la temperatura de cocció, sempre que no sigui massa alta (per a temperatures elevades és millor l'expansió tèrmica, com comentarem més endavant). Tanmateix, la interpretació pot induir a error ja que els minerals que confereixen propietats característiques a la ceràmica corresponen, en general, a fases amorfes, sobre les quals no obtenim cap tipus d'informació amb aquesta tècnica.

Les anàlisis tèrmiques (anàlisi tèrmica diferencial, anàlisi termogravimètrica i expansió tèrmica) són útils també per a determinar la temperatura de cocció quan aquesta ha estat elevada, i es basen en els canvis físico-químics associats a l'escalfament d'un fragment de ceràmica al laboratori. En el cas de l'expansió tèrmica (en realitat és una contracció) observem

d'aquests elements dins les argiles són, en general, molt específiques. Evidentment procurarem no considerar els elements que no siguin notablement insensibles als tractaments soferts per l'argila.

Malgrat tots els investigadors que han intentat definir quins serien els elements més favorables per als estudis analítics de l'origen, no s'ha arribat a establir un grup destacat d'elements químics informadors sobre el passat de la ceràmica. F. Widemann (6) pensa que, a priori, convé analitzar el màxim nombre d'elements possible i fer després una anàlisi de dades adequada a cada problema. Per altra part, en els mètodes d'anàlisi d'activació neutrònica i de fluorescència de raigs X, això no és més difícil ni més car que determinar-ne només alguns, per causa del tractament automàtic de les dades que es fa a la sortida de l'aparell (anàlisi de correspondència de Benzecri (7), per exemple). Aquestes dues tècniques són les més utilitzades per a determinar l'origen de les ceràmiques arqueològiques.

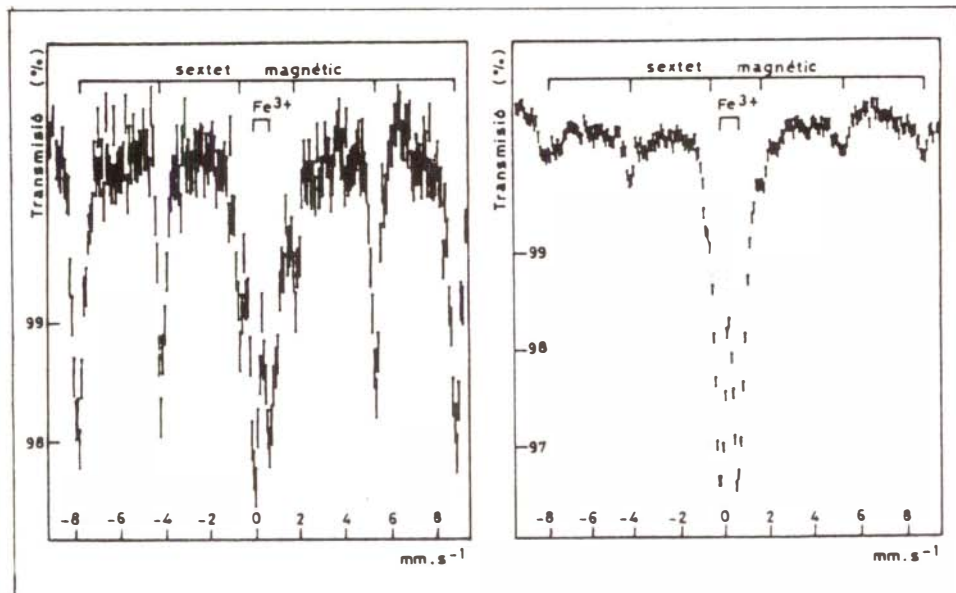
Un exemple d'aquesta anàlisi correspon

als tallers d'àmfores gal·lo-romanes de Bouyas (Comuna de Tresques) i de Marcoule (Comuna de Chusclan) que estan situats al mateix massís, separats pel riu Cèze. Malgrat la similitud visible en la composició, les produccions d'aquests dos tallers, a 9 Km. de distància entre ells, es distingeixen fàcilment: Bouyas presenta concentracions més dèbils en Mn, Na, Fe, Sc, Cr i Co, però més grans en K, Cs, Rb i terres rares.

La determinació de l'origen d'objectes de terrisseria de l'antiga civilització maia va ésser realitzada per Sayre i col·laboradors (8) analitzant nou elements traça (Mn, Ca, Th, Cr, Fe, Sc, Co, Eu) i segons els resultats van establir un origen comú per a la ceràmica "tipus taronja", trobada a nou ciutats d'aquesta cultura, que s'estén des de les costes del sud de Guatemala fins al Yucatán, i des de la regió mexicana de Tabasco fins a Hondures Britànica, assenyalant així les rutes comercials dels antics maies.

Un altre exemple curiós és el de la ceràmica fabricada a Arezzo (ciutat italiana

Figura 8:
Espectres Mössbauer d'una ceràmica cuita recentment (esquerra) i d'una ceràmica antiga (dreta), segons GRACIA (10).



l'efecte genèric de la disminució de volum que experimenta la ceràmica quan sobrepassen la temperatura de cocció.

Una tècnica relativament nova que ens pot informar, entre altres coses, de l'atmosfera que hi havia dins del forn en el moment de la cocció (potser fa milers d'anys!) és l'espectroscòpia Mössbauer, que és, en essència, un registre de les diferents velocitats a què té lloc l'absorció ressonant entre nivells energètics dins del nucli atòmic (normalment és el ferro). Aquesta tècnica, segons indica M. Gracia (10), també pot ésser una prova de detecció de falsificacions ja que una ceràmica cuita recentment dona un espectre Mössbauer en què, en contraposició al d'una ceràmica antiga, la intensitat dels pics del sextet corresponent als òxids magnètics és molt més gran que la intensitat del doblet central del ferro paramagnètic.

