

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Aplicación de la espectroscopía Mössbauer al estudio de
cerámicas de interés arqueológico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Mercedes Gracia García

Madrid, 2015

Mercedes Gracia García

TP
1980
088



* 5 3 0 9 8 5 3 4 9 2 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53 - 041711 - 0

APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER
A1. ESTUDIO DE CERAMICAS DE INTERES ARQUEOLOGICO

Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Mercedes Gracia García
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-18724-1980

Autor: MERCEDES GRACIA GARCIA

**APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER
AL ESTUDIO DE CERAMICAS DE INTERES ARQUEOLOGICO**

**Memoria para aspirar el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

Director:
José Ramón Gancedo Ruiz
Colaborador Científico del C. S. I. C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química-Física
Año 1980

Este trabajo ha sido realizado entre los años 1977-1979 en la sección de Radioquímica del Instituto de Química Física "Rocasolano" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. La asistencia económica fue proporcionada por la Fundación "Juan March", mediante una beca para estudios científicos y técnicos en España, y por la Caja de Ahorros de Madrid con la concesión de un préstamo para la realización de Tesis Doctorales.

Agradezco muy especialmente al Dr. D. José Ramón Gancedo el haber aceptado la dirección de este trabajo, así como su constante ayuda científica y humana.

De igual modo agradezco al Prof. D. José Miguel Gamboa, Jefe del Dpto. de Radisótopos, las facilidades que me ha proporcionado para trabajar en esta sección y su apoyo y estímulo continuados.

Agradezco también:

A los Dres. D. Ricardo del Olmo y D. José Remesal el suministro de las muestras de cerámica arqueológica y su asesoramiento en los aspectos arqueológicos del trabajo;

A los Dres. Da. Sagrario Mendioroz y D. Alfonso Hernández Laguna el haber puesto a mi disposición, incondicionalmente, sus conocimientos y equipos para la realización de los análisis por absorción atómica y por difracción de rayos X;

A los Dres. D. José Manuel Otón y D. José Carlos Conesa sus aportaciones a la ejecución de cálculos y programas.

Quiero agradecer, asimismo, la realización de los análisis petrográficos a D. Carlos Berenguer del Instituto Geológico y Minero.

Por último, mi gratitud y afecto a mis compañeros de laboratorio: Rosa Becerra, Manuela Casado, Angel Costela, M^a Luz Martínez, Alberto Navarro, Aurora Tobar y Luis del Valle, siempre turnándose con sus valiosas sugerencias, y a toda la sección de Radioquímica por la colaboración prestada.

I N D I C E

	<u>Pag.</u>
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
1.1. CONSIDERACIONES PRELIMINARES	1
1.2. ELECCION DEL TEMA	4
1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION	5
1.4. SELECCION DE METODOS DE TRABAJO	9
II. <u>MATERIA PRIMA Y TECNICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA CERA-</u> <u>MICA</u>	12
2.1. ARCILLA Y MINERALES ARCILLOSOS	12
2.1.1. <u>Características y composición química de la ar-</u> <u>cilla</u>	12
2.1.2. <u>Origen geológico</u>	14
2.1.3. <u>Cuarzo y feldspatos</u>	15
2.1.4. <u>Minerales de hierro</u>	16
2.1.5. <u>Transformaciones durante la cocción</u>	17
2.1.5.1. Variaciones químicas y estructurales .	18
2.1.5.2. Atmósfera del horno	20
2.2. TECNICAS FISICO-QUIMICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA CERAMICA	22

	<u>Pag.</u>
2.2.1. <u>Análisis elemental</u>	23
2.2.1.1. Espectroscopía de emisión óptica	24
2.2.1.2. Espectrometría de absorción atómica ..	26
2.2.1.3. Fluorescencia de rayos X	29
2.2.1.4. Análisis por activación neutrónica ...	33
2.2.2. <u>Análisis mineralógico</u>	37
2.2.2.1. Difracción de rayos X	37
2.2.2.2. Microscopía petrográfica	40
2.2.3. <u>Datación de cerámicas: Termoluminiscencia</u>	43
2.2.3.1. Principios generales e instrumentación	43
2.2.3.2. Datación de cerámicas por Termoluminiscencia	46
2.2.3.3. Ventajas, limitaciones y ejemplos de aplicación del método	47
2.2.4. <u>Espectroscopía Mössbauer aplicada al estudio de la cerámica</u>	49
2.2.4.1. Origen	50
2.2.4.2. Técnicas de cocción	51
2.2.4.3. Datación	52
2.2.5. <u>Otros métodos</u>	53
III. <u>ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER</u>	59
3.1. <u>INTRODUCCION AL EFECTO MÖSSBAUER</u>	59
3.1.1. <u>Retroceso del átomo libre</u>	60

	<u>Pag.</u>
3.1.2. <u>Agitación térmica: ensanchamiento Döppler</u>	61
3.1.3. <u>Transferencia energética a la red cristalina: condiciones para la observación del efecto Mössbauer</u>	62
3.1.4. <u>Efecto Mössbauer en el ^{57}Fe</u>	66
3.2. <u>ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER: TEORIA Y PARAMETROS</u>	69
3.2.1. <u>Generalidades sobre las interacciones nucleares hiperfinas</u>	70
3.2.2. <u>Interacciones eléctricas</u>	72
3.2.2.1. <u>Efecto monopolos: desplazamiento isomérico</u>	72
3.2.2.2. <u>Efecto cuadrupolar: desdoblamiento cuadrupolar</u>	75
3.2.3. <u>Interacciones magnéticas: efecto Zeeman, influencia de la temperatura y del tamaño de partícula</u>	79
3.3. <u>ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER: EXPERIMENTAL</u>	84
3.3.1. <u>Instrumentación</u>	84
3.3.1.1. <u>Producción y modulación de E_γ: transductor de velocidades</u>	86
3.3.1.2. <u>Sistema de detección y medida de la radiación gamma</u>	89
3.3.1.3. <u>Sincronización de "movimiento fuente-adquisición de datos"</u>	92
3.3.2. <u>Técnicas experimentales</u>	95
3.3.2.1. <u>Método de transmisión</u>	95

	<u>Paq.</u>
3.3.2.2. Método de reflexión	95
3.3.2.3. Experimentos a temperaturas bajas	98
3.3.2.4. Procesado de espectros	99
3.4. APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER AL ESTUDIO DE LA CERAMICA	101
3.4.1. <u>Compuestos de hierro en la arcilla</u>	101
3.4.2. <u>Influencia de la temperatura de cocción sobre los parámetros Mössbauer</u>	104
IV. <u>MATERIAL Y METODOS</u>	109
4.1. MUESTRAS DE CERAMICA ARQUEOLOGICA	109
4.1.1. <u>Cerámicas ática y suritálica</u>	109
4.1.2. <u>Cerámica ibérica</u>	109
4.1.3. <u>Pruebas de cocción</u>	111
4.2. ANALISIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA	112
4.2.1. <u>Disolución de las muestras</u>	112
4.2.2. <u>Equipo y condiciones de trabajo</u>	114
4.2.3. <u>Curvas de calibrado</u>	115
4.2.4. <u>Medidas de absorción atómica</u>	116
4.3. ANALISIS MINERALOGICO	117
4.3.1. <u>Difracción de rayos X: descripción del difractó- metro utilizado</u>	117

v

	<u>Pag.</u>
4.3.2. <u>Microscopía petrográfica</u>	118
4.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	119
4.4.1. <u>Descripción del espectrógrafo utilizado</u>	120
4.4.2. <u>Puesta a punto del espectrógrafo</u>	124
4.5. TRATAMIENTO DE DATOS	128
4.5.1. <u>Espectroscopía Mössbauer</u>	128
4.5.1.1. Registro gráfico de espectros	129
4.5.1.2. Calibrado de Fe metálico: ajuste a una recta por mínimos cuadrados	129
4.5.1.3. Ajuste de espectros experimentales a una suma de curvas lorentzianas	130
4.5.1.4. Ajuste de espectros magnéticos	132
4.5.1.5. Representación gráfica de los espec- tros ajustados	132
4.5.2. <u>Espectrometría de absorción atómica: cálculo de errores</u>	133
V. <u>RESULTADOS Y DISCUSION</u>	135
5.1. RESULTADOS DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	135
5.1.1. <u>Cerámica ática</u>	135
5.1.2. <u>Cerámica suritálica</u>	139
5.1.3. <u>Cerámica ibérica</u>	147
5.1.4. <u>Pruebas de cocción</u>	152

	<u>Pag.</u>
5.2. RESULTADOS DEL ANALISIS ELEMENTAL	165
5.3. RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO	165
5.3.1. <u>Difracción de rayos X</u>	165
5.3.2. <u>Análisis petrográfico</u>	172
5.4. DISCUSION DE RESULTADOS	176
5.4.1. <u>Origen de las cerámicas</u>	176
5.4.2. <u>Técnicas de cocción</u>	182
5.4.3. <u>Cronología</u>	186
5.4.4. <u>Comparación de los métodos utilizados</u>	186
VI. <u>CONCLUSIONES</u>	190
VII <u>BIBLIOGRAFIA</u>	193
<u>APENDICE I. DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS</u>	215
<u>APENDICE II. RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO</u>	221
<u>APENDICE III. BIBLIOGRAFIA GENERAL</u>	230

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

1.1. CONSIDERACIONES PRELIMINARES.

Las pocas cosas que sobreviven a su tiempo constituyen un testimonio tangible de la existencia real del pasado y sirven de pruebas materiales a la Arqueología y a la Historia. Por ellas el hombre puede hoy hacerse una cierta idea de la vida y costumbres de sus antepasados.

El modelado y posterior endurecimiento por el fuego de la arcilla fue la primera industria practicada por el hombre, que la desarrolló y difundió por los más diversos lugares de la Tierra. Como los antiguos talleres de alfarería de Atenas estaban localizados en Keramís y muchos de sus habitantes —"kerameis"— eran alfareros, de ese término deriva el actual vocablo "cerámica" que describe cualquier producto elaborado a base de tierra arcillosa cocida (124b).

Por otra parte, la resistencia de la cerámica al ataque de agentes externos y su condición de materia prima de los enseres de pueblos sedentarios, hacen que las piezas o fragmentos de cerámica sean los hallazgos más numerosos e importantes en las excavaciones arqueológicas. Y así, desde las primitivas cerámicas (de unos 7500 años), descubiertas en aldeas neolíticas del Próximo y Medio Oriente, hasta nuestros días, los restos cerámicos nos muestran que, en todas las épocas de su historia, el hombre construyó de cerámica los más diversos objetos: juguetes, vasijas y utensilios domésticos, vasos y estatuillas ornamentales, fetiches y amuletos, ladrillos y tejas para sus casas o

templos, etc., objetos que utilizaba a lo largo de su vida y —según costumbre de muchos pueblos antiguos— con los que se hacía enterrar.

Con la costumbre, aún vigente, de decorar los objetos de cerámica —incluso los más modestos— con relieves y pinturas que muestran escenas de la vida diaria, relatos mitológicos, ceremonias de culto, etc., la cerámica, a la vez que obra de arte, adquiere carácter de documento histórico importante. Además, como en todos los lugares del mundo el ceramista expresa siempre en sus obras sus conocimientos tecnológicos, su personalidad y su propio gusto, se crearon diversos estilos que se propagaron en razón de la preponderancia política o cultural del pueblo en que nacieron. De ese modo, las cerámicas reflejan la evolución tecnológica y artística de los pueblos y proporcionan una información muy valiosa para el estudio de las diversas culturas y de las mutuas influencias entre las diferentes civilizaciones.

Cada pueblo y cada cultura ha conferido a la cerámica un sello propio y la forma, color, acabado, brillo, etc. son distintos para la cerámica de cada lugar y de cada época. Por ello los arqueólogos e historiadores son capaces de datar y clasificar científicamente las cerámicas antiguas. No obstante, en algunos casos resulta de gran utilidad el poder contar con otro tipo de evidencias basadas en métodos físico-químicos de análisis y datación.

A este fin, durante los últimos veinte años se han aplicado técnicas espectroscópicas, junto con otros métodos analíticos y cronológicos, al estudio de los problemas arqueológicos. Los progresos en este área han creado un nuevo campo: la Arqueometría, que cuenta con

una revista periódica propia — "Archaeometry"— y con la celebración de numerosos congresos internacionales sobre el tema. La importancia y necesidad de utilización de estas técnicas ha sido reconocida por los arqueólogos y su uso se ha extendido a los grandes museos arqueológicos que disponen de sus propios laboratorios analíticos para, sobre la base de sus investigaciones físico-químicas, emitir los correspondientes certificados de autenticidad de las piezas arqueológicas.

Ejemplos de problemas controvertidos, relativos a cerámicas arqueológicas, a los que las técnicas físico-químicas han prestado una ayuda valiosa, son el de la excavación de Glozel (Francia) y el de la colección de jarras "de estribo" encontradas en Tebas.

Los resultados obtenidos de la datación por Termoluminiscencia de las cerámicas de Glozel, establecieron la cronología de su fabricación entre 700 años a. de J.C. y 400 años d. de J.C. (84, 117), acabando así, en parte, con una enconada polémica mantenida en los últimos cincuenta años entre diferentes círculos arqueológicos acerca de la autenticidad de los hallazgos.

El segundo problema concierne a veinticinco vasijas, con inscripciones y dibujos pintados, de un modelo usado en el área egea desde el 1500 a. de J.C. hasta el final de la Edad de Bronce, que fueron encontradas en una construcción micénica de Tebas y que se conocen con el nombre de "jarras de estribo tebanas". PALMER, profesor de filología de Oxford (135), encontró que dos de las palabras pintadas en algunas jarras aparecían también en una de las tablas encontradas en la excavación del palacio de Knossos. La datación de las jarras es posterior

a la destrucción del palacio de Knossos y a la desaparición de la cultura minoica. Por otro lado, el análisis por espectroscopía de emisión óptica (35, 36, 83) mostró que la procedencia de la mayoría de las jarras era de dos lugares del Este de Creta (Palaikastro y Zakro). La conclusión a extraer de los anteriores hechos es controvertida arqueológicamente, pues implica: o que las jarras fueron fabricadas por alguna comunidad que se estableció en Creta después de la destrucción del palacio de Knossos, o que la destrucción del palacio de Knossos sucedió en fecha posterior a la fijada por los arqueólogos.

En el capítulo II presentamos una breve perspectiva de los métodos físico-químicos utilizados actualmente en el estudio de la cerámica.

1.2. ELECCION DEL TEMA.

La idea de proyectar una investigación de cerámicas arqueológicas españolas mediante la espectroscopía Mössbauer nació a la vista de los trabajos sobre cerámicas arqueológicas presentados en la Conferencia Internacional de Espectroscopía Mössbauer de Setiembre de 1976. Los resultados obtenidos sobre cerámicas griegas, iraníes y del Amazonas, aunque prometedores, se encontraban aún en fase exploratoria. Una circunstancia que contribuía a que el proyecto citado nos pareciese suamente atractivo, era la oportunidad de colaborar con los arqueólogos españoles que, en repetidas ocasiones, habían manifestado su interés

por las técnicas físico-químicas aplicadas a la Arqueología y su deseo de que la puesta a punto de la técnica del carbono-14 en el Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C. fuese seguida por la de otros métodos de análisis arqueológico. Una última razón de índole práctica se unió a las anteriores: la investigación podía llevarse a cabo con los limitados recursos económicos de que disponíamos, dado que el Instituto de Química Física "Rocasolano" contaba con un espectrógrafo Mössbauer y que los Dres. D. R. Olmos, Conservador de Arqueología Griega del Museo Arqueológico Nacional, y D. J. Remesal, Profesor Adjunto de Historia Antigua en la Universidad Complutense, se habían ofrecido incondicionalmente para proporcionarnos las muestras de cerámica arqueológica necesarias. A esta concurrencia de circunstancias se debe la génesis de esta Tesis Doctoral.

1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION.

En la investigación de objetos arqueológicos se suelen utilizar métodos físico-químicos con los siguientes propósitos: 1) identificación de las materias primas; 2) establecimiento de su origen geográfico; 3) obtención de información acerca de la tecnología de su fabricación; 4) obtención de datos sobre la cronología de los mismos. Todos estos aspectos referidos a la cerámica se discuten con detalle en el capítulo siguiente. Aquí mencionaremos sólo los objetivos del trabajo.

Planteada la investigación como un estudio mediante la espectroscopia Mössbauer de cerámicas arqueológicas, decidimos dividir el trabajo en dos partes:

- a) Estudiar, en primer lugar, muestras cerámicas correctamente datadas y clasificadas por criterios arqueológicos convencionales, con objeto de confrontar nuestros resultados con datos arqueológicos bien establecidos, seleccionando para el estudio alguno de los tipos de cerámica estudiados por otros autores a fin de poder correlacionar nuestros resultados con los descritos en la literatura.
- b) Empezar, en una segunda etapa, el estudio de una serie de cerámicas ibéricas con la finalidad de extraer de su análisis algún tipo de información útil referente a problemas de interés arqueológico.

Para la primera fase del estudio nos pareció oportuno elegir algunos tipos de cerámicas griegas por las razones siguientes:

Los griegos de la Antigüedad modelaron la arcilla alcanzando una gran perfección en el arte de la cerámica. El ceramista griego modelaba la vasija a la rueda del torno y, por lo general, un segundo artista, pintor, la decoraba. La cocción la realizaban en hornos de gran tamaño y, mediante un complicado proceso de control de la atmósfera del horno y de la temperatura (89, 131), conseguían diferentes colores, en especial un negro intenso muy brillante característico de los vasos griegos. La producción y el comercio de cerámicas se extendió por todo el Mediterráneo y cada ciudad-estado griega contaba con su propio ta-

ller cerámico. Ya sea por la abundancia de vasos griegos, o por su valor histórico y arqueológico como reflejo de la cultura helenística, el caso es que es frecuente encontrar en la bibliografía datos analíticos referidos a cerámicas griegas.

Por otra parte, el Museo Arqueológico Nacional posee una buena colección de vasos griegos, procedentes, en su mayor parte, del Sur de Italia, adquiridos en los siglos XVIII y XIX por el Rey Carlos III y por el Marqués de Salamanca.

Por estas razones, para llevar a cabo la primera fase de la investigación, D. R. Olmos seleccionó de la colección de cerámica griega del Museo Arqueológico Nacional diecinueve vasijas de cerámica suriática procedentes de Paestum y supuestamente realizadas en un mismo taller de alfarería durante la segunda mitad del siglo IV a. de J.C. Asimismo, nos proporcionó cinco muestras de cerámica ática, correspondientes a vasijas encontradas en dos excavaciones españolas: Galera (Granada) y Toya (Peal de Becerro, Jaén), y datadas en 400-375 a. de J.C. (descripción de las muestras en el Apéndice I).

Para la segunda etapa del trabajo elegimos, asesorados por D. J. Remesal, cerámica ibérica procedente de la excavación de un poblado ibero de la localidad sevillana de Lora del Río. La aldea, ubicada al lado del arroyo "Churri" a corta distancia de la margen derecha del Guadalquivir, estaba constituida por casas de paredes de adobe muy deleznable que, probablemente, sucumbían a las crecidas del río y a las inclemencias del tiempo. No obstante, las casas del poblado conservaron su cimentación primitiva a lo largo de varias épocas representadas

por otros tantos estratos en los que han aparecido restos cerámicos de muy variado aspecto y textura (cerámica muy tosca, trabajada a mano, y cerámica mucho más elaborada, trabajada a torno, con diferente colorido, decoración, etc.). Las cuestiones arqueológicas relativas a estos restos cerámicos son: a) la procedencia de los diferentes tipos de cerámica; b) los aspectos relacionados con la tecnología de su fabricación; c) su procedencia, local y/o importada; d) la relación de esta circunstancia y la fabricación con torno o a mano de la cerámica. D. J. Remesal nos seleccionó quince fragmentos de cerámica, encontrados en un mismo estrato de esta excavación, que clasificó en tres grupos: cerámica "pintada", cerámica "gris" y cerámica "hecha a mano" (descripción en el Apéndice I).

El carácter multidisciplinario del tema de investigación elegido hace que, frecuentemente, sea necesario recurrir a varios tipos de evidencias a la hora de establecer conclusiones útiles. Por esta razón, proyectamos aplicar a este trabajo todas aquellas técnicas analíticas a las que tuviésemos acceso y con las que pudiésemos obtener alguna información acerca de los problemas arqueológicos relativos a las cerámicas en estudio.

En suma, los objetivos de esta investigación pueden esquematizarse así:

- 1) Comprobar si los resultados de la espectroscopía Mössbauer pueden utilizarse para identificar diferentes especies de cerámicas (cerámicas ática, suritálica e ibérica en este trabajo)
- 2) Correlacionar nuestros resultados sobre las cerámicas ática

y suritálica con los descritos en la literatura.

- 3) Determinar la relación existente entre el posible superparamagnetismo de las muestras (cuantificado por espectroscopía Mössbauer) y la edad de las cerámicas.
- 4) Investigar la correlación existente entre los parámetros Mössbauer de los tres grupos de cerámica ibérica a fin de obtener de los mismos información diferencial acerca de la procedencia de las muestras y de la tecnología de su fabricación.
- 5) Confrontar los resultados obtenidos mediante las técnicas analíticas utilizadas (espectrometría de absorción atómica, difracción de rayos X, microscopía petrográfica, etc.) con los datos arqueológicos.
- 6) Comparación, en base a los resultados obtenidos, de las ventajas e inconvenientes de los métodos físico-químicos aplicados al estudio.

1.4. SELECCION DE METODOS DE TRABAJO.

Como veremos más adelante, la identificación de la materia prima de la cerámica —la arcilla— se lleva a cabo, normalmente, mediante análisis químico y/o mineralógico. Los diversos patrones de concentración de los elementos o minerales constituyentes de la cerámica reflejan la diferente procedencia de la arcilla empleada en la fabrica

ción de la cerámica y pueden servir para su caracterización. El análisis de las fases minerales presentes en la cerámica suministra, además, información de la técnica de su fabricación. Para realizar estos análisis, debido a la habitualmente exigua cantidad de muestra disponible, hay que elegir técnicas que requieran cantidades del orden de miligramos y, por ello, las técnicas más frecuentemente empleadas suelen ser las espectroscópicas y a ellas nos hemos remitido.

En cuanto a la selección de los elementos a analizar existe en la bibliografía una cierta arbitrariedad. Los elementos: Al, Mg, Fe, Ti, Mn, Cr, Ca, Na y Ni parecen ser los más frecuentemente analizados en cerámicas arqueológicas (28, 31, 33, 35, 154, 155, 156, 177). A. BOUCHARD (26), en base a un estudio de vasijas procedentes de varios lugares de Europa y del Norte de Africa, ha sugerido que Fe, Mn, Cu, Cr, Ni y Co pueden usarse para caracterizar cerámicas fabricadas con diferentes arcillas, mientras que el Ti, Pb, Sn y Ag resultan poco representativos. Por su parte, A. B. POOLE y L. R. FINCH (147), por comparación de los resultados analíticos relativos a las superficies — interior y exterior— y a la parte interna de la cerámica, seleccionan para el análisis de cerámicas arqueológicas el Zr, Rb, Sr, Ti y Ni, cuyas concentraciones encuentran que varían significativamente entre diversos tipos de arcilla y no parecen afectarse por la cocción ni por el enterramiento de la cerámica. Por otra parte, el análisis de los elementos traza (Sc, Eu, La, Ce, Th, Hf, etc.) suele proporcionar excelentes resultados en la clasificación de cerámicas (57, 143, 144, 145, 161, 162, 163, 192, 200), dado que las concentraciones de estos elementos en las arcillas son, en general, muy específicas.

El análisis elemental de las cerámicas estudiadas en este trabajo lo realizamos por espectrometría de absorción atómica y, ateniéndonos a la disponibilidad de lámparas del espectrómetro usado, seleccionamos para analizar en nuestras muestras los elementos: Fe, Al, Mg, Ti, V, Cr y Ni. Sólo obtuvimos resultados fiables para el Fe, Al y Mg, pues las concentraciones de los restantes elementos citados resultaron indetectables en nuestras condiciones de trabajo.

Efectuamos, asimismo, el análisis de las muestras por fluorescencia de rayos X y los espectros obtenidos con un espectrómetro PHILLIPS, modelo PW-1450, y ≈ 100 mg de muestra, no mostraron entre sí diferencias significativas por lo que no se han incluido en los resultados de esta Memoria.

Por último, el análisis mineralógico lo hemos realizado por difracción de rayos X y, sólo en algunas muestras, por microscopía petrográfica. Hemos aplicado el procedimiento de la "huella digital" para clasificar nuestras muestras mediante los difractogramas de rayos X obtenidos, y la microscopía petrográfica nos ha permitido sugerir la localización geográfica de las fuentes de la arcilla utilizada en algunas de las cerámicas ibéricas gracias a una afortunada circunstancia: la identificación, en varias muestras, de minerales poco frecuentes y específicos de determinadas formaciones geológicas existentes en la región en que se encuentra la excavación arqueológica a la que pertenecen las cerámicas.

II. MATERIA PRIMA Y TECNICAS APLICADAS
AL ESTUDIO DE LA CERAMICA

II. MATERIA PRIMA Y TECNICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA CERAMICA

2.1. ARCILLA Y MINERALES ARCILLOSOS.

2.1.1. Características y composición química de la arcilla.

La arcilla, merced a sus propiedades plásticas, a sus posibilidades de moldeado y a su resistencia después de cocida a la acción de los agentes atmosféricos, constituye la materia básica de toda cerámica. La denominación de arcillas se extiende a la mezcla en diversas proporciones de varios materiales —en especial hidrosilicatos de alúmina, hierro y manganeso, acompañados de sílice y a veces de caliza— reducidos a partículas muy pequeñas, del orden de μm ; las impurezas que contienen (minerales, residuos orgánicos, etc.) comunican a las arcillas su color: rojizo, amarillento, pardo o gris.

La fórmula química del hidrosilicato de alúmina o caolinita —es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con estructura cristalina encuadrada en el gran conjunto de los silicatos, cuyos módulos-base [el tetraedro $(\text{SiO}_4)^{-4}$] se reúnen lateralmente y por capas con otros elementos, o grupos definidos de elementos, para dar lugar a la formación de las innumerables categorías de los silicatos (126).

El caolín, o arcilla de China, está constituido por caolinita prácticamente pura y debe su nombre a los montes Kaoling de China en donde se encuentra en alto grado de pureza (124a). En Europa son impor-

tantes los depósitos de caolín de Devon y Cornwall en las Islas Británicas, de San Yriex cerca de Limoges en Francia y los de Checoslovaquia y Ucrania, entre otros. Estados Unidos cuenta también con importantes yacimientos de caolín en Georgia, Florida y Carolina (124a,164).

La arcilla saturada de agua se vuelve impermeable y plástica, características debidas a la formación de partículas coloidales (bajo forma de gel reversible de alúmina, de sílice y de coloides orgánicos), a fenómenos de adsorción y de atracción entre partículas de pequeño tamaño y a procesos capilares y de tensiones superficiales producidos por el aire y el agua incluidos en la masa (159). Una vez seca, la arcilla puede reblandecerse y modelarse tantas veces como se quiera; pero sometida a la acción del fuego se endurece y se hace porosa (debido a transformaciones químicas y estructurales que describiremos más adelante), condiciones que no variarán jamás, ni aunque reducida a polvo se intente amasar de nuevo.

Los productos cerámicos no vitrificados y porosos —barro cocido o terracota, alfarería (barnizada o no) y loza— se distinguen claramente de los vitrificados y compactos —gres (opaco) y porcelana — (translúcida)— cocidos, por lo general, a temperaturas más altas (160). Sin embargo, las pastas utilizadas para la obtención de ambas clases de cerámica contienen elementos químicos comunes y suelen diferir entre sí por el grado de purificación de los mismos o por la adición, en proporciones variables, de arena, sílice, caliza, feldespatos, cenizas u otros materiales. Los grados de purificación y las posibles agregaciones son muy numerosas y les prestan (según sean las condiciones de la cocción) propiedades y características tan diversas que resulta prácticamente imposible dar aquí una relación de las mismas.

2.1.2. Origen geológico.

Las arcillas son un componente importante de la corteza terrestre y provienen, generalmente, de aluviones, bien sea depositados en tiempos remotos y ya cubiertos por otras tierras, bien sea en vías de formación en los lechos de las corrientes de agua.

En la práctica, se acostumbra a considerar dos grandes grupos de materiales arcillosos: caolines y arcillas, que, aunque tienen una composición muy similar, presentan propiedades distintas.

Los caolines, de origen primario, derivan de la alteración de rocas ígneas o metamórficas por la acción disgregante de la atmósfera y la humedad, por la de aguas cargadas de CO_2 y/o la de fenómenos y emanaciones volcánicos (81c, 124, 164). El proceso de caolinización es lento e incompleto de forma que los yacimientos de caolín contienen, en cantidades más o menos apreciables, partes de la roca madre (cuarzo, micas, montmorillonitas, cloritas, etc.) (81c). Se acostumbra a considerar también como arcilla primaria a la bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) silicato del grupo de las montmorillonitas procedente de la descomposición de cenizas volcánicas y, ocasionalmente, de lavas (81a).

El material que ha experimentado la transformación en caolín, en un segundo tiempo, puede ser transportado por la acción del viento, del hielo y del agua, adquiriendo en el camino impurezas (especialmente de sustancias orgánicas, carbonatos, sulfatos, óxidos e hidróxidos metálicos), descomponiéndose durante el proceso los elementos remanentes de la roca madre y, por último, experimentando las partículas por el arrastre un redondeado de cantos y homogenización de tamaño. El pos

terior depósito y decantado del material en otros lugares forma los ya
cimientos de arcilla de origen secundario (81c, 149, 164).

2.1.3. Cuarzo y feldespatos.

Cuarzo.- Es la denominación común del mineral cristalino cuyo
componente químico es el óxido de silicio, SiO_2 ; es, asimismo, el tér-
mino técnico que designa la fase primaria de la sílice.

Como es ampliamente conocido, la sílice puede existir en cua-
tro fases o variedades alotrópicas: cuarzo, tridimita, cristobalita y
sílice amorfa o vítrea, que exhiben propiedades distintas como conse-
cuencia de sus diferentes estructuras cristalinas. Cada fase (exceptuan-
do la sílice amorfa) es susceptible, a su vez, de presentarse en dos
formas (alfa y beta), estables sólo a determinados intervalos de tempe-
ratura, cuya única diferencia concierne a los ángulos que forman los
enlaces en la red cristalina. La fase más común en la naturaleza es el
cuarzo, que acompaña a muchos minerales: granitos, arenas, pórfiros, la-
vas, menas metálicas, etc., y, en mayor o menor proporción, a todas las
arcillas. Además, en virtud de su coeficiente de dilatación, se añade
tradicionalmente a las pastas cerámicas para evitar que las piezas se
resquebrajen en el ciclo térmico de la cocción. Es una sustancia cris-
talina por excelencia que funde a 1710°C (81h).

Feldespatos.- Los feldespatos constituyen un grupo de minera-
les presentes comúnmente en la arcilla como productos intermedios de la
descomposición de granitos, basaltos y otras rocas volcánicas. Asimis-
mo suelen añadirse como fundentes a las pastas cerámicas y a los vi-

drios. Contienen álcalis, sílice y alúmina y funden entre 1150 y 1300°C (8ld).

Las especies más comunes de feldespatos son los feldespatos - potásicos $\text{—K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (ortoclasa y microclino)— y el grupo de las plagioclasas que engloba feldespatos sódicos $\text{—Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (albita)—, cálcicos $\text{—CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (anortita)— y variedades mixtas resultantes de la sustitución del Na y del Si por Ca y Al (8ld).

2.1.4. Minerales de hierro.

El hierro es un componente común de las arcillas. Su proporción en las mismas varía entre 5-10 % (100).

Ciertos silicatos naturales (piroxenos, anfíboles, micas, olivino, etc.) contienen proporciones importantes de hierro (8lf). Estos silicatos proceden, a su vez, de la descomposición de las rocas madres en el complejo fenómeno de formación de la arcilla. El hierro se encuentra en estos minerales silíceos en forma de iones paramagnéticos, que sustituyen al Si o Al; así pues, el Fe puede ocupar sitios correspondientes a simetrías con diferente número de coordinación (cuatro o seis) y con mayor o menor grado de distorsión (14e, 99, 100, 108, 110). Además, los minerales silíceos pueden contener hidróxidos y/o óxidos de hierro (FeO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$, etc.), dispersos en forma de pequeñas partículas, cuyo tamaño es del orden de 100 Å, que comunican a estos minerales algunas de sus características: color, propiedades magnéticas, etc. (100, 108, 110).

Por otra parte, el Fe se encuentra presente en la mayoría de

las aguas, en algunas en grado muy apreciable (ferruginosas), y como es conocido, la acción del agua favorece poderosamente su difusión a la superficie del suelo. En las aguas bicarbonatadas es frecuente constatar la presencia de hierro pues, al escapar el CO_2 , se deposita en forma de sesquióxido hidratado. En algunas aguas suele encontrarse como sulfato y, por añadidura, es uno de los elementos contenidos en el agua del mar (136).

Esta amplia gama de posibilidades, someramente expuestas, relativas al estado del hierro en los minerales arcillosos, permite la aplicación al estudio de la cerámica de aquellas técnicas que suministran información de este elemento: la espectroscopía Mössbauer, por ejemplo, objeto de atención preferencial en este trabajo.

2.1.5. Transformaciones durante la cocción.

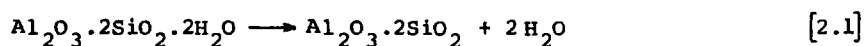
Por la acción del calor la arcilla se transforma en un material de aspecto y propiedades drásticamente diferentes a las del producto original: la cerámica.

Durante el proceso de cocción de la arcilla se producen modificaciones de color, volumen, densidad, porosidad, resistencia mecánica, etc., íntimamente ligadas a las variaciones que experimentan los constituyentes de la arcilla en sus estructuras química y cristalina. A continuación, se reseñan brevemente las transformaciones más importantes.

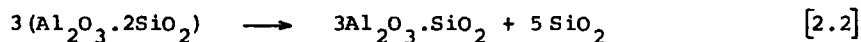
2.1.5.1. Variaciones químicas y estructurales.

El ciclo térmico de la cocción condiciona las transformaciones experimentadas; así, de 20 a 500°C se queman y volatilizan las sustancias orgánicas y se elimina el agua de la película gelatinosa, remanente tras el secado previo a que se somete la pasta moldeada, que reviste las partículas.

De 500 a 1000°C se producen profundas modificaciones: se elimina el agua de combinación, los carbonatos se descomponen entre 500 y 900°C desprendiendo CO₂; cerca de los 550°C se produce una transición brusca que corresponde a la deshidratación de la caolinita:



esta reacción se conoce como "cambio cerámico" pues es la transformación imprescindible para la adquisición de los caracteres específicos de la cerámica (81e). A los 980°C se produce la reordenación cristalográfica de la caolinita a la forma de mullita o cristobalita:



y, por otra parte, en este intervalo de temperatura se producen óxidos metálicos libres que actúan como fundentes y que, según sea la atmósfera del horno, son los responsables de las variaciones de color (81e).

Por encima de los 1000°C los diversos elementos se combinan formando silicatos hasta alcanzar la fusión. En estas transformaciones desempeñan un papel muy importante los fundentes (81e).

La sílice, constituyente (natural o añadido) de todas las arcillas, experimenta por calentamiento el paso de una fase a otra (conversión). El tiempo es un factor importante en la conversión: por ejemplo, a 1300°C son necesarios diez días para convertir el 100 % de cuarzo en cristobalita, bien es verdad que este tiempo puede reducirse por la presencia de catalizadores (81h). G.L. CLARK y H.V. ANDERSON (40) y J.A. SUGDEN y J.W. COBB (182) encontraron cristobalita en los ladrillos de los hornos y en mayor proporción en las zonas sometidas a altas temperaturas.

A su vez, dentro de cada fase, las formas "alfa" cambian a las "beta" por calentamiento y, al enfriar, las "beta" pasan de nuevo a las "alfa" de forma totalmente reversible (inversión) (81h). El paso de la forma "alfa" a la "beta" lleva aparejado un aumento de volumen; las inversiones son, pues, las responsables de las bruscas expansiones y contracciones que experimentan las piezas durante la cocción (81h).

Los ceramistas pueden controlar las conversiones (sobre todo en las piezas de cerámica porosa en las que la cristobalita actúa como agente "anti-rotura") mediante los parámetros de velocidad de calentamiento, tiempo de permanencia a una determinada temperatura, adición de catalizadores (magnesia y cal, por ejemplo), etc. En contraste, la inversión de una forma a otra, dentro de una fase, es inevitable (81h).

Los efectos decorativos frecuentes en las cerámicas requieren, a menudo, cocciones separadas y sucesivas que involucran cambios de color, barnizado, lustre, etc., objeto de esmeradas y sofisticadas técnicas en las que juegan papeles importantes los parámetros de velocidad de calentamiento, temperatura, atmósfera del horno y productos adicio-

naos. La descripción detallada de los citados aspectos puede encontrarse en la bibliografía específica del tema (41, 81, 98, 131, 146, 149, 159, 164 y apartado AIII.1. del Apéndice III).

2.1.5.2. Atmósfera del horno.

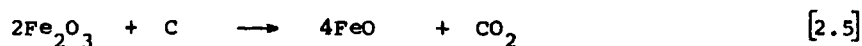
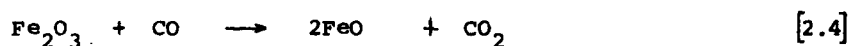
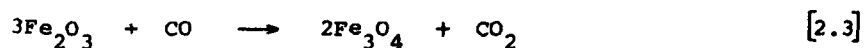
Para llevar a cabo la cocción se utilizan hornos de características técnicas diversas relacionadas, como es obvio, con el tipo de cerámica que se desea obtener (53, 153, 164) y alimentados, asimismo, por combustibles de diferente naturaleza, habitualmente de procedencia cercana a la ubicación del horno, dado que el volumen y peso del combustible consumido es mayor que el de la arcilla cocida.

Por la importancia que tiene en este trabajo la obtención de los estados oxidados o reducidos de los compuestos cerámicos, especialmente los de Fe, centraremos nuestra atención en la atmósfera de cocción.

El color de la cerámica depende en gran parte de la atmósfera, oxidante o reductora, del horno. I. PERLMAN y F. ASARO (citado por J.D. FRIERMAN (71)) demostraron que la cantidad de óxidos de hierro de la arcilla es un factor secundario en el desarrollo del color de la cerámica, y, en un análisis de materiales procedentes de Tepe Sialk (Irán), obtuvieron que con una atmósfera reductora se produce cerámica de color cuero claro —casi blanco, con un ligero tono verdoso—, una atmósfera reductora fumígena origina cerámicas de color gris oscuro o de superficies negras y la atmósfera oxidante produce diferentes matices de naranja, pardo o marrón-rojizo, según la cantidad de óxidos de hierro

de la arcilla.

Las piezas de cerámica popular de color negro se fabrican, tradicionalmente, añadiendo en el transcurso de la cocción sustancias fumígenas de procedencia variada (cuernos de animales, pelos, resina de pino, etc.), que crean una atmósfera fuertemente reductora (41). El carbón caliente se combina con el oxígeno del horno formando CO_2 y cuando el oxígeno escasea se forma CO y éste y/o el C caliente lo hacen con los óxidos metálicos presentes en la arcilla (81g, 131). Por ejemplo, para el óxido férrico las reacciones serían las siguientes:



(rojo) - (negro)

El FeO actúa como fundente (81) y produce estados de vitrificación, que confieren impermeabilidad a las piezas, a temperaturas inferiores a las que serían necesarias para obtener los mismos efectos en atmósfera oxidante. Fuese por esta razón, o por razones estéticas, el hecho es que la cocción en atmósfera reductora fue utilizada desde muy antiguo en la elaboración de cerámicas de color gris.

Por otra parte, los efectos decorativos existentes en ciertas cerámicas arqueológicas —ática, "terra sigillata" romana, "buccheri" etruscos, galo-romana, etc.— se lograban controlando la atmósfera del horno en determinados momentos de la cocción, conjuntamente con el ti-

po de arcilla empleada en la manufactura de la pieza o en los revestimientos superficiales de la misma (21, 23, 89, 131, 146, 187c).

El núcleo oscuro, que aparece en muchas piezas, no indica necesariamente una técnica de cocción primitiva, sólo muestra, en realidad, que la cerámica ha sido cocida insuficientemente con respecto a los parámetros de temperatura y tiempo y en una atmósfera algo reductora (121, 164). En efecto, el color oscuro es debido a la presencia de FeO formado como consecuencia de una reducción local, muy frecuente cuando la arcilla contiene impurezas orgánicas (carbón, restos de raíces, etc.) y la avidez por el oxígeno del carbón caliente hace que, en el interior de la masa arcillosa en que éste escasea, el carbón reduzca al Fe_2O_3 formando FeO y CO_2 (81b).

En general, la atmósfera oxidante es condición "sine qua non" para la obtención de algunas cerámicas con recubrimientos de esmalte o vitrificados de color blanco puro; pero para conseguir efectos de lustre, reflejos metálicos o determinados colores, resulta imprescindible la cocción en atmósfera reductora.

2.2. TECNICAS FISICO-QUIMICAS APLICADAS AL ESTUDIO DE LA CERAMICA.

Durante los últimos veinte años se han aplicado técnicas físico-químicas de análisis a la investigación de los problemas arqueológicos. Estos métodos implican la determinación de la composición química, la identificación de los diferentes minerales constituyentes o el análisis isotópico de determinados elementos en los objetos de interés ar

queológico. A diferencia de los análisis convencionales, el criterio capital para la selección del método analítico es que sea esencialmente no destructivo.

Los métodos más frecuentemente utilizados en el estudio de cerámicas son, hasta la fecha, los siguientes: 1) Espectroscopía de emisión óptica; 2) Espectrometría de absorción atómica; 3) Fluorescencia de rayos X; 4) Análisis por activación neutrónica; 5) Difracción de rayos X; 6) Microscopía petrográfica; 7) Termoluminiscencia. Los seis primeros han contribuido, principalmente, a esclarecer el tipo y origen de la cerámica; la Termoluminiscencia, en cambio, suministra información acerca de la edad de la misma.