Comentarem breument tota una sèrie de tècniques complementàries més especialitzades. Una d'elles és la *Microsonda electrònica de Castaign*, que combina l'anàlisi química amb l'examinació amb el microscopi. Amb aquest instrument s'examina la superfície de la mostra amb un raig d'electrons que excita els electrons interns dels àtoms presents a la mostra i, per tant, entre altres coses, s'emeten raigs X característics. Mesurant la seva intensitat es pot determinar la distribució dels elements investigats al llarg de la superfície examinada, a una escala microscòpica. Aquesta tècnica ha tingut fins ara una aplicació més important a l'estudi d'inclusions dins de metalls, vidres i pigments de les pintures. És una tècnica semblant a la *microscòpia electrònica* (MEB), amb la diferència que en aquesta s'examinen els electrons retrodifusius i els secundaris (i els fotons X), mentre que a la microsonda s'examinen els electrons transmesos (i els fotons X).

També podem usar les mesures de la *retrodispersió de raigs beta* per a obtenir una indicació de la composició química superficial quan només és present un nombre d'elements molt reduït. S'ha fet servir per a determinar la concentració de plom en ceràmica vidriada i en vidres, sense

fer-los malbé. Si es troba un enriquiment anormal de plom i níquel a la superfície d'una ceràmica aparentment no vidriada, és probable que, exclouent altres factors, hi hagi existit un esmalt encara que ja hagi desaparegut.

Una altra tècnica que també pot donar molts bons resultats, sobretot si es treballa en combinació amb la microscòpia electrònica, és la *catodoluminiscència* (1). Si la peça de ceràmica conté encara restes de greixos, olis o altres materials orgànics, la seva anàlisi per *Cromatografia* pot donar-nos importantíssimes informacions sobre les rutes comercials seguides. L'existència d'un alt nivell de certs aminoàcids abundants a les proteïnes animals podria indicar una utilització dels recipients en relació amb un tipus d'alimentació determinada. Fomenti i Poplin (12) han analitzat les àmfores enterrades a la Madrague de Giens i han trobat unes restes vermelloses, mescla d'àcid tartàric i àcids fenòlics, que entren a la composició dels tanins dels vins.

El panorama actual de Catalunya i a la resta de l'estat és el següent: entre els molts aparells d'espectroscòpia d'emissió i absorció, o de fluorescència de raigs X, molt pocs, i només esporàdicament, es fan servir per a resoldre la gran quantitat de problemes arqueològics existents. Per altra part, és molt difícil i car que a la Junta d'Energia Nuclear ens facin una activació neutrònica d'una ceràmica d'interès arqueològic per a procedir seguidament a l'obtenció de l'espectre gamma. A més a més, a hores d'ara encara no existeix cap aparell de termoluminiscència en tot l'estat. Dins del Consejo Superior de Investigaciones Científicas a Madrid hi ha un projecte bastant avançat d'utilització d'aquesta tècnica de datació, nascut d'una col·laboració entre la Universitat de Bordeus i el CSIC, dirigit pel doctor Gancedo i la doctora Gracia.

De moment no ens podem perdre dins la discussió de si els laboratoris han d'ésser serveis per a l'arqueòleg, centres d'investigació o les dues coses alhora. S'han de muntar laboratoris nous, amb equips interdisciplinaris, i amb línies de treball dins

del marc d'una política científica, arqueològica i de museus adequada.

(Ramon Gabriel)

Bibliografia

- (1) Schvoerer, M.; Bechtel, F.; Galois, B.; Langouet, L.: "Dossiers de l'Archéologie" 39, 68-77, (1979).
- (2) Boyle, R.: *Experiments and considerations upon colours with observation on a diamond that shines in the dark*. Herringham, H. Londres (1664).
- (3) Mejdahl, V.; Bell, W.T.; Winter-Nielsen, M.: *Aarboger for Nordisk Oldkyndighed og Historie 1979*. (1980).
- (4) Tite, M.S.: "Methods of physical examination in archaeology" Seminar Press Ltd. Londres. (1975).
- (5) Fouque, M.: "Revue des Deux--Mondes" 83, 923. (1869).
- (6) Widemann, F.; Picon, M.; Asaro, F.; Michel, H.V.; Periman, I.: "Archaeometry" 17, 45 (1975).
- (7) Benzecri, J.P.: *Pratique de l'analyse des données*. Ed. Dunod, Paris (1980).
- (8) Sayre, E.V.; Chan, L.; Sabloff, J.: "High resolution gamma ray spectroscopy analysis of fine orange pottery" dins de *Science and archaeology*, R.H. Brill (Editor). MIT Press (1971).
- (9) Emeleus, V.M.; Simpson, G.: *Neutron activation analysis of potsherds*. "Nature" 185, 196 (1960).
- (10) Gracia, M.: *Aplicación de la espectroscopia Mössbauer al estudio de cerámicas de interés arqueológico*. Tesis Doctoral. Institut Racasolano, CSIC. Madrid (1977).
- (11) Gabriel, R.: *Anàlisi i datació de ceràmiques arqueològiques*. Treball bibliogràfic de Llicenciatura. Facultat de Química, Univ. Barcelona, Inèdit (1981).
- (12) Formenti, F.; Poplin, F.: *Analyse des matières organiques vegetales ou animales*. "Dossiers de l'Archéologie" 42, 47 (1980).
- (13) Fleming, S.: *Thermoluminescence Techniques in Archaeology*, Oxford Press Ltd. (1979).