Por otra parte, la espectroscopía Mössbauer, cuyo valor como técnica analítica de rocas y minerales de hierro ha sido demostrado por numerosos trabajos (12, 13, 80, 87, 90), se ha aplicado recientemente al estudio de la cerámica arqueológica (43) y, como hemos dicho en el capítulo anterior, los resultados se encuentran en fase exploratoria.

A continuación se presenta una breve perspectiva de los métodos citados.

2.2.1. Análisis elemental.

Las arcillas de distinta procedencia suelen contener diferentes elementos en proporciones también diferentes. Así, mediante el análisis elemental, es posible distinguir los diversos tipos de arcilla utilizados en la fabricación de las cerámicas, dato que resulta muy va

liso en Arqueología a la hora de establecer deducciones basadas en el origen de las cerámicas. Exponemos, a continuación, los métodos de análisis elemental más frecuentemente empleados.

2.2.1.1. Espectroscopía de emisión óptica.

Principios generales e instrumentación.

Esta técnica analítica está basada en la excitación de los electrones externos de los átomos de la muestra que se quiere analizar; cuando los electrones excitados regresan a su estado fundamental se libera energía en forma de luz, constituida por un número determinado de longitudes de onda (λ) o líneas espectrales, que son características del elemento excitado. Consecuentemente, la determinación de las líneas espectrales, constituyentes de la luz emitida, provee la base para la identificación de los elementos presentes en la muestra, mientras que la intensidad de la luz, a una determinada longitud de onda, proporciona una estimación aproximada de la concentración del elemento correspondiente.

La excitación se lleva a cabo mediante un arco voltaico o un láser, un analizador separa las longitudes de onda constituyentes de la luz emitida y como detector se emplea una placa fotográfica o un tubo fotoeléctrico si sólo interesa medir una determinada λ (50).

Ventajas, limitaciones y ejemplos de aplicación del método.

El deterioro causado a la cerámica por la extracción de los 10-100 mg necesarios para la realización de esta técnica es, en general, permisible.

El análisis está limitado a los elementos que emiten con $\lambda > 200$ nm, alrededor de 30-40 entre elementos metálicos y algunos no metálicos. La concentración mínima detectable varía para cada elemento en particular y se sitúa entre 10 y 100 ppm; las concentraciones superiores al 10 % requieren la dilución de la muestra. El error de esta técnica es alto: ± 10 % (187d).

La obtención de la curva de calibrado, necesaria para la realización del análisis cuantitativo, constituye una operación laboriosa, pero, una vez efectuada, permite el análisis rápido de un considerable número de elementos de una sola vez y, por consiguiente, facilita el análisis de un gran número de muestras.

Por ejemplo, en una dilatada serie de investigaciones H. W. CATLING y col. (32, 33, 34, 35, 36) obtuvieron la composición elemental por espectroscopía de emisión óptica de alrededor de quinientas muestras de cerámica fina de amplia difusión en las áreas mediterráneas oriental y central durante el último periodo de la Edad de Bronce griega. Mediante la realización de gráficas como la que se muestra en la Figura 1 (35), aplicaron el procedimiento de la "huella digital" para clasificar las muestras en trece tipos distintos. Esta clasificación aportó conclusiones de gran importancia arqueológica relativas al comercio de cerámica micénica en el Mediterráneo. El mismo procedimiento

ha sido empleado en el estudio de cerámicas arqueológicas de Chipre, su ritálicas, palestinas, etc. (67, 148, 86).

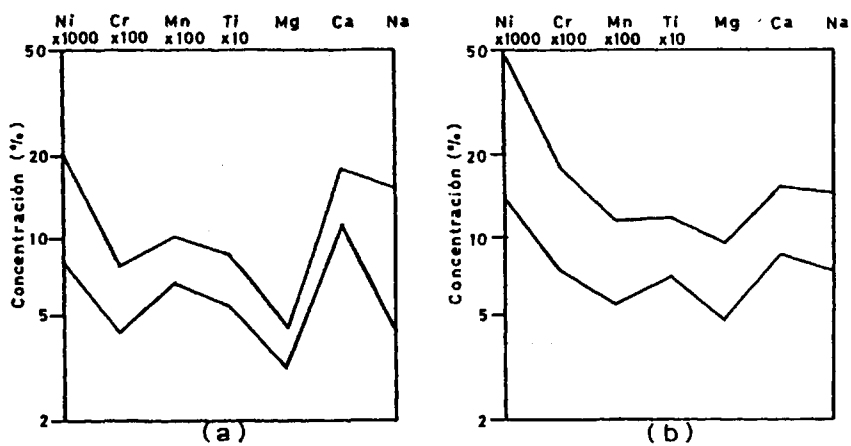


Figura 1.- Rangos de concentración de siete elementos para cerámica micénica (a) y cerámica minoica (b). Se observa que no hay superposición entre los dos grupos para las concentraciones de Ni, Cr y Mg (H. W. CATLING y A. MILLET (35)).

2.2.1.2. Espectrometría de absorción atómica.

Principios generales e instrumentación.

En la espectrometría de absorción atómica la luz de una longitud de onda determinada, correspondiente a la de emisión del elemento

que se quiere analizar, se hace incidir sobre la muestra en estado atómico; como para átomos aislados la emisión y absorción tiene lugar a la misma longitud de onda característica, la luz incidente excita los electrones externos de los átomos y la cantidad de luz absorbida proporciona una estimación de la concentración en la muestra del elemento elegido. La relación cuantitativa viene dada por la ecuación de Lambert-Beer: $\log \frac{I_0}{I} = KLC$, donde I_0 e I son, respectivamente, las intensidades antes y después de atravesar la luz el camino óptico, L , en el que se encuentra una concentración, C , de átomos en estado fundamental; el término $\log \frac{I_0}{I}$ se denomina absorbancia (187d).

El procedimiento básico es relativamente sencillo: una lámpara de cátodo hueco —que contiene el elemento a analizar— emite radiación característica del elemento; este haz de radiación se hace incidir sobre la muestra en estado atómico y la luz emergente después de la absorción se mide mediante un fotomultiplicador. Si se mide la absorción de soluciones de concentración conocida y se prepara así una curva de calibrado, la concentración del elemento en la solución muestra se puede obtener directamente de la curva (78, 187d).

Ventajas, limitaciones y ejemplos de aplicación del método.

La principal ventaja del análisis por espectrometría de absorción atómica es la especificidad pues el método está relativamente libre de los efectos de la matriz (interferencias causadas por los constituyentes mayoritarios), contrariamente a lo que ocurre en la espectroscopía de emisión óptica. Asimismo, requiere la utilización de una pequeña cantidad de muestra (50-100 mg, para cerámica) por lo que pue-

de aplicarse a los análisis arqueológicos.

La concentración óptima a analizar está entre 1-10 ppm (187d) en la solución, concentración que corresponde a 0,2-2 % en una muestra típica de cerámica (condiciones de disolución: 10 mg/20 ml). Si un elemento está presente en la muestra en una concentración superior al 50 %, las altas diluciones necesarias para realizar su análisis por espectrometría de absorción atómica conllevan problemas de contaminación; por ello, el método no es adecuado para el análisis de elementos mayoritarios (187d).

Los análisis por espectrometría de absorción atómica son reproducibles con un porcentaje de variación de 1-5 % (92), mucho menor que el obtenido con la espectroscopía de emisión óptica; sin embargo, en comparación con esta técnica la absorción atómica sufre dos grandes desventajas: 1) se requiere una medida separada para cada elemento y 2) la muestra debe ser disuelta, condición que para la cerámica obliga al uso de mezclas de HF y HClO₄, a presión y temperaturas altas, o al de técnicas de fusión.

M. J. HUGUES y col. (92) y V. GRITTON y N.M. MAGALOUSIS (78) han realizado excelentes revisiones sobre la aplicación de las técnicas de absorción atómica a la Arqueología. N.W. BOWER y col. (28), por su parte, analizaron ocho elementos de cerámicas arqueológicas (Pella, Grecia) por absorción atómica y encontraron que los resultados concernientes a Al, Ca, Fe y Mg permiten clasificar las muestras con un buen índice de fiabilidad.

2.2.1.3. Fluorescencia de rayos X.

Principios generales e instrumentación.

En la espectrometría de fluorescencia de rayos X la muestra a analizar se irradia con radiación X, esta irradiación provoca un desplazamiento de electrones de las órbitas internas de los átomos de la muestra y las vacantes originadas en los niveles energéticos internos se ocupan inmediatamente por electrones de las capas más externas; la energía liberada en este proceso aparece en forma de radiación secundaria o rayos X fluorescentes con longitudes de onda del orden de 0,2 a 2 Å. Cada elemento emite radiaciones de diferentes λ , pero las más importantes corresponden a las radiaciones K (α) y L (α), cuyas longitudes de onda dependen del número atómico del elemento (Z) y vienen dadas por las relaciones:

$$\lambda_K (\text{Å}) = \frac{1200}{(Z-1)^2} \quad [2.6]$$

$$\lambda_L (\text{Å}) = \frac{6500}{(Z - 7,4)^2} \quad [2.7]$$

Por consiguiente, los valores de las longitudes de onda constituyente de la radiación X secundaria suministran la información necesaria para la identificación de los elementos presentes en la muestra y la intensidad de la radiación a una determinada λ es una medida de la concentración del elemento correspondiente a la misma (187d).

Los rayos X utilizados para la excitación de la muestra proce

den de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva. Los rayos X fluorescentes o secundarios se separan en sus λ constituyentes por medio de un cristal de difracción y se miden con un contador proporcional o con un detector de centelleo.

Para llevar a cabo el análisis cuantitativo es necesario, al igual que en la espectroscopía de emisión óptica, realizar un calibrado con patrones semejantes a la muestra en componentes mayoritarios (187d).

Ventajas y limitaciones del método.

La mayor ventaja de la fluorescencia de rayos X es que proporciona el análisis directo del objeto sin que sea necesaria la separación previa de una pequeña muestra y, excepto por una ligera decoloración, el método es completamente no destructivo. La decoloración puede ocurrir cuando se somete la muestra a una irradiación prolongada, pero, afortunadamente, en la mayoría de los casos suele desaparecer a los pocos días o por calentamiento a 200°C (187d).

La absorción de los rayos X fluorescentes en el aire, que aumenta rápidamente con la λ de la radiación, limita el número de los elementos que pueden analizarse mediante esta técnica. Por esta razón la radiación característica de los elementos de bajo número atómico no se puede detectar y, en la práctica, el límite inferior lo marca el titanio ($Z = 22$). Sin embargo, si la medida se realiza en atmósfera de helio el límite llega a $Z = 13$ (aluminio), y si se realiza a vacío se puede llegar hasta $Z = 6$ (carbono) (3a). La técnica es aplicable al

análisis de componentes mayoritarios y minoritarios, el límite inferior de concentración detectable es de 10-100 ppm y el error del método es de $\pm 5\%$ (187d).

En los espectrómetros de cristal de difracción, en los que para conseguir un haz de radiación-X secundaria paralelo, es necesario emplear un colimador que, inevitablemente, absorbe una gran proporción de los rayos X secundarios, la obtención de una relación señal/ruido aceptable exige que el área irradiada en la muestra sea de, al menos, 1 cm de diámetro y, además, la muestra y el estándar tienen que colocarse en idénticas posiciones y ángulos respecto al haz primario de rayos X y al colimador (187d).

Las condiciones citadas hacen que surjan problemas asociados a la diversidad de formas y medidas de los objetos arqueológicos, que, en muchos casos, imposibilitan prácticamente la realización del análisis. No obstante, se puede emplear el método como técnica semidestructiva, sobre todo en algunas cerámicas en las que es posible separar, sin menoscabo del valor del objeto, entre 0,1 y 2 g de la misma y dispersarlos en una matriz compacta a fin de obtener muestras de geometría determinada y composición representativa de la cerámica (187d).

Milisonda de rayos X ("milliprobe").

Para el análisis de grandes piezas de cerámica o porcelana, o de objetos arqueológicos en general, de los que no es posible la separación de muestras, se ha desarrollado la técnica de análisis por fluorescencia de rayos X conocida como "milisonda de rayos X". Los detalles

más interesantes del método se describen brevemente a continuación.

El tubo de rayos X y el cristal de difracción (curvo) se alojan en el interior de una cámara a vacío. El haz primario de rayos X sale de la cámara por una ventana de "mylar" e incide sobre el objeto (cerámica, pintura, etc.) situado fuera de dicha cámara y en contacto con la ventana. Los rayos X secundarios se focalizan (dentro de la cámara) sobre el cristal de difracción y sobre el detector por medio de un complejo sistema mecánico (16).

La superficie irradiada y analizada es de 1 mm de diámetro (de ahí el nombre que se aplica al método) y el equipo suele llevar un sistema automático para el desplazamiento del objeto frente a la ventana de irradiación, a fin de poder realizar un análisis completo de su superficie (187d).

Ejemplos de aplicación del método.

W. B. STERN y J. P. DESCOEUDRES (177) analizaron Al, Fe, Mg, K, Si, Ca y Ti por fluorescencia de rayos X, en cerámicas áticas y eritreas y clasificaron los dos grupos arqueológicos en base a los resultados obtenidos para los cuatro elementos citados en primer lugar, pues las concentraciones de Si, Ca y Ti no diferencian los dos tipos de cerámica. También los recientes trabajos de C. SHENBERG y M. BOAZI (165), R. E. M. HEDGES y P. R. S. MOOREY (85) y G. SCHNEIDER y B. HOFFMAN (166) constituyen ejemplos representativos de la aplicación del método al análisis de cerámicas arqueológicas.

2.2.1.4. Análisis por activación neutrónica.

Principios generales e instrumentación.

En contraste con las técnicas precedentes, basadas en la excitación de los electrones atómicos, el análisis por activación neutrónica lleva aparejada la excitación de los núcleos de los átomos. Esta excitación se lleva a cabo bombardeando la muestra con haces de neutrones térmicos, que interactúan con los núcleos de los elementos constituyentes transformándolos en otros isótopos radiactivos. Los isótopos radiactivos formados se desintegran hasta alcanzar la forma estable, con periodos de semidesintegración que varían de una fracción de segundo a cientos de años según el isótopo originado. La desintegración suele ir acompañada de la emisión de radiación gamma de energía de 0,1 a 2 MeV.

La energía de la radiación gamma emitida en el proceso es característica del elemento excitado por los neutrones térmicos; por tanto, como es general en los análisis espectroscópicos, la energía (o λ) de la radiación gamma emitida proporciona la identificación cualitativa de los elementos de la muestra, y la intensidad de la radiación gamma a una particular λ cuantifica la concentración del elemento correspondiente. Para el análisis cuantitativo es preciso realizar un calibrado con patrones de composición conocida (187d).

Normalmente un reactor nuclear proporciona el flujo de neutrones, aunque también se pueden usar fuentes móviles (Pu-Be) con el inconveniente de su bajo flujo de neutrones. Los rayos gamma se detectan y se determinan sus energías con contadores de centelleo, o mejor, con

detectores semiconductores, cuya aparición amplió las posibilidades de aplicación de esta técnica, dado que su elevado poder de resolución permite el análisis simultáneo de muchos más elementos que los que es capaz de resolver un detector de centelleo (192).

Ventajas, limitaciones y ejemplos de aplicación del método.

En el caso de objetos de pequeño tamaño el método es no destructivo y, después de que la radiactividad inducida haya decaído completamente, el objeto queda absolutamente inalterado a todos los efectos. Además, el análisis se refiere a la muestra entera y no está limitado a una delgada capa superficial como ocurre con la fluorescencia de rayos X. Es también el más flexible de los métodos de análisis pues cubre rangos de concentración de 1 ppm a 100 %, con un error de $\pm 5\%$ (187d). El registro del espectro de radiación gamma, correspondiente al análisis, y el cambio de las muestras puede automatizarse con lo que es posible analizar simultáneamente varios elementos en un gran número de muestras sin que se requiera una constante atención del personal encargado (187d).

Cuando la dosis neutrónica ha sido importante, el "enfriamiento" (desaparición de la radiactividad inducida) a que debe ser sometida la muestra irradiada, para realizar el espectro gamma y para su posterior manipulación y exposición en el Museo, requiere tiempos casi siempre más largos que los empleados en la realización de las diferentes etapas del análisis (82). Por esta razón, es frecuente analizar sólo las muestras cuya composición incluye únicamente elementos que se activan a isótopos de periodo de semidesintegración corto (163).

La interpretación de los resultados analíticos se complica extraordinariamente a medida que se analizan más elementos en grandes series de muestras. En general, no es posible tratar este problema con los métodos estadísticos clásicos, pues el número de muestras analizadas no suele ser suficientemente grande para representar una población y no se puede asegurar "a priori" que la población esté distribuida normalmente (192). Por ello, J. OP DE BEECK y col. (133) y A. M. BIEBER y col. (20), entre otros, han desarrollado métodos para establecer las relaciones de homogeneidad en composición y conexión entre los grupos, basados en el análisis de similaridad o semejanza.

No obstante, para el estudio de la cerámica la mayor ventaja del método estriba en que es susceptible de aplicación al análisis de los elementos traza, y como la presencia de elementos traza en una arcilla determinada no obedece a un proceso geológico común a todas las arcillas, sino que surge accidentalmente, es altamente improbable la coincidencia cuantitativa de sus elementos traza con los de las arcillas de otras localidades (192).

Los trabajos exploratorios de aplicación de la técnica en análisis de cerámicas fueron realizados en 1957 por E. V. SAYRE (161) irradiando cerámicas arqueológicas procedentes de las costas mediterráneas y, aunque el instrumental disponible en aquella época para la espectrometría gamma era muy inferior al actual, los resultados fueron tan prometedores que, a partir de entonces, han sido numerosos los estudios realizados en este área que han ayudado a resolver problemas arqueológicos, muchas veces con resultados espectaculares. Un ejemplo típico es la determinación del origen de objetos de alfarería de la antigua civilización Maya: E. V. SAYRE y col. (162) analizaron nueve elementos

traza y, en base a los resultados, establecieron un origen común para la cerámica "tipo naranja" encontrada en nueve ciudades mayas que se extienden desde las costas del Sur de Guatemala hasta el Yucatán, y desde la provincia mejicana de Tabasco hasta las Honduras Británicas, señalando así las rutas comerciales de los antiguos mayas.

Otro ejemplo curioso es el de la cerámica fabricada en Arezzo (ciudad italiana de La Toscana) que gozó de justa fama durante los tiempos del Imperio Romano y que fue imitada en toda el área mediterránea. Los trabajos de V. M. EMELEUS y G. SIMPSON (57) permitieron distinguir la cerámica aretina importada de imitaciones (marcadas con "Arret") que pasarían, probablemente, en los mercados romanos como fabricadas en Arezzo.

Empleando detectores semiconductores, I. PERLMAN y col. (143, 144, 145, 200) han desarrollado en la Universidad de California un vasto programa de investigación de cerámicas arqueológicas, analizando treinta y cinco elementos traza en muestras de la época predinástica de los faraones egipcios, cerámicas persas de Sialk, muestras recogidas al Sur de Babilonia (4000 a. de J.C.), cerámica micénica, etc.

En resumen, el análisis por activación neutrónica reúne todas las características exigidas para el análisis de cerámicas arqueológicas: detecta un gran número de elementos traza en muestras muy pequeñas, y es, por ello, el método de elección, en caso de disponer de las instalaciones y equipo necesarios, prohibitivos, en general, en cuanto a costo se refiere, para un laboratorio de análisis.

2.2.2. Análisis mineralógico.

El análisis mineralógico de la cerámica suministra información de dos aspectos relativos a la misma: por una parte, las especies minerales asociadas a la cerámica son características de la arcilla, o de los aditivos incorporados a la matriz arcillosa en la manufactura de la cerámica; y por otra, debido a las transformaciones y alteraciones que sufren los minerales por la acción del calor durante la cocción de la cerámica, la presencia de determinadas fases minerales proporciona una estimación de la temperatura de cocción y ésta, a su vez, da idea del tipo de horno y de la tecnología empleada por los antiguos alfareros.

Los dos métodos más frecuentes de análisis mineralógico son la difracción de rayos X y el examen petrográfico.

2.2.2.1. Difracción de rayos X.

Principios generales e instrumentación.

Para la realización de un análisis por difracción de rayos X la muestra se irradia con rayos X monocromáticos que, al incidir sobre las sustancias cristalinas presentes en ella, dan lugar a fenómenos de interferencias, produciendo una serie de rayos X reflejados de intensidad máxima. La condición para una reflexión máxima (número entero de longitudes de onda) viene dada por la conocida ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad [2.8]$$

que relaciona el ángulo de incidencia (θ) de la radiación X en el cristal con la distancia interplanar de la red cristalina (d). Los valores de d , característicos de la especie cristalina, facilitan la identificación de los minerales presentes en la muestra por comparación con los datos publicados para minerales conocidos (11).

Es de resaltar que el fenómeno físico de la difracción de rayos X es, asimismo, el asociado al cristal de difracción empleado en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X descrito anteriormente, sólo que allí el espaciado del cristal de difracción se conoce y las magnitudes a determinar son las longitudes de onda de la radiación X secundaria producida.

En el método de difracción de polvo, unos 5-10 mg de la muestra reducida a polvo se introducen en un capilar o portamuestras que se coloca en el eje de una cámara cilíndrica de rayos X. A fin de obtener la radiación monocromática que se hace incidir sobre la muestra, los rayos X, procedentes de un tubo de rayos X, se coliman y filtran convenientemente. La muestra se gira, con objeto de lograr diferentes orientaciones de sus planos reticulares respecto a los rayos X incidentes, y los haces de conos de rayos X difractados por la muestra pueden recogerse como círculos sobre una placa fotográfica plana, como arcos sobre una cinta fotográfica que rodee circularmente a la muestra, o bien utilizando un detector de radiación que se mueva alrededor de la muestra.

Ventajas, limitaciones y ejemplos de aplicación del método.

La cantidad de muestra requerida (10 - 100 mg, para la cerámica) para realizar un análisis de este tipo hace que la técnica sea, en general, aplicable al estudio de cerámicas arqueológicas. La sensibilidad del método para la detección de un mineral en una muestra depende, en gran manera, del mineral específico y de su grado de cristalización. Por ejemplo, un mineral bien cristalizado (cuarzo, calcita, etc.) puede ser detectado en concentraciones del 1%, mientras que para minerales cristalizados deficientemente las concentraciones necesarias podrían ser superiores al 10% (187d).

La difracción de rayos X, bien como técnica principal o como complemento de otros métodos analíticos, ha sido aplicada frecuentemente al estudio de cerámicas. W. J. YOUNG y F. E. WHITMORE (203) emplearon el método de difracción de polvo para caracterizar cerámicas orientales por el procedimiento de la "huella digital". G. PERINET (141) estudió cerámicas del 600-200 a. de J.C., procedentes del área mediterránea, y como en la fabricación de las mismas fue utilizada una arcilla calcárea, le fue posible estimar las temperaturas de cocción, mediante la identificación de los alúmino-silicatos de calcio (gehlenita, anortita, wollastonita) que se forman durante la cocción por reacciones entre la arcilla y el CaCO_3 .

M. BIMSON (22) ha realizado, asimismo, un estudio por difracción de rayos X de diferentes porcelanas producidas en Europa durante el siglo XVI y ha distinguido diversos tipos de pastas duras y blandas en base a las fases cristalinas identificadas.

Por último, M. S. TITE (189), en un amplio estudio, ha empleado el método de expansión térmica para determinar la temperatura de cocción de la cerámica, confrontando los resultados del mismo con los obtenidos por difracción de rayos X.

2.2.2.2. Microscopía petrográfica.

Principios generales e instrumentación.

Es posible identificar minerales y rocas examinando una sección muy delgada ($30\mu\text{m}$) de los mismos con un microscopio petrográfico, que difiere del microscopio óptico, principalmente, en la adición de un polarizador y un analizador.

La función de polarizador + analizador (que son, corrientemente, prismas de Nicol o filtros Polaroid) es la de transmitir luz vibrando en una sola dirección (plano polarizado). El polarizador y el analizador se ordenan normalmente a fin de que transmitan en direcciones perpendiculares (polares-cruzadas), por lo que cuando la sección mineral a examinar no está interpuesta entre polarizador y analizador, la luz procedente del polarizador no se transmite al analizador. Rotando la muestra y estudiando la transmisión, a través de la misma, del plano de luz polarizada, estrechamente relacionada con sus propiedades ópticas (isotropía y anisotropía), es posible la identificación de rocas y minerales. La ampliación que proporciona un microscopio petrográfico es, comúnmente, del orden de 20 a 200 aumentos (187b).

Ventajas, limitaciones y ejemplos de aplicación del método.

La información que se puede obtener del estudio de las propiedades ópticas de un mineral o roca en plano de luz polarizada se extiende, aparte de la identificación del mismo, a la del tipo de roca (ígneas, metamórficas, sedimentarias, etc.); con lo que, en el caso de cerámicas, es factible, si se dispone de un mapa geológico de la región, la caracterización precisa de la procedencia geográfica de la arcilla o de los aditivos empleados en la fabricación de la cerámica.

Asimismo, los detalles acerca de forma, tamaño, redondeado de cantos, distribución en la cerámica, etc., de los minerales permiten establecer si determinados minerales presentes en la cerámica formaban parte de la matriz arcillosa o fueron añadidos como desengrasantes (para disminuir la plasticidad); si la cerámica fue trabajada a mano, a torno, a cepillo, espatulada, etc. y, por último, la existencia de fases minerales que se alteran o forman a determinadas temperaturas, así como la fusión parcial que ocurre a partir de 1100°C entre la arcilla y las inclusiones minerales, proporcionan información de la temperatura a que fue cocida la cerámica (187b).

Una limitación importante a la aplicación de este método al estudio de la cerámica arqueológica es que, en la práctica, la obtención de una sección transversal de 30 μ m de espesor precisa de un trozo de, aproximadamente, 1 x 1 cm de área (140). Por otra parte, como los minerales arcillosos tienen, por lo general, un tamaño de grano demasiado fino para su identificación mediante el microscopio petrográfico, el análisis está restringido a aquellas cerámicas que presentan inclusiones (naturales o añadidas).

El análisis de minerales pesados (circón, granate, turmalina, rutilo, etc.) es de gran utilidad para la caracterización de las fuentes de procedencia de las arcillas, dado que en la bibliografía geológica es frecuente encontrar trabajos acerca de la distribución de minerales pesados en los sistemas geológicos de muchas zonas. Para realizar con garantías este análisis es preciso aislar de la cerámica los minerales pesados. Para ello, la cerámica disgregada se suspende en un líquido denso ($\rho = 2,9$) y se separan por flotación las partículas ligeras (arcilla y cuarzo); con los granos pesados remanentes se prepara la lámina adecuada al estudio con el microscopio petrográfico. Como es necesario examinar unos ochocientos granos por muestra, se precisan de 20 a 30 g de cerámica, cantidad que limita la realización de este análisis a casos excepcionales (140).

Un ejemplo clásico que demuestra la utilidad de la aplicación de esta técnica a la Arqueología, es el estudio de la cerámica de Río Grande en Nuevo México (167, 168) en el que el estudio de las diferentes variedades de rocas añadidas como desengrasante, permitió clasificar la cerámica producida en las diferentes localidades de la zona.

D. P. S. PEACOCK (137, 138, 139, 140) ha estudiado la petrografía de cerámicas prehistóricas procedentes de diferentes regiones británicas, y ha obtenido así información relativa a la organización de la producción y del comercio de cerámicas en las regiones estudiadas durante el Neolítico y la Edad de Hierro. Asimismo, J. Ll. W. WILLIAMS en un estudio reciente (148) ha identificado, por análisis petrográfico, cerámicas helenísticas procedentes de Atenas y del Sur de Italia.

2.2.3. Datación de cerámicas: Termoluminiscencia.

2.2.3.1. Principios generales e instrumentación.

El daño causado por las radiaciones ionizantes en los organismos vivos es también extensivo a la materia inanimada y, así, la acción energética de las mismas produce en los minerales cristalinos electrones (o huecos) libres, que al desplazarse por el cristal pueden quedar retenidos en las impurezas químicas o defectos físicos de la red cristalina ("trampas") permaneciendo allí, en estados energéticos metastables, durante largos periodos de tiempo (66). Al calentar el mineral irradiado se incrementa la energía de escape de los electrones (huecos) atrapados y, a temperaturas determinadas, se liberan de las trampas para, subsiguientemente, retornar a sus estados energéticos estables con emisión de luz. Este fenómeno se conoce con el nombre de Termoluminiscencia (TL) y ya en el siglo XVII fue observado en el diamante por Sir ROBERT BOYLE (29); sin embargo, el efecto no fue utilizado en aplicaciones físicas hasta el presente siglo y sólo en 1953 F. DANIELS y col. (45) de la Universidad de Wisconsin, apuntaron por primera vez la posibilidad de determinar la edad de rocas y minerales por medidas de TL.

En efecto, la cantidad de luz emitida durante el proceso de calentamiento es proporcional al número de electrones retenidos en las trampas y éste, a su vez, a la cantidad de radiación absorbida previamente por la sustancia. Por su parte, los minerales cristalinos sufren la exposición prolongada a las radiaciones de alta energía (alfa, beta

y gamma) emitidas por el ^{238}U , ^{232}Th y ^{40}K , principalmente, que en concentraciones de partes por millón (U y Th) o de unas pocas partes por ciento (K) (6, 187) se encuentran presentes en la mayor parte de las rocas. Como los periodos de semidesintegración de los tres radisótopos citados son muy largos, su concentración en un mineral es prácticamente constante y, por consiguiente, la dosis de radiación anual que recibe el mineral en cuestión es también una constante. Consecuentemente, la evaluación cuantitativa de la TL y de la radiactividad de una muestra puede proporcionar información acerca de la edad de la misma (45).

Un aparato lector de TL está constituido, básicamente, por dos unidades: una de caldeo, capaz de producir un incremento constante de temperatura en el plato-portamuestras, al que está conectado un termopar para el registro de la secuencia de temperaturas producida, y un sistema de filtros, analizador y tubo fotomultiplicador para la medida de la intensidad de luz emitida (66).

La intensidad de luz se registra, comúnmente, como una función de la temperatura (o del tiempo en el que tiene lugar el incremento constante de temperatura) y el resultado es una gráfica denominada, genéricamente, "curva de destello" (Figura 2). Las curvas de destello presentan uno o varios máximos o picos que corresponden al "vaciado" de las "trampas" a diferentes "profundidades" (energías). Las amplitudes relativas de los picos de una curva de destello indican, aproximadamente, la población relativa de electrones atrapados en las diferentes especies de trampas (siempre que el índice de calentamiento a través de la curva de destello sea constante). Ambos parámetros, la cantidad total de luz emitida (durante parte, o toda la curva de destello) o la altura de uno o más de los picos, pueden servir indistintamente como medi-

da de la energía acumulada en la sustancia por la acción de las radiaciones ionizantes (66).

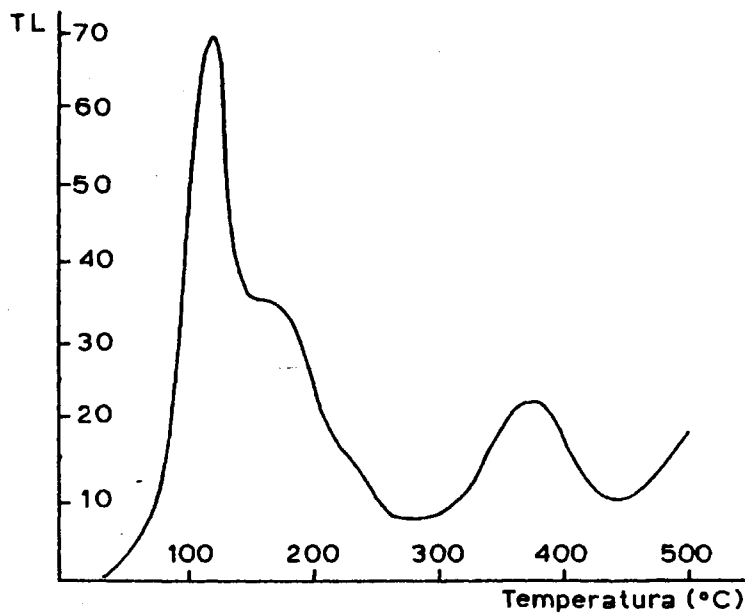


Figura 2.- Curva de destello del cuarzo con picos a 110°C y 375°C y un pico satélite entre 175 y 230°C (62).

La interpretación de las curvas de destello, así como la teoría de la TL han sido materia de discusión de numerosos autores (por ejemplo, J. T. RANDALL y M.H.F. WILKINS (152)) y no se insistirá aquí al respecto.

2.2.3.2. Datación de cerámicas por Termoluminiscencia.

La TL que presenta la arcilla es consecuencia de su contenido en cuarzo y feldespatos en forma de pequeños cristales de tamaño variable (1-100 μm) (64, 66, 125a, 187). Por su parte la arcilla, como producto de la descomposición de rocas, contiene ^{238}U , ^{232}Th y ^{40}K que le proporcionan una determinada dosis de radiación por año, a la que hay que añadir, en el caso de la cerámica arqueológica, la debida a la radiación natural del suelo o entorno de su enterramiento y la pequeña contribución --14 a 30 mrads/año-- de la radiación cósmica (62, 187).

La TL geológica natural de la arcilla utilizada en la fabricación de una pieza de cerámica se elimina en el proceso de cocción (550-1200°C) de la misma (187b). Por tanto, la medida de la TL de una muestra de cerámica suministra información de la dosis de radiación absorbida por la cerámica desde el momento de su cocción ("tiempo cero" arqueológico) y, en consecuencia, de la edad de la cerámica.

La dosis anual recibida, R (rads/año), se puede calcular evaluando el contenido radiactivo de la muestra y el de su entorno; la susceptibilidad termoluminiscente individual ($S = \text{TL}/\text{rad}$) se mide irradiando la muestra con una fuente de radiaciones patrón y el tiempo transcurrido desde el último calentamiento (cocción de la pieza), o sea la edad de la cerámica, D, se calcula, pues, así:

$$D \text{ (años)} = \frac{\text{TL}}{\text{S.R}} \quad [2.9]$$

Los principales supuestos en la aplicación de la TL a la datación son: 1) la acumulación natural y artificial radioinducida de TL es lineal con la dosis de radiación (es decir, que el número de trampas permanece constante y que la población de las trampas por electrones y huecos está libre de saturación); 2) La TL adquirida no decae con el transcurso del tiempo (64, 187). Desafortunadamente, la primera premisa no está del todo justificada y medidas detalladas (63,188) han puesto de manifiesto que el incremento inicial de TL con la dosis de radiación presenta supralinealidad y que la cerámica que haya recibido una dosis de radiación alta, bien porque tenga mucha edad o una concentración alta de impurezas radiactivas, alcanza una saturación dando lugar a sublinealidad (64, 187). Estos factores deben ser corregidos para obtener resultados aceptables en la aplicación del método.

2.2.3.3. Ventajas, limitaciones y ejemplos de aplicación del método.

Aunque la ecuación [2.9] es relativamente simple, hay múltiples factores que complican y dificultan las medidas experimentales, limitando, por tanto, el método.

Desde que en 1953 F. DANIELS y col. (45) apuntaron la posible utilización de la TL a la datación y M. J. AITKEN y sus colegas del "Research Laboratory for Archaeology and History of Art" de Oxford (6, 9, 10) establecieron los principios de la datación por TL de cerámicas arqueológicas, la técnica fue desarrollada en numerosas universidades: Berna (79), Birmingham (69), California (106), Kyoto (95), Oxford (5),

Pennsylvania (151) y Wisconsin (123), siempre con resultados pobres en cuanto a precisión se refiere, hasta que en 1966, S. J. FLEMING (59, 60) logró, con la puesta a punto del método de "inclusión", determinar edades absolutas con un error de 10%. Posteriormente se han desarrollado los métodos de "grano fino" (8, 204, 205), "sustracción" (61) y "predosis" (62), demostrando cada uno de ellos una mayor comprensión de la físico-química del fenómeno, con el sucesivo esclarecimiento de la interdependencia de los parámetros inherentes a la técnica y, por consiguiente, con una mejora progresiva de resultados.

Todos los métodos anteriormente citados están basados en la separación de las inclusiones cristalinas (portadoras de la TL) de la matriz arcillosa para, después de clasificarlas por tamaños, realizar en dichas inclusiones las correspondientes medidas de TL y evaluar separadamente la contribución a la dosis total de las radiaciones alfa o beta y gamma.

El método de sustracción combina "in tandem" los métodos de inclusión y grano fino, eliminando de la datación por TL los componentes ambientales. La diferencia entre las dosis calculadas por cada uno de los métodos citados da una dosis dependiente, únicamente, de la radiación alfa que es un valor intrínseco a la cerámica (61).

Las muestras de menos de quinientos años no tienen acumulada TL suficiente para permitir medidas de confianza sobre el fondo. Para solucionar este inconveniente S. J. FLEMING (62, 64) ha puesto a punto un método —denominado de "predosis"— basado en el incremento en la sensibilidad termoluminiscente inducido por la preaplicación de una dosis de radiación (predosis) seguida del calentamiento de la muestra.

Un inconveniente de la datación por TL de cerámicas es que se necesitan, al menos, 2 g de muestra para poder realizar las correcciones de los numerosos factores de interferencia inherentes a la técnica (125a). Actualmente, el error en la datación de cerámicas de edades comprendidas entre 100 y 20000 años, es del 5 % (64, 187).

2.2.4. Espectroscopia Mössbauer aplicada al estudio de la cerámica.

La espectroscopia Mössbauer está basada en el efecto físico homónimo —el efecto Mössbauer—, al que dedicaremos el capítulo siguiente, que consiste en la emisión de radiación gamma por un núcleo excitado (sin pérdida energética debida al retroceso del núcleo y sin ensanchamiento térmico) y su subsiguiente absorción resonante por la excitación del núcleo del mismo isótopo, presente en la muestra en estudio, dando lugar así a un espectro de absorción característico de la muestra.

La espectroscopia Mössbauer asociada al isótopo de hierro ⁵⁷Fe, reviste particular interés en el contexto arqueológico, pues puede aplicarse al estudio de todos aquellos materiales que contengan compuestos o minerales de hierro, situación frecuente en muchos objetos arqueológicos. La utilización de esta técnica está plenamente justificada en el caso de la cerámica pues, como citamos anteriormente, las arcillas empleadas en su fabricación contienen, aproximadamente, un 5-10 de hierro (100) en forma de iones paramagnéticos que sustituyen al Si o Al de los minerales arcillosos; o bien, como Fe magnético, en forma

de óxidos y/o hidróxidos dispersos habitualmente en la arcilla en pequeñas partículas cuyo tamaño es del orden de 100 Å (99). Como veremos con detalle en el capítulo III, estas dos formas de Fe dan espectros Mössbauer diferentes: los iones paramagnéticos dan un doblete y, en condiciones favorables de temperatura y tamaño de partículas, los óxidos dan un sextete. Los resultados obtenidos del estudio por espectroscopia Mössbauer de los diferentes estados del Fe en los minerales arcillosos se describirán también en el capítulo siguiente.

El método es esencialmente no destructivo, pues sólo son necesarios de 10 a 100 mg de polvo de cerámica para la realización de un espectro Mössbauer por transmisión y es posible efectuar un espectro por reflexión sin destruir el fragmento o pieza de cerámica.

Los resultados que acerca de la química-física del Fe suministra un espectro Mössbauer, proporcionan dos vías de información: por una parte, las arcillas de distintos lugares contienen diferentes minerales en proporciones asimismo diferentes, y, por otra, el ciclo térmico y el tratamiento oxidante o reductor que cada arcilla recibe durante la cocción varía de un horno a otro. Así pues, los parámetros Mössbauer de cerámicas pueden proporcionar información sobre el origen, la técnica de fabricación y también sobre la edad de las cerámicas, aspectos que se discuten a continuación.

2.2.4.1. Origen o procedencia de la cerámica.

N. H. GANGAS y col. (73) llevaron a cabo un estudio sobre catorce piezas de cerámica del periodo 800-500 a. de J.C., obtenidas en

la excavación de la necrópolis de Vitsa-Zagorion (NE Grecia) que fueron clasificadas en cuatro grupos de acuerdo con los criterios arqueológicos convencionales. La clasificación realizada por N. H. GANGAS y col., en base a los parámetros MÖssbauer, concordó estrechamente con los grupos establecidos por los arqueólogos.

Después de este trabajo exploratorio los autores citados emprendieron un estudio sistemático sobre cerámicas micénicas y minoicas y los resultados obtenidos demostraron que las diferencias en los parámetros espectrales de ambos grupos eran suficientes para caracterizar estos dos tipos de cerámica con un buen índice de fiabilidad (108, 109).

2.2.4.2. Técnicas de cocción.

Varios equipos de investigadores han encaminado sus trabajos al estudio de las técnicas de cocción de las arcillas utilizadas en la antigüedad para la fabricación de cerámicas. R. BOUCHEZ y col. (27), Ch. JANOT y P. DELCROIX (100) y N.A. EISSA y col. (55) han logrado distinguir, en base a la relación ferroso/férrico (determinada, a su vez, por espectroscopía MÖssbauer), la cerámica cocida en atmósfera oxidante de la cocida en atmósfera reductora. Asimismo, han relacionado los valores de los parámetros MÖssbauer de desdoblamiento cuadrupolar, desplazamiento isomérico y fracción de efecto relativo de Fe^{3+} con el ciclo térmico y con la temperatura alcanzada en la cocción (Figura 12 del capítulo siguiente) (27, 55, 110, 172, 185, 186). Por su parte, A. SIMOPOULOS y col. (172) relacionaron la anchura de línea de la componente magnética del espectro con la temperatura de cocción.

No obstante, a la vista de la diversidad y, en algunos casos, ambigüedad en los resultados obtenidos, parece cierta la necesidad de complementar la espectroscopía Mössbauer con otros métodos (análisis mineralógico, susceptibilidad magnética, etc.), a fin de poder obtener una información fidedigna acerca del proceso de cocción.

2.2.4.3. Datación.

Un trabajo reciente (74), presentado en el Congreso de aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer de 1976 por el grupo griego sobre cerámica de su propio país, ha demostrado la correlación existente entre la relación superparamagnética y la edad de la cerámica. Los trabajos del Prof. J. DANON (48,49) sobre cerámica del Amazonas llegaban a la misma conclusión.

Es un hecho conocido el superparamagnetismo que presentan las sustancias ferro- o antiferromagnéticas cuando el tamaño de grano es menor que unos pocos cientos de Å (76b). En la cerámica, con el paso del tiempo, los gránulos de óxido de Fe se difunden disminuyendo así su tamaño (74), por lo que disminuye también la componente magnética del espectro Mössbauer correspondiente. El examen del porcentaje de especies superparamagnéticas en los espectros de muestras de cerámica de periodos diferentes, mostró una relación sistemática con la edad de la cerámica (48, 49, 74).

Las consideraciones anteriores son indicios esperanzadores de la contribución de la espectroscopía Mössbauer al esclarecimiento de los problemas concernientes a la cerámica arqueológica.

2.2.5. Otros métodos.

No queremos dar por terminado este capítulo sin mencionar otros métodos físico-químicos que, aunque menos frecuentes que los descritos anteriormente, han sido también aplicados con éxito a la investigación de cerámicas arqueológicas.

Datación magnética.

La variación temporal en dirección e intensidad del campo magnético terrestre provee la base física de un método de datación de cerámicas denominado "datación magnética". En efecto, cuando una arcilla se calienta a 700°C, aproximadamente, sufre una imantación débil, en dirección paralela a la del campo magnético terrestre, que se mantiene estable después del subsiguiente enfriamiento. Esta propiedad se conoce con el nombre de magnetismo termorremanente y su adquisición en la arcilla está asociada al ferromagnetismo de minerales, tales como la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la magnetita (Fe_3O_4), que, como hemos citado, se encuentran dispersos en ella en forma de pequeños granos. Estos granos, de acuerdo con la teoría sobre magnetismo termorremanente (54, 129, 176), son capaces de orientarse con el campo magnético terrestre cuando aumenta suficientemente la agitación térmica y al enfriar quedan "bloqueados" en la posición adquirida.

Así, como la variación en el tiempo del campo magnético terrestre (dirección e intensidad) es una función conocida, la medida del magnetismo termorremanente proporciona la cronología, desde el último ca-

lentamiento, de la pieza en estudio (3, 64a, 125, 187a).

Ya en 1899 G. FOLGHERAITER (65) midió el magnetismo termorremanente de cerámicas arqueológicas; no obstante, como hay que efectuar estudios de direcciones de campos magnéticos, es necesario, obviamente, realizar estas medidas "in situ" y, por ello, la aplicación "princeps" de esta técnica es la datación de hornos (2, 4, 7, 93, 197).

Datación por "huellas de fisión".

En la pasada década se ha desarrollado un ingenioso método de datación basado en la identificación cuantitativa de las huellas de la fisión del ^{238}U en minerales cristalinos (150, 58, 18). El ^{238}U sufre una fisión espontánea que origina dos núcleos pesados, dotados de energías cinéticas altas, que irrumpen en la red cristalina grabando una "huella" que, después de revelada convenientemente, puede observarse al microscopio.

Las huellas son estables sólo hasta, aproximadamente, 500°C (187). La cocción de la cerámica borra, pues, las huellas de fisión existentes y, dado que se puede calcular la frecuencia de producción de fisiones del ^{238}U , el número de huellas por unidad de área será proporcional al tiempo transcurrido desde la formación del cristal o desde su último calentamiento.

Normalmente el contenido en ^{238}U de la cerámica es muy bajo (unas pocas partes por millón), no así el de algunas de sus habituales inclusiones minerales —circón, por ejemplo—. Basándose en esto, S. NISHIMURA (130) ha datado, con resultados aceptables, cerámicas japone

sas separando las inclusiones de circón e investigando en ellas las huellas de fisión existentes.

Microscopía electrónica.

U. HOFMANN (89) utilizó el microscopio electrónico para investigar la tecnología de la cerámica ática melanográfica (figuras negras sobre fondo rojo) y eritrográfica (figuras rojas y fondo negro) y de la "terra sigillata" romana (relieves con superficie compacta de color rojo brillante). La exploración con el microscopio electrónico de originales y réplicas de los dos tipos de cerámica, confirmó la hipótesis de que las piezas modeladas se recubrían con una fina capa de una arcilla illítica (sólo las áreas exigidas por la decoración en la ática, y la totalidad de la pieza en la "terra sigillata"). Después de la cocción las zonas recubiertas quedan lisas y compactas contrastando con el aspecto rugoso (mayor porosidad) de las no recubiertas. A este efecto se suma, en el caso de la cerámica ática, el color negro de las áreas correspondientes a la arcilla illítica debido a los FeO y Fe_3O_4 , obtenidos mediante una primera cocción reductora y persistentes después de una segunda cocción oxidante, que sólo es capaz de reoxidar a Fe_2O_3 los FeO y Fe_3O_4 de las áreas porosas no recubiertas que adquieren así color rojo. También G. LONGWORTH y M.S. TITE (116) han aplicado el microscopio electrónico al estudio de las cerámicas áticas negras y rojas para complementar los resultados que, acerca de la superficie de las mismas, obtuvieron mediante la espectroscopía Mössbauer de reflexión -rayos X y electrones de conversión- (ver capítulo siguiente).

Asimismo, I. L. FREEMAN y D. L. RAYMENT (68) usaron el microscopio electrónico para investigar la relación de la temperatura de cocción con el grado de transformación de las fases minerales en la matriz arcillosa y, de igual manera, M. S. TITE y Y. MANIATIS (191) determinaron la temperatura de cocción mediante la información obtenida con el microscopio electrónico sobre la morfología interna, estructura porosa y grado de vitrificación de cerámicas del Próximo y Medio Oriente y de cerámicas patrón (fabricadas con arcillas del mismo tipo).

Microsonda de haz electrónico.

En esta técnica se combinan las de la exploración con microscopio electrónico con la espectrometría de fluorescencia de rayos X. El haz primario de rayos X, usado en la fluorescencia de rayos X, se sustituye aquí por un finísimo haz de electrones que al incidir sobre la muestra produce, asimismo, rayos X fluorescentes cuya λ es característica de los elementos presentes en la muestra. El haz electrónico puede ser focalizado sobre un área pequeñísima de la muestra, aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de diámetro, y, variando la zona irradiada, es posible realizar un barrido sistemático de la superficie de la muestra que proporciona una distribución de los elementos presentes en la misma con una resolución de alrededor de $1 \mu\text{m}$ (187d). A.P. HORNBLLOWER (91) ha analizado así las inclusiones de la cerámica. Otra importante aplicación de la microscopía de haz electrónico es al estudio de pigmentos (187d).

Análisis térmicos.

Los análisis térmicos se refieren a la observación de alguno de los diferentes cambios físico-químicos asociados al calentamiento de un material. En el contexto que nos ocupa —el estudio de la cerámica— las técnicas térmicas suministran información de los minerales presentes en la muestra y, en las cerámicas arqueológicas, han sido usadas para obtener información de la temperatura de cocción (187d).

En el análisis térmico diferencial de la cerámica la aparición de picos endotérmicos y exotérmicos puede informar, aproximadamente, del máximo de temperatura a que ha sido sometida la cerámica en la cocción; por su parte, el análisis termogravimétrico indica si existen en la muestra minerales arcillosos hidratados. Ambos métodos son útiles sobre todo en el estudio de la cerámica cocida a baja temperatura (107, 187d).

J.P. ROBERT (157) y M.S. TITE (189, 190) han desarrollado un método de determinación de la temperatura de cocción de la cerámica denominado "expansión térmica", basado en el efecto genérico de la disminución de volumen que experimenta la arcilla al pasar a cerámica, producida por procesos de sinterizado tales como la vitrificación.

Cuando una muestra de cerámica se calienta uniformemente sufre una expansión térmica reversible, que es característica de su composición mineralógica, hasta temperaturas comparables a las de su cocción. A partir de entonces (temperatura = T_s), si se sigue calentando la cerámica, a la expansión térmica reversible se superpone una contracción irreversible que disminuye su tamaño. La gráfica obtenida por la representación de la variación de tamaño de una cerámica en función

de la temperatura se denomina curva de expansión.

Para estimar la temperatura de cocción original es necesario recocer la cerámica durante una hora a una temperatura (T_f') unos 50°C más alta que a la que fue observada la contracción (T_s); a continuación, se enfría y se vuelve a realizar una nueva curva de expansión térmica, que proporciona una nueva T_s' . La temperatura de cocción original, T_f , se calcula con un error de $\pm 30^{\circ}\text{C}$ (189) de la ecuación:

$$T_f - T_s = T_f' - T_s' \quad [2.10]$$

Como la contracción irreversible de la cerámica está asociada al fenómeno de la vitrificación, este método es sólo apropiado para el estudio de cerámica cocida a temperatura alta, en contraste con los dos métodos térmicos precedentes más adecuados para bajas temperaturas de cocción.

Por último, citaremos que se han realizado estudios del color de las cerámicas para obtener información acerca de las condiciones de cocción utilizadas en la Antigüedad. El color de la cerámica es una propiedad que está influida por un gran número de factores: naturaleza de la arcilla usada, contenido en óxidos de hierro, cantidad de materia orgánica en la arcilla y condiciones de la cocción, tales como atmósfera del horno y duración y temperatura del proceso (71, 124c). F. R. MATSON (122) recoció arcillas del Tigris en varias atmósferas y temperaturas. Los cambios de color producidos le sirvieron de indicador para estimar las condiciones de cocción de los productos cerámicos de la antigua Mesopotamia.

III. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

III. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

3.1. INTRODUCCION AL EFECTO MÖSSBAUER

El descubrimiento de la fluorescencia resonante nuclear sin pérdida energética por retroceso, realizado por el joven físico alemán RUDOLF L. MÖSSBAUER en 1958 (127), abrió un importante campo a la investigación físico-química que, a nivel práctico, se ha traducido en el nacimiento de una técnica espectroscópica de amplia aplicación a los más diversos problemas de las físicas general, nuclear y de estado sólido, así como a la química, geología y biología.

Ya en 1929 Kuhn (94) había sugerido que la fluorescencia resonante óptica, observada con fuentes de luz y átomos que sufren transiciones desde sus estados excitados al fundamental, podría obtenerse en los procesos nucleares; esto es, que la absorción resonante podría ser producida con fuentes radiactivas en las que las transiciones energéticas tuvieran lugar entre los niveles nucleares de dos átomos de la misma especie. Sin embargo, este efecto tardó casi treinta años en ser observado experimentalmente. Las causas de tan largo retraso nos son ahora bien conocidas: existen factores que producen el ensanchamiento y/o desplazamiento de las bandas de emisión y absorción, reduciendo el solapamiento entre las mismas necesario para la resonancia y haciendo, por ello, indetectable el fenómeno.

A continuación, describiremos brevemente las dos principales causas que pueden anular la resonancia.

3.1.1. Retroceso del átomo libre.

Cuando un núcleo excitado sufre una transición gamma, de energía E_γ , a su estado fundamental, el núcleo, para conservar el momento de energía ($P_{\text{átomo}} = -P_{\text{fotón}}$; P = cantidad de movimiento), sufre un retroceso cuya energía es de $E_R = E_\gamma^2 / 2Mc^2$ (M es la masa del núcleo que retrocede y c la velocidad de la luz)*. La energía liberada en cada transición nuclear, E_T , se divide entonces, de acuerdo con la ley de conservación del momento de energía, entre el núcleo y el cuanto emitido: $E_T = E_\gamma + E_R$, o $E_\gamma = E_T - E_R$.

En el proceso inverso, cuando un núcleo libre es excitado, el fotón incidente deberá tener una energía $E_\gamma' = E_T + E_R$ para compensar el efecto de retroceso de la absorción y las bandas de emisión y absorción estarán separadas por $2E_R$.

En la espectroscopía infrarroja E_R es del orden de 10^{-12} eV, valor totalmente despreciable en comparación a la anchura natural de las líneas de emisión y absorción ($\Gamma \approx 10^{-6}$ eV)**; en cambio, para

$$\left. \begin{array}{l} * P_a = -P_\gamma \\ P_a = Mv ; P_\gamma = mc = \frac{E_\gamma}{c} \end{array} \right\} E_R = 1/2 Mv^2 = \frac{P_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad [3.1]$$

** Un estado fundamental de un nivel nuclear tiene un tiempo de vida media infinito y, por ello, según el principio de incertidumbre de Heisenberg ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$) la incertidumbre en su energía es cero. Luego la energía de un estado fundamental tiene un valor único. No ocurre lo mismo con los estados excitados que tienen una cierta vida media, τ , lo que hace que la energía de dichos estados no posea un único valor, sino que esté ensanchada. Su anchura a media altura se denomina "anchura natural de banda", Γ , y viene dada por $\Gamma \cdot \tau = \hbar$.

transiciones gamma de baja energía la E_R perdida (que depende de E_γ^2) es de $10^{-2} - 10^2$ eV y como la anchura natural de resonancia es del orden de 10^{-8} eV (suele estar comprendida entre 10^{-10} y 10^{-4} eV) el efecto de retroceso del núcleo, al apropiarse de una parte considerable de la E_γ , destruye la condición de solapamiento de bandas necesaria para la resonancia (14a).

3.1.2. Agitación térmica; ensanchamiento Döppler.

El efecto Döppler es el fenómeno que designa la alteración sufrida en las ondas sonoras o en las frecuencias electromagnéticas por el movimiento del emisor. Así, la energía, E_γ , de un fotón emitido por un núcleo en reposo resultará incrementada o disminuida por el movimiento del núcleo emisor respecto al detector (14).

Como quiera que, tanto en gases como en sólidos, los núcleos no están en reposo en el seno de las moléculas sino que se mueven (agitación térmica) con una velocidad media dependiente de la temperatura, variará la energía del rayo gamma emitido por uno de dichos núcleos en movimiento. La variación de energía para un núcleo que se mueve con velocidad v , vendrá dada por $\Delta E = \frac{v}{c} E_\gamma$ o por $\Delta E = \frac{v}{c} E_\gamma \cos\alpha$ si la dirección del movimiento del núcleo forma un ángulo, α , respecto a la de la fuente-detector. La velocidad, v , a lo largo de la dirección de emisión varía de $+v_0$ a $-v_0$ y la anchura de línea (observada para un gran número de átomos emisores) sufre un ensanchamiento, \bar{D} , dado por $\bar{D} = 2 \frac{v_0}{c} E_\gamma$, denominado "ensanchamiento Döppler". El ensanchamiento Döppler es, a temperatura ambiente, del orden de 10^{-1} eV e interfiere

también la absorción resonante (51).

3.1.3. Transferencia energética a la red cristalina: condiciones para la observación del efecto Mössbauer.

La explicación básica del efecto Mössbauer es que en un sólido el núcleo emisor o absorbente no está libre, como se ha supuesto en el apartado precedente, sino ligado por fuerzas de cohesión a los átomos vecinos y, por ello, el momento de retroceso nuclear es asumido por la totalidad del cristal. Considerando que la energía perdida por retroceso decrece cuando aumenta la masa de la unidad que retrocede, si la masa real del cristal es muy grande comparada con la masa individual del núcleo que sufre la transición gamma (un minúsculo cristal contiene, al menos, 10^{15} átomos), la energía asociada al movimiento de traslación del centro de masa es despreciable.

No obstante, en esta situación una nueva circunstancia interfiere, asimismo, la absorción resonante: los átomos no están rígidamente enlazados en el sólido sino que, normalmente, pueden vibrar, por ello, el retroceso puede cambiar la energía interna de la red por la producción de vibraciones (fonones).

Como hemos citado anteriormente, fue Mössbauer quien descubrió que, bajo determinadas condiciones, el núcleo en la red puede experimentar transiciones energéticas sin crear ni aniquilar fonones produciendo una emisión de rayos gamma que, al no sufrir pérdidas de energía, conserva, al menos, la anchura de banda natural de la transición.

Mössbauer buscó un tratamiento teórico para sus observaciones que fue seguido de los trabajos de otros autores —(42, 173), por ejemplo— basados todos ellos en el supuesto de considerar la red como un sistema cuantizado, razón por la que no puede absorber energía de forma arbitraria.

Así, las vibraciones de la red se suponen originadas por una serie de osciladores armónicos con energías cuantizadas y, por tanto, con un espectro de frecuencias fonónicas para cuya descripción se puede usar la aproximación de sólido cristalino propuesta por Debye (52).

El modelo de Debye permite calcular la probabilidad de emisión —factor f o fracción Mössbauer— de fotones gamma sin retroceso:

$$f = \exp. \left[- \frac{6 E_R T}{k \theta_D^2} \right] \quad [3.2]$$

($\theta_D = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k}$; k = constante de Boltzman), que depende, obviamente, de la naturaleza del cristal (θ_D = temperatura de Debye del cristal), de la temperatura de trabajo (T) y de la energía del rayo gamma en cuestión ($E_R = \frac{E\gamma^2}{2Mc^2}$).

Finalmente, es preciso mencionar otro efecto que produce desplazamientos en los niveles nucleares y, por consiguiente, alteraciones en la energía de la transición gamma. Se trata de un fenómeno originado por el movimiento de los átomos en la red, que se denomina "efecto Döppler de segundo orden".

Este efecto constituye una demostración del famoso fenómeno relativista conocido como "paradoja de los relojes", según la cual un

reloj en movimiento marcha más despacio (respecto a un observador externo) que uno estático. El reloj en este caso es el núcleo emisor que vibra a una frecuencia determinada (dependiente de la temperatura), por cuanto un fotón sin retroceso emitido por una fuente caliente tendrá una energía menor que el emitido por la misma fuente fría.

Si la velocidad del átomo emisor en la red es v , la ecuación relativista del efecto Döppler de segundo orden puede formularse:

$$E = E_{\gamma} \left(1 - \frac{v}{c}\right) \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad [3.3]$$

siendo E_{γ} la energía de la transición y E la energía observada. Como la frecuencia de vibración es elevada la velocidad se promedia a cero durante la vida media de la transición y el término en v se anula. No ocurre lo mismo con el término cuadrático que sólo depende del valor absoluto de la velocidad y que da lugar a un desplazamiento de la banda de emisión o absorción.

La magnitud del desplazamiento Döppler de segundo orden es muy pequeña pero es observable en espectroscopía Mössbauer y, aunque en la práctica no se considere, debe tenerse en cuenta en medidas precisas de desplazamientos energéticos.

En resumen, cuando tiene lugar una transición gamma podemos esquematizar tres situaciones posibles:

- a) que el átomo se encuentre en estado libre o débilmente ligado, en cuyo caso la energía de retroceso es muy alta y, como hemos visto, no hay posibilidad de efecto Mössbauer;

- b) que no se produzca el retroceso individual del átomo al encontrarse éste firmemente enlazado (sólidos), pero se originen fonones, con lo que la energía de la transición se repartirá entre éstos y el fotón gamma y tampoco se observará efecto Mössbauer;
- c) que, debido a la cuantización de la energía fonónica, se emita una cierta fracción de fotones gamma con toda la energía de la transición (efecto Mössbauer).

Tal fracción o probabilidad será tanto mayor cuanto menor sea la energía de retroceso en relación a la energía mínima que es capaz de aceptar el cristal ($E_R < k\theta_D$) y está altamente influida por la temperatura de forma que, para minimizar la energía térmica de la red, la temperatura del experimento deberá ser cercana a la de Debye.

En líneas generales, se pueden considerar como condiciones muy favorables para la producción de efecto Mössbauer las siguientes:

- Átomos en estado sólido o en líquidos viscosos.
- $E_\gamma < 130 \text{ KeV}$ ($E_R < k\theta_D$).
(y, además, en la práctica para $E_\gamma > 30 \text{ KeV}$ hay que trabajar a temperaturas de unos pocos grados Kelvin (N_2 , H_2 o He líquidos) para detectar el fenómeno).
- Masa nuclear alrededor de 50.
(la probabilidad de interacción por efecto fotoeléctrico aumenta con la masa nuclear y en los núcleos ligeros la E_R es muy alta).
- Temperatura de Debye mayor de 200 K.

El efecto MÖssbauer ha sido detectado en 104 transiciones nucleares que corresponden a 83 isótopos de 44 elementos químicos (178), aunque a temperatura ambiente se puede trabajar prácticamente sólo con el ^{57}Fe y el ^{119}Sn .

Las condiciones anteriores están interrelacionadas de tal forma que puede ocurrir que se produzca efecto MÖssbauer si una de ellas es altamente favorable, aunque las restantes no sean las idóneas. En realidad, dada la variedad de circunstancias posibles, es difícil establecer generalizaciones y sería necesario discutir individualmente la combinación de condiciones que reúnen los 83 isótopos en los que se ha observado el efecto MÖssbauer.

En el caso de la transición gamma de 14,4 keV del ^{57}Fe la producción de efecto MÖssbauer es altamente favorable (en algunos materiales f puede llegar al 77 % a temperatura ambiente), circunstancia muy afortunada, más aun si se tiene en cuenta la considerable importancia tecnológica del hierro.

3.1.4. Efecto MÖssbauer en el ^{57}Fe .

Hemos enumerado en el apartado anterior las condiciones necesarias para la observación de efecto MÖssbauer. Aparte de ellas, es también deseable que el núclido que hace de absorbente tenga una abundancia isotópica natural adecuada para producir una significativa absorción resonante, pues aunque se pueden utilizar compuestos enriquecidos en el isótopo en cuestión, los procedimientos de obtención de los mis-

mos son, por lo general, costosos. Asimismo, hay una condición relativa a la sensibilidad del método: cuanto más pequeño sea el valor de la anchura de línea del espectro, comparado a la magnitud de los parámetros espectrales, tanto más sensiblemente reflejarán las medidas la variación del entorno químico del núcleo. Por último, por razones económicas, es conveniente que el periodo de semidesintegración ($T_{1/2}$) del precursor del isótopo Mössbauer sea largo.

El ^{57}Fe cumple, como veremos a continuación, todas las condiciones citadas, de forma que, en la actualidad, el Fe va asociado a la mayor parte de los trabajos de espectroscopía Mössbauer.

En la espectroscopía Mössbauer de compuestos de Fe, la fuente está constituida por ^{57}Co embebido en una matriz, generalmente de otro metal.

El ^{57}Co se desintegra, con un $T_{1/2} = 270,5$ d, en un 99,8% por captura K originando Fe metastable con energía de 136,3 KeV, que en un 11,4% decae al estado fundamental con emisión de radiación gamma de 136,3 KeV. Un 84,8% pasa al primer nivel de excitación ($I_e = 3/2$) del ^{57}Fe , de energía igual a 14,4 KeV, y sólo el 7,8% de estos núcleos pasan a su estado fundamental emitiendo radiación gamma de 14,4 KeV, pues el resto decae por conversión interna (201). La transición gamma de 14,4 KeV es la utilizada comúnmente para la resonancia Mössbauer.

El esquema de desintegración descrito se representa en la Figura 3, junto con una tabla de las diferentes radiaciones emitidas, de las que es preciso separar la de 14,4 KeV para poder realizar la espectroscopía Mössbauer.

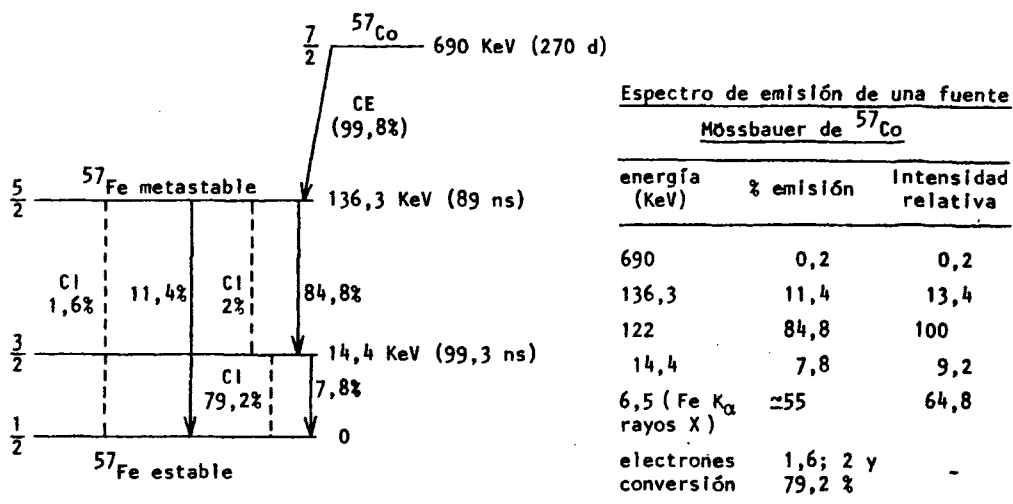


Figura 3.- Esquema de desintegración del ^{57}Co a ^{57}Fe estable

La fracción Mössbauer de fotones gamma de 14,4 KeV, calculados de la ecuación [3.2] eligiendo un valor para la temperatura de Debye de $\theta_D = 420$ K, es, a temperatura ambiente, en el Fe natural: $f = 0,77$ (1a), suficiente para permitir la realización de experimentos Mössbauer a la temperatura ambiente.

Asimismo, la anchura de banda espectral ($9,2 \times 10^{-9}$ eV), que es el doble de la anchura natural de la banda de emisión al incluir la de emisor y absorbente, es mucho menor que los desplazamientos en las posiciones de las líneas observados en los espectros de los diferentes

compuestos de hierro (14c).

Finalmente, la abundancia isotópica natural del ^{57}Fe , 2,245 % (1a), permite obtener la absorción resonante a temperatura ambiente, aun que para el estudio de compuestos con bajo % de Fe es muy conveniente utilizar como productos de partida compuestos enriquecidos en ^{57}Fe .

3.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER: TEORIA Y PARAMETROS.

Lo más destacable de la emisión Mössbauer es la producción de radiación electromagnética monocromática con un espectro energético de finido muy estrechamente, de forma que su anchura natural de banda ($\Gamma = 4,6 \times 10^{-9}$ eV para la transición de 14,4 KeV del ^{57}Fe) permite medir diferencias energéticas muy pequeñas.

Hemos visto en el apartado 3.1.3. que en determinadas condiciones se puede producir efecto Mössbauer. Consideremos, pues, una fuente que proporcione una sustancial fracción de fotones gamma sin retroceso y un absorbente exactamente igual y con idéntico entorno químico que la fuente emisora; al interponer el absorbente en la dirección del haz de radiación, la transmisión disminuirá drásticamente como consecuencia de la absorción resonante. Supongamos ahora que el entorno del absorbente varía; ocurrirá entonces que se alterarán las posiciones de los niveles nucleares por interacciones eléctricas (monopolo y cuadrupolo) y magnéticas (efecto Zeeman) y no tendrá lugar el solapamiento de bandas emisor—absorbente. Si en estas condiciones la fuente se mueve respecto al absorbente se producirá, por efecto Döppler, una variación

en la energía de la radiación gamma emitida que podría, en determinado rango de velocidades, restablecer la resonancia. Usualmente, los cambios de energía necesarios son muy pequeños en comparación con la E_γ y la velocidad requerida es de unos pocos cm.s^{-1} ($\approx 20 \text{ mm.s}^{-1}$ para el ^{57}Fe , a cuya anchura de banda del espectro de absorción corresponde una velocidad de $\approx 0,2 \text{ mm.s}^{-1}$).

Los componentes necesarios para la realización de un espectro Mössbauer son simples: una fuente emisora de la radiación gamma apropiada, un absorbente (muestra problema) que contenga el mismo isótopo en estado fundamental que el que la fuente produce en estado excitado, un detector de radiación y un sistema para imprimir un movimiento relativo entre fuente y absorbente. El espectro Mössbauer consistirá entonces en un registro de las diferentes velocidades a las que tiene lugar la absorción resonante, que proporcionará información del entorno atómico (enlaces químicos y distribución geométrica de los mismos) en la muestra problema.

Es común en la espectroscopía Mössbauer expresar las unidades de energía en mm.s^{-1} de velocidad Doppler. Obviamente, el valor de energía de esta unidad depende del de la E_γ de la transición que se esté considerando.

3.2.1. Generalidades sobre las estructuras nucleares hiperfinas.

El efecto Mössbauer puede aplicarse a la medida de las interacciones hiperfinas del núcleo como se bosqueja, a continuación, en el

siguiente tratamiento teórico (1, 47)

- a) El núcleo tiene unas dimensiones finitas y cuando se introduce en el campo eléctrico de los electrones atómicos queda sometido a un potencial electrostático no homogéneo. Los desplazamientos resultantes en los valores energéticos del sistema núcleo—electrones son valores muy pequeños, del orden de $(\frac{R}{r})^2$, donde R es el radio nuclear y r el de la órbita electrónica.
- b) La distribución de la carga nuclear no es, en rigor, esférica, situación que se describe atribuyendo al núcleo momentos multipolares eléctricos de orden n. La conservación de la paridad requiere que n sea par, y como la interacción de dichos momentos con los electrones decrece con $(\frac{R}{r})^n$, en la práctica, sólo el momento correspondiente a $n = 2$ —momento cuadrupolar del núcleo— ejerce una influencia apreciable sobre la estructura de los niveles energéticos nucleares.
- c) El núcleo posee propiedades magnéticas descritas por un momento magnético nuclear, \vec{J} . En este caso los efectos debidos a momentos multipolares de orden superior (n es aquí impar) son casi siempre despreciables y el momento dipolar (n = 1) es el necesario para describir los desdoblamientos en los niveles nucleares originados por la interacción entre el momento magnético nuclear con el campo magnético externo, \vec{H} , ya sea aplicado o impuesto por los electrones atómicos.

Tales son, en esencia, las principales interacciones del núcleo con su entorno en las que está basada la espectroscopia Mössbauer y cuya medida cuantitativa viene dada por parámetros espectrales —pa

parámetros MÖssbauer— cuyos valores son de especial importancia para la interpretación de los espectros MÖssbauer.

A continuación se describen brevemente las interacciones nucleares eléctricas y magnéticas y los principales parámetros MÖssbauer correspondientes a las mismas.

3.2.2. Interacciones eléctricas.

3.2.2.1. Efecto monopolo: desplazamiento isomérico.

La cantidad de carga "vista" por el núcleo (efecto monopolo) depende de la densidad electrónica de la corteza. La interacción electrostática entre la distribución de carga del núcleo y de los electrones atómicos produce un ligero desplazamiento de los niveles nucleares en un compuesto en relación a los del átomo libre. Este desplazamiento es, en general, diferente en fuente y absorbente (Figura 4), pues suelen encontrarse en entornos físico-químicos distintos.

Si se considera al núcleo como una esfera de radio R cargada uniformemente, y a la densidad de carga electrónica s , $[\psi(0)_s]^2$, distribuida también uniformemente sobre el núcleo, la diferencia energética entre la interacción electrostática de un núcleo puntual con $[\psi(0)_s]$ y la interacción de un núcleo de radio R con $[\psi(0)_s]^2$ viene dada por

$$\delta E = K [\psi(0)_s]^2 R^2 \quad (K = \text{cte. nuclear}) \quad [3.4]$$

R es, en general, diferente para los estados fundamental y excitado, y

$$\delta E_e - \delta E_f = K [\psi(0)_s]^2 (R_e^2 - R_f^2) \quad [3.5]$$

donde los subíndices "e" y "f" se refieren a los estados excitado y fundamental, respectivamente.

Los valores de R son constantes nucleares, no así $[\psi(0)_s]^2$ que varía de unos compuestos a otros; en consecuencia, la diferencia energética especificada por [3.5] puede observarse en los experimentos Mössbauer comparando la transición nuclear en una fuente $-(E_\gamma)_{fu}$ con la del absorbente cuestionado $-(E_\gamma)_{ab}$. El parámetro espectral derivado de la interacción descrita se denomina "desplazamiento isomérico" (IS) y es la velocidad Döpler (Figura 4) a la que se observa la absorción resonante, que corresponde a la diferencia energética dada por la diferencia de las ecuaciones [3.5] para fuente y absorbente:

$$IS = K (R_e^2 - R_f^2) \left\{ [\psi(0)_s]_{ab}^2 - [\psi(0)_s]_{fu}^2 \right\} \quad [3.6]$$

Como la diferencia entre R_e y R_f es muy pequeña y, usualmente, la fuente está constituida por un material estándar la ecuación [3.6] puede escribirse de la siguiente forma:

$$IS = 2KR^2 \frac{\delta R}{R} \left\{ [\psi(0)_s]_{ab}^2 - C \right\} \quad [3.7]$$

donde $\delta R = R_e - R_f$, y C es una constante característica de la fuente Mössbauer usada.

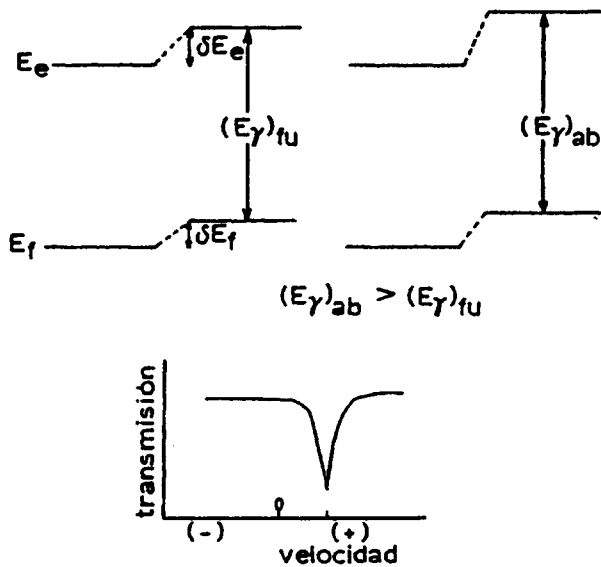


Figura 4.- Desplazamiento isomérico de los niveles nucleares de fuente y absorbente y espectro Mössbauer resultante.

Cuando δR es positivo (por ejemplo, para el ^{119}Sn) un incremento en la densidad de carga electrónica sobre el núcleo absorbente desplaza el IS hacia la zona de velocidades Döppler positivas (energías más altas); mientras que si δR es negativo (^{57}Fe), un incremento en la densidad electrónica produce un desplazamiento del IS hacia la zona de velocidades negativas.

Experimentalmente el IS no se mide en velocidades Döppler absolutas, sino en relación a un cero arbitrario correspondiente al IS de un compuesto dado. Por ejemplo, en el ^{57}Fe se suele tomar como cero la velocidad Döppler correspondiente al centro de gravedad del espectro de Fe metálico. Una oxidación de Fe a Fe^{2+} supone la pérdida de dos electrones s; la densidad de carga electrónica s disminuye y la absorción se desplaza a energías más altas —esto es, a velocidades positivas—. Sin embargo, el paso de Fe^{2+} a Fe^{3+} implica la pérdida de un electrón d; el apantallamiento electrónico se reduce y la densidad s sobre el núcleo aumenta, en consecuencia, la banda de absorción se desplaza hacia la zona de velocidades negativas.

En realidad, el valor experimental del IS depende también del efecto Döppler de segundo orden (apartado 3.1.3.); pero, exceptuando los casos en que se requiera una gran precisión en la medida, como su valor es pequeño y prácticamente constante queda compensado al medir relativamente el IS.

3.2.2.2. Efecto cuadrupolar: desdoblamiento cuadrupolar.

La distribución de carga en los núcleos con espín, I, mayor de 1/2 no es esférica. La magnitud de la deformación en la distribución de carga se describe por una serie de multipolos, de los cuales el más importante a los efectos presentes es, como hemos citado (apartado 3.2.1.), el momento cuadrupolar, Q. Su signo depende de la orientación que adopta el conjunto de las cargas nucleares distribuidas en forma de elipsoide de revolución, ora alargado sobre su eje de espín —prolato— en

cuyo caso Q es positivo, ora comprimido por los polos en forma de lenteja --oblato-- con Q negativo.

Por otra parte, en un átomo ligado químicamente la distribución de la carga electrónica no suele tener tampoco simetría esférica, y da lugar a un gradiente de campo eléctrico (EFG) sobre el núcleo definido por el tensor:

$$\text{EFG} = \nabla E = - \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \quad [3.8]$$

donde $V_{ij} = \frac{\delta^2 V}{\delta i \delta j}$ y V es el potencial electrostático.

Como es sabido, un tensor puede ser reducido a su forma diagonal eligiendo las coordenadas apropiadas; así, el EFG quedaría especificado por tres componentes: V_{XX} , V_{YY} y V_{ZZ} , relacionados por la ecuación de Laplace: $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$, por lo que sólo se necesitan dos parámetros para definir completamente el EFG y suelen elegirse el V_{ZZ} y un parámetro η , dado por

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad [3.9]$$

y denominado parámetro de asimetría, pues mide la desviación de la simetría axial. Como, convencionalmente, se asignan los ejes X , Y y Z de modo que $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$, resulta $0 \leq \eta \leq 1$. El valor máximo del EFG es, pues, V_{ZZ} , cantidad que se expresa también como eq.

Como, por su parte, la orientación del eje nuclear con respecto al eje principal, Z, está cuantizada, la interacción energética entre Q y eq es diferente para cada posible orientación del núcleo.

Así, el Hamiltoniano que describe la interacción entre Q y EFG viene dado por

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (v_{ZZ} \hat{I}_Z^2 + v_{XX} \hat{I}_X^2 + v_{YY} \hat{I}_Y^2) \quad [3.10]$$

donde I = espín nuclear y $\hat{I}_Z, \hat{I}_X, \hat{I}_Y$ son los operadores del espín.

Introduciendo los símbolos eq y η , el Hamiltoniano queda así:

$$\mathcal{H} = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_Z^2 - I(I+1) - \eta(\hat{I}_X^2 - \hat{I}_Y^2)] \quad [3.11]$$

En el caso más simple, cuando el EFG tiene simetría axial ($v_{XX} = v_{YY}$ y $\eta = 0$), los estados propios de \mathcal{H} son los estados $I_Z = m$ (m = número cuántico magnético) y la energía de los niveles viene dada por

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3I_Z^2 - I(I+1)] \quad [3.12]$$

(los estados $\pm m$ están degenerados)

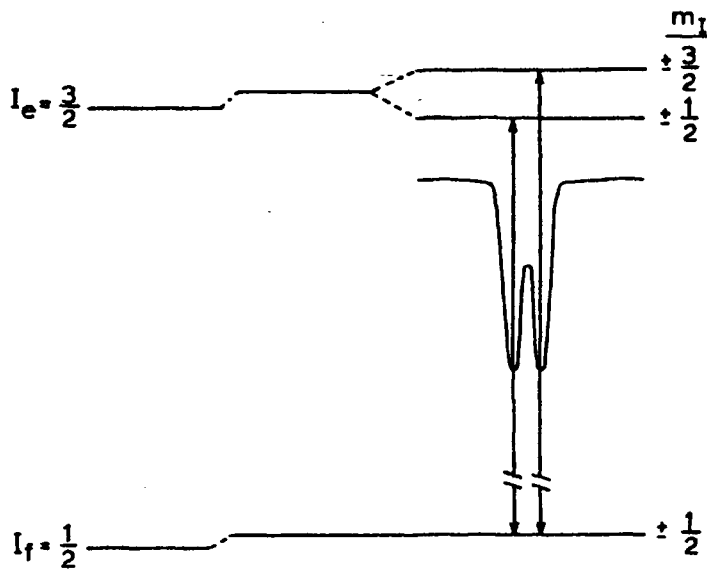


Figura 5.- Desdoblamiento cuadrupolar en el ^{57}Fe y espectro Mössbauer resultante.

Por ejemplo, para ^{57}Fe el $I_e = 3/2$ y el $I_f = 1/2$ por lo que el I_e ($I > 1/2$) se desdobla en dos subestados ($m_I = \pm 3/2, \pm 1/2$ de energía $+(e^2qQ/4)$ el $I_z = \pm 3/2$, y $-(e^2qQ/4)$ el $I_z = \pm 1/2$ (ecuación [3.12]); son posibles, por tanto, dos transiciones nucleares (que cumplen la regla de selección $\Delta m = 0; \pm 1$) correspondientes al paso de los dos subniveles al nivel fundamental. El resultado experimental (Figura 5) es un espectro Mössbauer con dos líneas de igual intensidad, cuya separación energética ($e^2qQ/2$) se denomina "desdoblamiento cuadrupolar", QS, y se mide en unidades de velocidad Döppler. El centr

de este doblete corresponde a la energía de la transición gamma sin interacción cuadrupolar por lo que su medida determina el IS.

La magnitud de QS depende, naturalmente, del valor del momento cuadrupolar (Q) del núcleo considerado y del valor del EFG (eq), que depende, a su vez, de las cargas exteriores al átomo, de los electrones de valencia del átomo y del efecto de polarización originado sobre éstos por las cargas externas. En general, el término de valencia es el que más contribuye al EFG (1, 76a).

3.2.3. Interacciones magnéticas: efecto Zeeman, influencia de la temperatura y del tamaño de partícula.

El desdoblamiento de las líneas espectrales de un átomo, cuando éste se coloca en un campo magnético, fue observado por Zeeman en 1896 y el efecto lleva su nombre. En el núcleo el campo magnético, ya aplicado externamente o impuesto por sus propios electrones, interacciona con el momento magnético nuclear produciendo un desplazamiento en sus niveles.

Los núcleos con $\vec{I} \neq 0$ dan lugar a un momento magnético, \vec{J} , dado por la ecuación

$$\vec{J} = g_N \beta_N \vec{I} \quad [3.13]$$

donde g_N es la relación giroscópica o factor nuclear de Landé y β_N el magnetón de Bohr*.

* $\beta_N = \frac{e\hbar}{2Mc}$ (e y M = carga y masa del protón, respectivamente)

El Hamiltoniano que describe la interacción del momento magnético dipolar del núcleo con el campo magnético, \vec{H} , cuya dirección define el eje principal Z, es

$$\mathcal{H} = -\vec{J} \cdot \vec{H} = g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad [3.14]$$

que puede evaluarse fácilmente por medio del operador de espín \hat{I}_Z , obteniendo una serie de valores propios de energía dados por:

$$E_m = -g_N \beta_N H m_I \quad [3.15]$$

donde m_I (componente Z de I) es el número cuántico magnético ($m_I = I, I-1, \dots, -I$). El campo magnético desdobra, pues, un nivel nuclear de espín I en $(2I + 1)$ subestados equiespaciados, no degenerados.

De la misma forma que sucede en el desdoblamiento cuadrupolar, pueden ocurrir transiciones Mössbauer entre los diferentes subniveles excitados y fundamentales, siempre y cuando no cambie el m o $\Delta m = \pm 1$ (reglas de selección); por tanto, la interacción magnética producirá multipletes en el espectro Mössbauer correspondiente.

Por ejemplo, en el ^{57}Fe el estado excitado, $I_e = 3/2$, se desdobra en cuatro niveles equidistantes, y el fundamental, $I_f = 1/2$, en dos (Figura 6). Como g_N tiene diferente signo en el estado excitado y en el fundamental, el subnivel excitado más energético es el de $m_{I_e} = -3/2$, mientras que en el fundamental lo es el de $m_{I_f} = +1/2$.

Como quiera que las reglas de selección permiten seis transiciones nucleares, el espectro Mössbauer presentará seis bandas de absorción que, en ausencia de otras interacciones, serían simétricas (Fi

gura 6) y el IS coincidirá con el centro de gravedad del espectro. Las anchuras de las bandas de absorción son muy parecidas, no así sus intensidades, que dependen del ángulo formado por la dirección del campo magnético y la de propagación de la radiación (probabilidad) (14b), por lo que la relación de áreas es $3:X:1:1:X:3$, donde X oscila de 0 a 4. En una muestra desordenada en la que sean posibles todas las orientaciones la relación promedio es: $3:2:1:1:2:3$.

Cuando el desdoblamiento cuadrupolar y el magnético ocurren simultáneamente la interpretación del espectro Mössbauer puede ser bastante complicada. En el ^{57}Fe la magnitud del desdoblamiento magnético es mayor que la del cuadrupolar y la combinación de ambas interacciones origina también un sextete que ya no es simétrico.

La estructura hiperfina magnética del espectro Mössbauer depende esencialmente del carácter del magnetismo electrónico de la muestra: para-, ferro-, ferri- o antiferromagnético.

Las muestras paramagnéticas no experimentan desdoblamiento magnético pues, debido a la corta vida media de los estados electrónicos de espín, el valor del campo magnético interno "visto" por el núcleo promedia a cero en el tiempo de la precesión de Larmor del núcleo (47 a, 76).

En los materiales ferro-, ferri- y antiferromagnéticos el acoplamiento entre los espines electrónicos es mucho más fuerte que el acoplamiento Zeeman nuclear. Como consecuencia la vida media de los estados electrónicos de espín es entonces mucho mayor, por lo que el espín nuclear interacciona con el valor del campo magnético interno propio de cada uno de dichos estados, produciéndose el desdoblamiento magnético

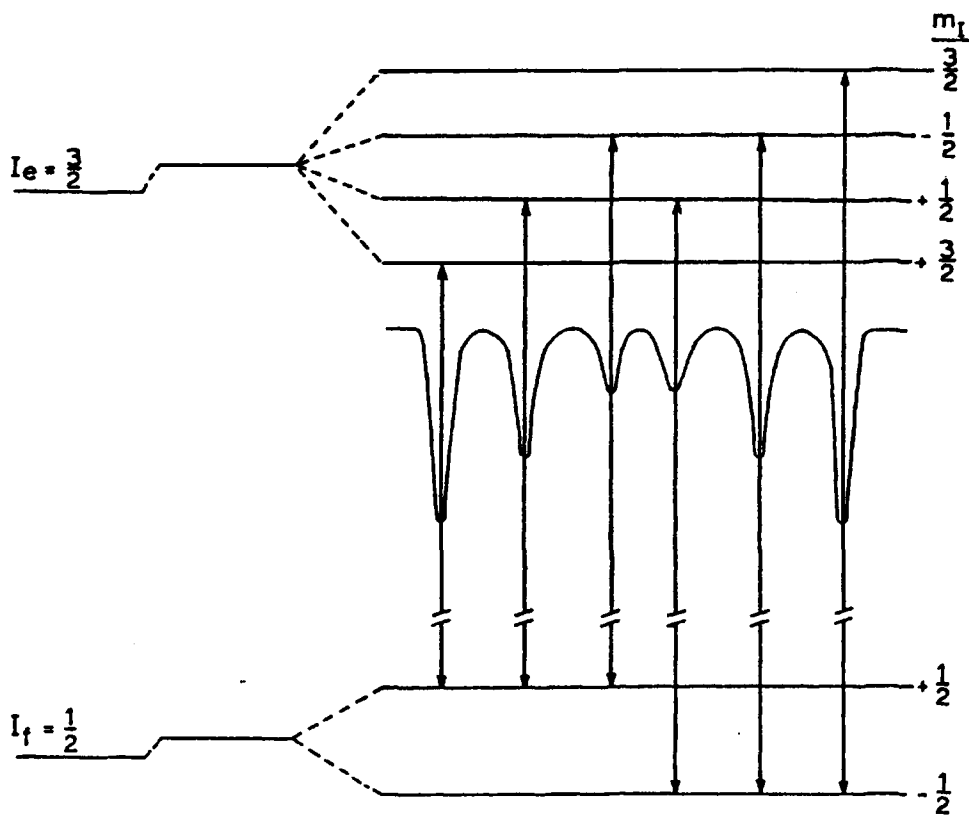


Figura 6.- Desdoblamiento magnético en el ^{57}Fe y espectro Mössbauer resultante

co y, consecuentemente, un espectro Mössbauer con estructura hiperfina magnética.

Es ampliamente conocida (158,194) la influencia de la temperatura en el carácter magnético de la muestra, de forma que en los materiales ferro-, antiferro- y ferrimagnéticos por encima de una temperatura crítica de transición — punto de Curie o de Néel—, diferente para cada sustancia, la agitación térmica es suficiente para desorganizar la alineación espontánea de los dipolos en el interior de los dominios de Weiss e impedir todo efecto de imantación espontánea, con lo que la sustancia se hace paramagnética.

Un segundo factor de influencia en el carácter magnético es el tamaño de partícula. Como la energía térmica afecta en mayor medida a las partículas pequeñas, existe un tamaño crítico (generalmente del orden de 100 Å) por debajo del cual la temperatura de transición es menor que la de la misma sustancia con mayor tamaño de grano. Este fenómeno se conoce con el nombre de superparamagnetismo (128, 171).

Realizando espectros Mössbauer a bajas temperaturas es posible elucidar el superparamagnetismo de una muestra e identificar compuestos en los que se conoce la temperatura de Curie; o, a la inversa, calcular la temperatura de Curie de un compuesto o el tamaño crítico de grano controlando el grado de división de las partículas en la muestra (75, 112).

3.3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER: EXPERIMENTAL.

La instrumentación y las técnicas de espectroscopía Mössbauer han experimentado un continuo desarrollo durante las dos últimas décadas, de forma que los espectrógrafos actuales, fabricados ya comercialmente, son el resultado de numerosas innovaciones fruto de las investigaciones al respecto. De igual manera ha progresado la tecnología de los equipos auxiliares asociados al estudio de muestras a baja temperatura, o a la aplicación de campos magnéticos o altas presiones.

Por otra parte, las técnicas de reflexión, que reducen considerablemente el problema de la preparación de muestras, han abierto una vía a posibles aplicaciones industriales; aunque, hoy día, éstas se encuentran limitadas por el tiempo —relativamente largo, aun con sistemas de medida de alta velocidad— que es preciso invertir en la obtención de un espectro Mössbauer y por las dificultades del proceso de datos, particularmente difícil para los espectros más complejos.

3.3.1. Instrumentación.

Un espectrógrafo Mössbauer consta de dos partes principales: una fuente de radiación Mössbauer acoplada a un transductor de velocidad y un segundo sistema de detección y registro de la radiación gamma que, en el modo más usual de operación, deberá estar sincronizado al movimiento de la fuente, a fin de proporcionar la medida de la absorción resonante (intensidad de radiación o número de cuentas) frente a velo-

idades Döppler (energías). De esta manera, la disposición usual de un espectrógrafo Mössbauer se ajusta al diagrama de bloques de la Figura 7.

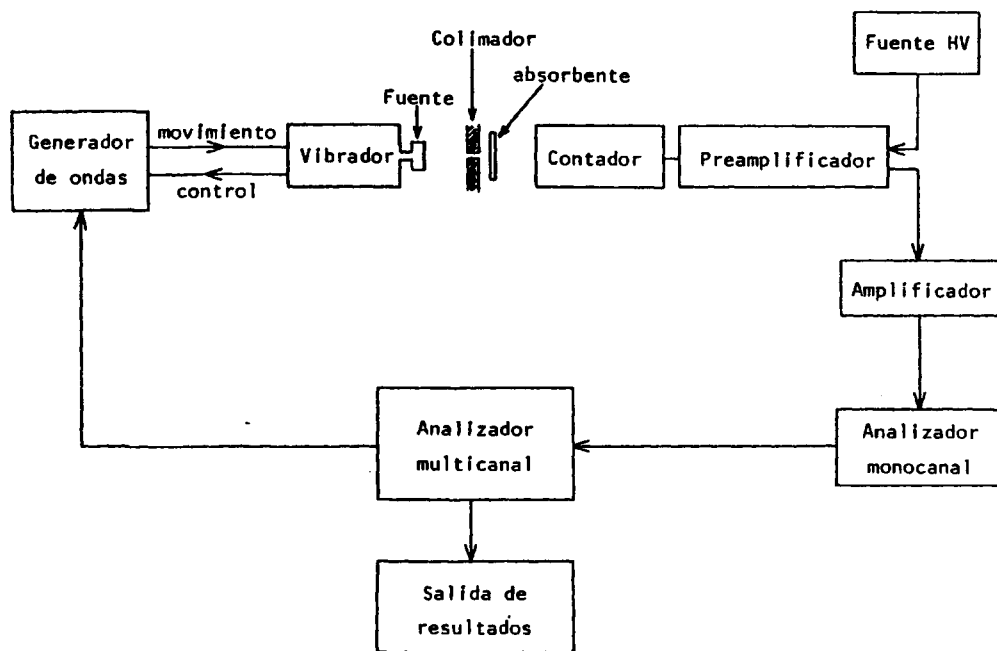


Figura 7.- Diagrama de bloques de un espectrógrafo Mössbauer.

3.3.1.1. Producción y modulación de E_γ : transductor de velocidades.

Hemos visto en apartados precedentes las características que debe poseer una fuente Mössbauer y cómo es necesario modificar, por efecto Döpller, la energía de la radiación monocromática emitida para poder realizar un espectro Mössbauer. Para ello hay que aplicar un movimiento a la fuente, comúnmente de uno de los dos tipos siguientes:

- a) Velocidad constante: se aplica a la fuente una gama de velocidades diferentes y se registra el número de cuentas a una velocidad en un tiempo prefijado; a continuación, se obtienen las cuentas con una nueva velocidad en el mismo tiempo, y así sucesivamente, hasta cubrir el intervalo de velocidades elegido.
- b) Aceleración constante: la fuente se mueve periódicamente con aceleración constante, la velocidad varía entonces linealmente con el tiempo y se cubre en un ciclo un determinado rango de velocidades. El rango de velocidades barrido en cada oscilación se registra repetitivamente, en sincronía con el número de cuentas detectado en cada uno de los intervalos de tiempo (intervalos iguales de la fase de la oscilación a los que corresponde un incremento de velocidad constante) en que, en base a las características del equipo, se haya dividido el periodo de la oscilación. Operando de esta forma se obtiene un espectro completo en cada oscilación, y son necesarios muchos espectros secuenciales hasta acumular las cuentas suficientes para obtener un error estadístico aceptable en el espectro fi

nal. Si se dispone de un registro visual se puede observar en cualquier momento el espectro completo a medida que se van acumulando cuentas a lo largo de la gama de velocidades Döppler de barrido.

Los transductores de velocidad constante presentan las ventajas de su buena reproductibilidad y la de que la calibración puede realizarse directamente en términos de velocidades absolutas; frente a ellas, la incomodidad de operación ocasionada por la imposibilidad de seguir la evolución del espectro completo durante su realización, hace que hayan sido progresivamente desplazados por los de aceleración constante y, en la actualidad, sean escasamente utilizados.

En la práctica el movimiento de la fuente se puede conseguir por medio de dispositivos mecánicos (excéntricas, péndulo, plano inclinado, etc.), hidráulicos, piezoeléctricos, electromecánicos, etc. Actualmente suele utilizarse un transductor electromecánico que mueve la fuente haciendo vibrar un altavoz acoplado a la misma. La vibración se produce aplicando a la bobina del altavoz una señal oscilante dada por una onda (generada con un sistema electrónico) de la forma y amplitud necesarias para producir el movimiento elegido.

En líneas generales, el movimiento de la fuente se hace corresponder a uno de los siguientes tipos de onda:

— Triangular de doble rampa simétrica: la señal aplicada al altavoz produce una vibración tal que genera un movimiento periódico, cuya dependencia temporal viene dada por una función triangular simétrica. La fuente se mueve, alternativamente, en

la misma dirección y sentidos opuestos con una aceleración constante. La velocidad varía linealmente con el tiempo y la altura del triángulo determina la amplitud de la oscilación y, por tanto, la gama de velocidades de barrido. Como el sentido de la velocidad de la fuente cambia durante el ciclo de más a menos y de menos a más, la sincronización de este movimiento con el registro del número de cuentas proporciona duplicado el espectro Mössbauer correspondiente; o sea, se obtienen dos espectros que son imágenes especulares, tal y como se ilustra en la Figura 8.

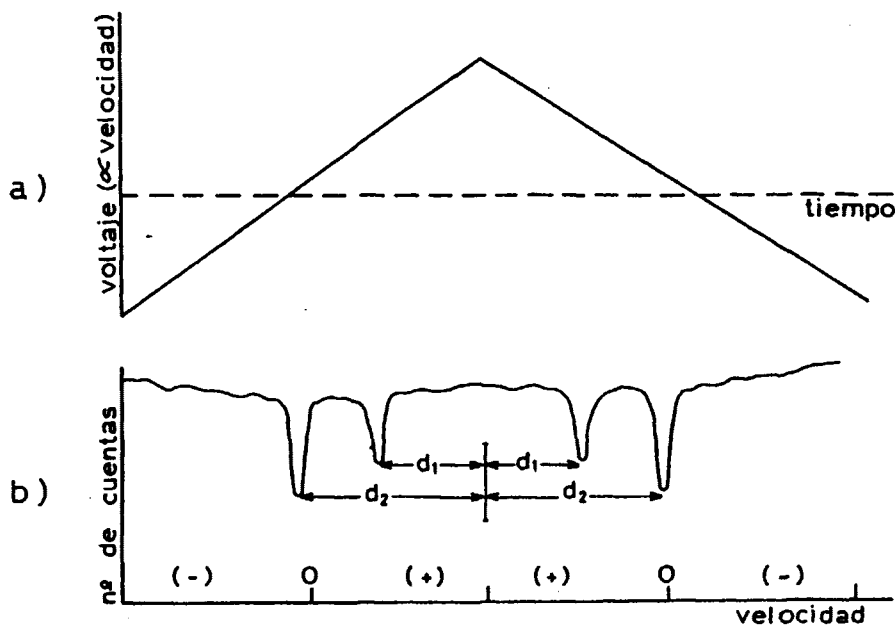


Figura 8.- Onda triangular simétrica (a) y espectro Mössbauer (imágenes especulares) obtenido con ella (b).

— Rampa simple: la vibración del altavoz corresponde a una onda triangular y asimétrica. El movimiento uniformemente acelerado de la fuente cubre en un ciclo la gama de velocidades de $-v_{\max}$ a $+v_{\max}$, y, bruscamente, pasa a $-v_{\max}$ al iniciar el ciclo siguiente. Naturalmente en estas condiciones se obtiene un único espectro por ciclo. El cambio brusco de velocidad que conlleva el cambio de ciclo, hace que la linealidad sea baja en los valores extremos (positivos o negativos) de la velocidad.

— Onda sinusoidal: la aceleración de este movimiento no es constante y el registro de velocidades no corresponde a una escala lineal. El espectro obtenido aparece deformado y es necesario transformar la escala de velocidades antes de proceder a su interpretación. No obstante, este tipo de onda se genera fácilmente y es, además, más estable y reproducible que las citadas anteriormente (44) por lo que ofrece ventajas considerables en algunos estudios especiales (a bajas temperaturas, por ejemplo). Si el espectrógrafo Mössbauer tiene incorporado un sistema de procesado que transforme la escala de velocidades y permita visualizar el espectro en escala lineal, queda paliada la principal desventaja de esta onda que es, sin duda, preferible a las de doble o simple rampa descritas.

3.3.1.2. Sistema de detección y medida de la radiación gamma.

La mayoría de las fuentes Mössbauer no son monocromáticas y emiten radiaciones de mayor y/o menor energía que la radiación Möss-

bauer (apartado 3.1.4.) por lo que para la medida de ésta hay que recurrir a detectores cuya eficiencia y resolución para el rango de energía requerido sean altas. Tres tipos de detectores se usan habitualmente en espectroscopía Mössbauer: contadores proporcionales, detectores de centelleo y contadores de estado sólido (Si (Li), Ge (Li) o Ge intrínseco).

Los contadores proporcionales son muy adecuados para medir radiaciones de energías comprendidas entre 1 y 20 KeV y se usan extensivamente en la espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe . El gas de llenado utilizado es Xe, Kr o Ar, con CH_4 o CO_2 como gas de extinción.

Para radiaciones de $E_\gamma > 20 \text{ KeV}$ proporcionan una buena eficiencia y resolución los detectores de centelleo con cristal muy delgado (generalmente de INa dopado con Tl). Por ejemplo, para la radiación Mössbauer del ^{119}Sn de 23,8 KeV la eficiencia de un cristal de INa(Tl) de 2 mm es de $\approx 97 \%$ y su resolución en energía del orden de 4,7 KeV (174).

Los detectores de estado sólido proporcionan una excelente resolución en energía (600 eV para 14,4 KeV (174)) pero su costo es, al menos, diez veces superior al de los proporcionales o de centelleo y hay que mantenerlos a la temperatura de N_2 líquido.

La información sobre el diseño y operación de contadores gamma para bajas energías, junto con la discusión de sus características, puede encontrarse en la bibliografía específica (17, 19, 24, 97, 199, 202).

Los contadores proporcionales y de centelleo requieren la aplicación de un alto voltaje estable y sin rizado apreciable (unas dece-

nas de milivoltios) y como la impedancia de salida del detector es muy alta hay que adosarle un preamplificador seguido de un amplificador lineal.

Los pulsos que salen del amplificador presentan voltajes diferentes (proporcionales a las energías de la radiación detectada) como consecuencia de la policromía de la fuente. Por tanto, para detectar sólo la radiación Mössbauer deseada, es necesario utilizar un analizador monocanal que permita seleccionar los pulsos correspondientes antes de su paso al analizador multicanal (AMC).

En espectroscopía Mössbauer el AMC suele operar en dos modalidades: a) análisis de amplitud (en función de la energía); b) multiescala con barrido temporal (en función del tiempo).

- a) Funcionando como analizador de amplitud el AMC registra los pulsos y los adjudica a un canal u otro según su altura (energía).
- b) Como multiescala el AMC realiza secuencialmente un barrido de todos los canales en un tiempo determinado, y asigna las cuentas a cada canal según el instante de tiempo en que hayan sido detectadas. El tiempo de barrido por canal puede oscilar entre $10 \mu\text{s}$ y 8 s .

Una vez fija en el monocanal la "ventana" del pico Mössbauer, los pulsos pasan al AMC y allí son clasificados según sus velocidades Doppler; para ello es necesario sincronizar de alguna manera la acumulación de cuentas en el AMC con el movimiento de la fuente.

3.3.1.3. Sincronización de "movimiento fuente - adquisición de datos"

Para registrar el número de cuentas en función de la velocidad se suelen emplear uno de los dos métodos siguientes (103):

Método de modulación.

Se usa un voltaje proporcional a la velocidad instantánea de la fuente para modular el detector de pulsos, de forma que la altura de los mismos sea proporcional a la velocidad.

El multicanal se hace funcionar en la modalidad de análisis de amplitud y el número de canal es entonces una función lineal de la velocidad (siempre que el AMC sea lineal). La salida de datos del AMC proporciona un verdadero espectro MÖssbauer sólo si, durante la medida, el sistema emplea la misma cantidad de tiempo en cada intervalo de velocidad; esto es, si la dependencia de voltaje (velocidad) con el tiempo es lineal.

Método de barrido temporal.

El multicanal se hace operar en la modalidad de multiescala y el movimiento de la fuente se puede sincronizar al multicanal de

dos formas (72) :

- a) Una unidad, controlada por un cristal de cuarzo, genera pulsos de tiempo que gobiernan sincronizadamente, por un lado, el periodo de la señal que hace vibrar el altavoz al que está acoplada la fuente, y, por otro, el tiempo de acumulación de cuentas en cada canal, haciendo corresponder un cierto intervalo del periodo del movimiento a cada canal.

- b) La secuencia de medida temporal, fijada previamente en el multicanal, genera en un biestable del mismo una onda cuadrada que, una vez amplificada y conformada convenientemente en un generador electrónico de ondas, produce una señal tal que, aplicada al vibrador (altavoz), impele a la fuente un movimiento periódico de aceleración constante. La representación de la velocidad de ese movimiento frente al tiempo debe corresponder a un triángulo isósceles perfecto. Un segundo altavoz, cuya bobina está rígidamente acoplada a la del primero, sirve para controlar dicho movimiento, pues permite observar en un osciloscopio la señal producida y, además, se utiliza para generar otra señal que, convenientemente retroalimentada, corrige y estabiliza el movimiento. La Figura 9 esquematiza la sincronización descrita, que es la habitual en los espectrógrafos Mössbauer de aceleración constante, y a la que corresponde el diagrama de bloques de la Figura 7.

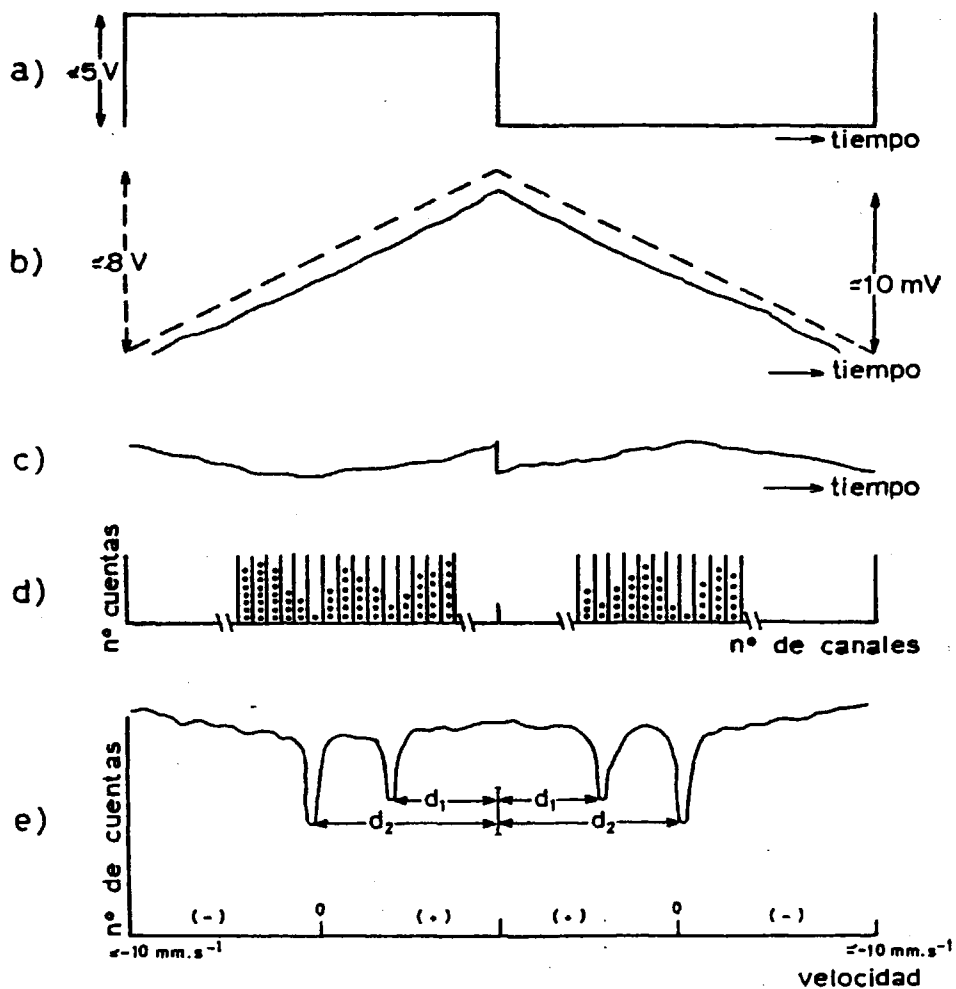


Figura 9.- Sincronización del analizador multicanal con el vibrador: a) onda cuadrada producida en el multicanal; b) onda triangular obtenida por integración de la (a) (trazo discontinuo) y onda triangular correspondiente al movimiento de la fuente (trazo continuo); c) onda de error amplificada; d) esquema de la acumulación de cuentas en el multicanal; e) espectro Mössbauer obtenido (duplicado de imágenes especulares).

3.3.2. Técnicas experimentales.

3.3.2.1. Método de transmisión.

Es el modo más común de estudiar una muestra por espectroscopía MÖssbauer: los rayos gamma procedentes de la fuente después de colimados se hacen incidir sobre la muestra detrás de la cual se coloca el contador. Parte de la radiación atraviesa la muestra y es detectada por el contador, y de ésta sólo la correspondiente al pico MÖssbauer (seleccionado con el analizador monocanal) llega al multicanal. Al mover la fuente se producirá la absorción resonante a unas velocidades de terminadas y disminuirá drásticamente el número de cuentas en los canales correspondientes a las mismas. Los picos del espectro de transmisión serán pues los mínimos del registro del número de cuentas en función de la velocidad (Figura 10).

En general, en la espectroscopía por transmisión se obtiene una menor anchura en las líneas espectrales y, por tanto, una mejor resolución, si el espesor de la muestra es delgado. El espesor óptimo es una función de la absorción atómica, del número de núcleos capaces de originar efecto MÖssbauer por unidad de área y de la producción de radiación dispersa en la muestra, por cuanto en la preparación de la muestra idónea existe un compromiso entre el espesor óptimo y la cantidad de absorbente (169).

3.3.2.2. Método de reflexión.

Cuando la radiación gamma es absorbida resonantemente por un

núcleo, éste puede a) reemitir el rayo gamma, b) emitir electrones de conversión y electrones Auger y, subsiguientemente a éstos, c) emitir rayos X fluorescentes. La detección y medida de estas radiaciones frente a velocidades Döpler proporciona una forma alternativa de realizar un espectro MÖssbauer, utilizada en análisis no destructivos, cuando el espesor de la muestra no permite la transmisión de los rayos gamma, o cuando quieren hacerse estudios de superficies.

Para efectuar un espectro MÖssbauer en la modalidad de reflexión es necesario colocar el contador de forma que sólo pueda registrar las radiaciones generadas en la muestra y no las procedentes de la fuente. Obviamente, los picos de un espectro MÖssbauer de reflexión son positivos pues a las velocidades de absorción corresponderán máximos en el número de cuentas (Figura 10).

El alcance medio en una muestra de los rayos X o gamma reemitidos es del orden de μm y el de los electrones de conversión de nm, el espesor de la capa que contribuye al espectro MÖssbauer será, pues, de ese orden, y, seleccionando el tipo de radiación a medir, se puede controlar el espesor de la capa estudiada (174).

La detección de rayos X y electrones de conversión "reflejados" exige no sólo contadores adecuados al tipo de radiación, sino también diseños especiales (38, 97, 104, 105, 184) para que la geometría de contaje impida la detección de la radiación procedente de la fuente. La detección de los electrones de conversión requiere, además, la colocación de la muestra dentro del mismo detector o el uso de ventanas de electrones (175).

En la espectroscopia MÖssbauer de reflexión de ⁵⁷Fe un conta-

Un detector proporcional con Ar - 10% CH₄ es muy eficiente para la detección de los rayos X, mientras que los electrones de conversión pueden ser detectados, sin que interfieran los rayos X, con una mezcla de He - 10% CH₄ (174).

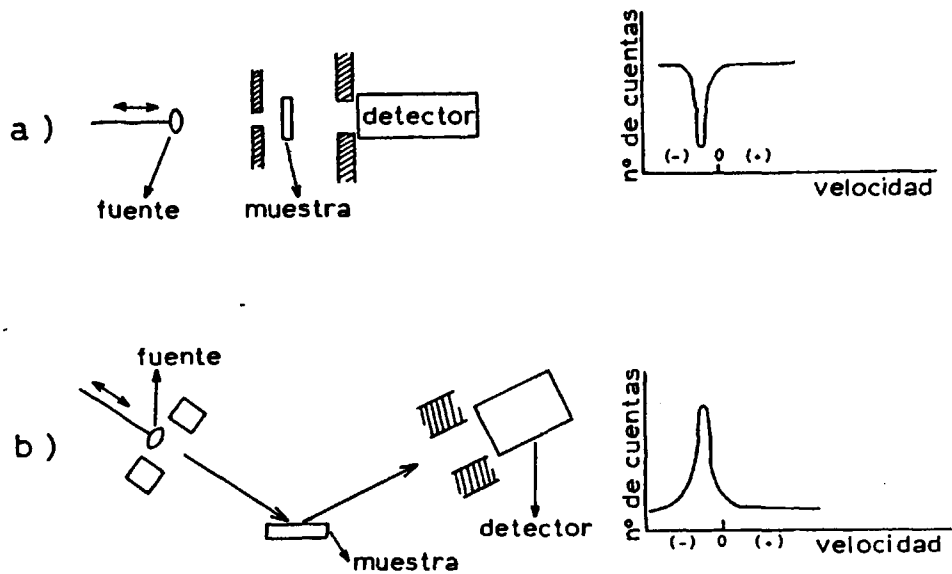


Figura 10.- Geometrías de conteo y espectros Mössbauer correspondientes, por transmisión (a) y por reflexión (b).

3.3.2.3. Experimentos a temperaturas bajas.

Ya se ha hecho referencia (apartados 3.1.3. y 3.2.3.) a la influencia de la temperatura en la producción de efecto Mössbauer y en los resultados del espectro correspondiente; razones por las que, con algunos isótopos o para realizar estudios determinados, es imprescindible efectuar los espectros Mössbauer a baja temperatura.

En el caso de que se desee investigar la dependencia de los parámetros Mössbauer con la temperatura, la fuente puede permanecer a temperatura ambiente y sólo la muestra debe ser refrigerada empleando un criostato con "ventanas" para permitir que la radiación incida en la muestra y, después de atravesarla, pueda ser detectada (44, 102, 174). Para el trabajo entre 77 y 300 K son adecuados los criostatos de N_2 líquido y los de He líquido para enfriar a 4,2 K. Para obtener espectros a temperaturas diferentes de 77 ó 4,2 K se varía la temperatura insuflando en la cámara portamuestras un flujo de gas caliente, cuya temperatura se regula conectando un termopar al circuito de caldeo (44).

Cuando se necesita enfriar la fuente y el absorbente las dificultades son mucho mayores y se suelen emplear criostatos con geometría vertical, en los que el transductor de velocidades se instala en la parte superior y el absorbente en la inferior, próximo a la "ventana" situada en el fondo del criostato (44).

3.3.2.4. Procesado de espectros.

Para obtener valores precisos de los parámetros Mössbauer, calculados de los espectros experimentales, es necesario establecer las posiciones de los picos y también las anchuras y áreas de los mismos si se desea estimar relaciones entre el número de los átomos o grupos de átomos. Para ello es esencial el procesado del espectro mediante ordenador.

Un espectro Mössbauer cumple las condiciones exigidas para poder ser computarizado (14d), a saber:

- a) Las líneas espectrales se ajustan a una forma definida por una función conocida (lorentziana).
- b) Puede calcularse la desviación estadística de una particular medida (un contaje radiactivo se ajusta a una distribución de Poisson (70) y su desviación estándar viene dada en función del número de cuentas, $\sigma = \sqrt{N}$).
- c) La región en que no hay absorción (línea base) debe depender linealmente o ser una función conocida de la velocidad (si se emplea una onda triangular de doble rampa simétrica, la función es lineal).
- d) El espectro debe ser registrado en forma digital para que pueda ser "leído" por el computador (los multicanales poseen salida de datos en forma digital).

Si se usa un AMC de 400 canales el espectro consta de 400 números que definen una curva llamada envolvente. El ajuste del espectro

consiste en establecer las posiciones, anchuras y áreas de las "n" lorentzianas, a menudo superpuestas, que mejor encajen en la envolvente observada.

La forma de una línea $Y(X)$ viene dada por la lorentziana:

$$Y(X) = b - \frac{Y(0)}{1 + \left(\frac{X - X(0)}{\Gamma_{\text{ex}}/2}\right)^2} \quad [3.16]$$

[$Y(0)$ es la intensidad a la energía resonante (velocidad) $X(0)$, Γ_{ex} es la anchura a media altura de la línea considerada y b es la intensidad de la línea base];

y la ecuación que define la envolvente (suma de n líneas lorentzianas) es:

$$Y(X) = b - \sum_{i=1}^n \frac{Y(0)_i}{1 + \left(\frac{X - X(0)_i}{\Gamma_{\text{ex}}/2}\right)^2} \quad [3.17]$$

Finalmente, debe aplicarse una pequeña corrección a la línea base pues, debido al movimiento de la fuente, presenta una ligera variación sinusoidal. La magnitud de este término corrector depende de la distancia fuente-detector y del movimiento de la fuente (14d).

A.J. STONE (179, 180, 181) y B.L. CHRISMAN y T. A. TUMOLILLO (39, 193), entre otros (88, 195) han preparado excelentes programas para el ajuste de espectros Mössbauer.

3.4. APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER AL ESTUDIO DE LA CERAMICA.

3.4.1. Compuestos de hierro en la arcilla.

La aplicación de la espectroscopia Mössbauer al estudio de la cerámica está basada en los siguientes resultados, concernientes a los diferentes estados del Fe en los minerales arcillosos:

α -Fe₂O₃.- En el α -Fe₂O₃ (hematita) los iones Fe³⁺ están coordinados octaédricamente y, normalmente, presenta un espectro magnético (seis picos) a temperatura ambiente, con un campo magnético interno (H_{ef}) de 515 KG, un QS de 0,17 mm.s⁻¹ y un IS(Fe) de 0,42 mm.s⁻¹ (100). Por debajo de 260 K sufre una reestructuración que se traduce en una ligera variación en la posición de las líneas espectrales y, consecuentemente, en los parámetros correspondientes (Tabla I) (100).

Pueden existir formas sustitucionales de la hematita, tales como (Fe_{1-x}Al_x)₂O₃, que presentan un H_{ef} más pequeño que el de la forma no sustituida y cuyo valor decrece casi linealmente con el grado de sustitución x; la determinación del H_{ef} constituye, por tanto, una medida de la tasa de sustitución (99).

Si las partículas de hematita son muy pequeñas, el carácter superparamagnético se manifiesta por la presencia de un doblete asimétrico cercano al centro del espectro. Al calentar

moderadamente entre 200 y 400°C el doblete permanece invariable, y se transforma en el sextete típico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al disminuir la temperatura. El QS y la temperatura de reaparición de los seis picos son funciones conocidas del tamaño de los cristales de hematita, por lo que proporciona una medida del mismo; típicamente, la hematita presenta superparamagnetismo a temperatura ambiente para partículas menores de 80 Å y a 77 K para las de alrededor de 30 Å (99).

$\alpha\text{-FeOOH}$.- El $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita) se encuentra frecuentemente en los minerales arcillosos, pero no aparece nunca en la cerámica pues se deshidrata durante el proceso de cocción. También da un espectro magnético a temperatura ambiente cuyos parámetros son muy diferentes a los de la hematita (Tabla I) y, asimismo, presenta un comportamiento superparamagnético para tamaños de partícula de 150 Å a temperatura ambiente, y 80 Å a 77 K (99).

Fe_{1-x}O .- El FeO (wustita), que como hemos visto puede aparecer en la cerámica cocida en atmósfera reductora como producto de la reducción del Fe_2O_3 por el C y/o CO (ecuaciones [2.4] y [2.5]), es el menos abundante en la naturaleza de los óxidos de hierro (se puede encontrar en las lavas recientes ricas en Fe (136)). Presenta siempre una deficiencia catiónica, con límite superior de $\text{Fe}_{0,94}\text{O}$, y la fase FeO es estable sólo a alta temperatura. Aunque la fase cristalográfica es cúbica, su simetría local es muy baja debido a las vacantes y a los cationes férricos (76b).

El espectro Mössbauer muestra, aparentemente, un doblete de Fe^{2+} ligeramente asimétrico por el contenido de Fe^{3+} (170). Diversos trabajos (56, 101) han propuesto interpretaciones complejas de intercambios electrónicos entre los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} , basadas en considerar el doblete observado experimentalmente como originado por la superposición de dos dobletes.

Fe_3O_4 .- La magnetita (Fe_3O_4) es antiferromagnética a temperatura ambiente (temperatura de Curie = 858 K). Tiene estructura de espinela, AB_2O_4 , con cationes tetraédricos (A) y octaédricos (B); las posiciones A corresponden a Fe^{3+} y las B a Fe^{2+} y Fe^{3+} a partes iguales. Por encima de 120 K se observan dos sextetes (15, 111) que se interpretan como originados por un rápido intercambio entre el Fe^{2+} y el Fe^{3+} de las posiciones B: un sextete correspondería a las posiciones A y el segundo, de doble intensidad, a las B. Entre 120 y 110 K se reorganiza estructuralmente y cesa el intercambio $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$; los Fe^{2+} están sometidos a un H_{ef} de 480 KG, mientras que el de los Fe^{3+} —tanto en posiciones A como en B— es de 503 KG; esta pequeña diferencia no los hace distinguibles y el resultado espectral es un único sextete (76b).

Cuando la magnetita no es estequiométrica —es decir, cuando existe más del doble de Fe^{3+} que de Fe^{2+} — comienzan a aparecer vacantes en la red, preferentemente en las posiciones B, y el intercambio $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, que en la magnetita estequiométrica se extendía a toda la red cristalina, permanece aquí localizado. Esta situación se traduce espectralmente en la alteración de la relación de áreas en los sextetes B/A (46).

Fe^{3+} paramagnético.- El Fe que sustituye al Al en sitios octaédricos

tiene un comportamiento Mössbauer análogo al que presentaría si se encontrase en un entorno de gibsita $-\text{Al}(\text{OH})_3-$, pues las capas octaédricas de la caolinita son similares a las de la gibsita. En este caso el espectro Mössbauer es un doblete (119) que no se transforma en sextete a baja temperatura, por lo que resulta fácil distinguirlo de los de la hematita o goetita superparamagnéticas. El IS y el QS del Fe^{3+} paramagnético dependen del número de coordinación y de la simetría (14e) (Figura 11). El Fe^{3+} en superficies silíceas tetraédricas o en complejos, muestra valores de QS mayores que los correspondientes a sitios octaédricos.

Fe^{2+} .- El Fe^{2+} se caracteriza por un IS y un QS mayores que los del Fe^{3+} . Asimismo, al igual que en el Fe^{3+} , tanto el IS como el QS dependen de la simetría y del número de coordinación (14e) (Figura 11). El QS del Fe^{2+} sextacoordinado es muy sensible a las variaciones en su sitio de simetría; así un aumento en el grado de distorsión de su simetría octaédrica disminuye el QS (76c).

Todos los anteriores aspectos se sumarizan en la Tabla I y en la Figura 11 se muestran los valores de IS y QS de Fe^{3+} y Fe^{2+} "versus" el número de coordinación.

3.4.2. Influencia de la temperatura de cocción sobre los parámetros Mössbauer.

Hemos visto en el capítulo II que en el calentamiento de una

T A B L A I
PARAMETROS MÖSSBAUER DE COMPUESTOS DE HIERRO FRECUENTES EN LAS ARCILLAS Y CERAMICAS

Compuesto o posición del Fe	Espectro a T ambiente				Espectro a T del N ₂ líquido				Referencia
	picos	H _{ef} (KG)	QS (mm.s ⁻¹)	IS (Fe) (mm.s ⁻¹)	picos	H _{ef} (KG)	QS (mm.s ⁻¹)	IS (Fe) (mm.s ⁻¹)	
α-Fe ₂ O ₃ Hematita	6 (finos)	515	-0,17	0,42	6 (finos)	533	0,39	0,56	100
Hematita superparamagnética 30 Å < d < 80 Å	2 (asimétricos, anchos)	0	0,55	0,35	6	533	0,39	0,56	100
α-FeOOH goetita	6 (anchos)	280 a 390	-0,30	0,40	6 (ligeramente anchos)	500	0,33	0,45	100
goetita superparamagnética 80 Å < d < 150 Å	2 (asimétricos, anchos)	0	0,60	0,40	6	500	0,33	0,45	100
Fe _{0,93} O	2 (asimétricos, anchos)	0	0,46 0,78	0,91 0,86	-	-	-	-	101
magnetita	6 (2 sextetes)	467 492	0,03 0,06	0,24 0,71	6 (2 sextetes)	480 503	0,95 -0,05	0,71 0,37	15, 111
Fe ³⁺ sitios octaédricos (caolinita)	2 (anchos)	0	0,45-0,60	0,30-0,40	2	0	0,45	0,45	100
Fe ³⁺ sitios tetraédricos (caolinita o complejos)	2 (anchos)	0	0,60-0,90	≈ 0	2	-	-	-	100
Fe ²⁺	2 (anchos)	0	>1,5	0,70-1,30	-	-	-	-	14e

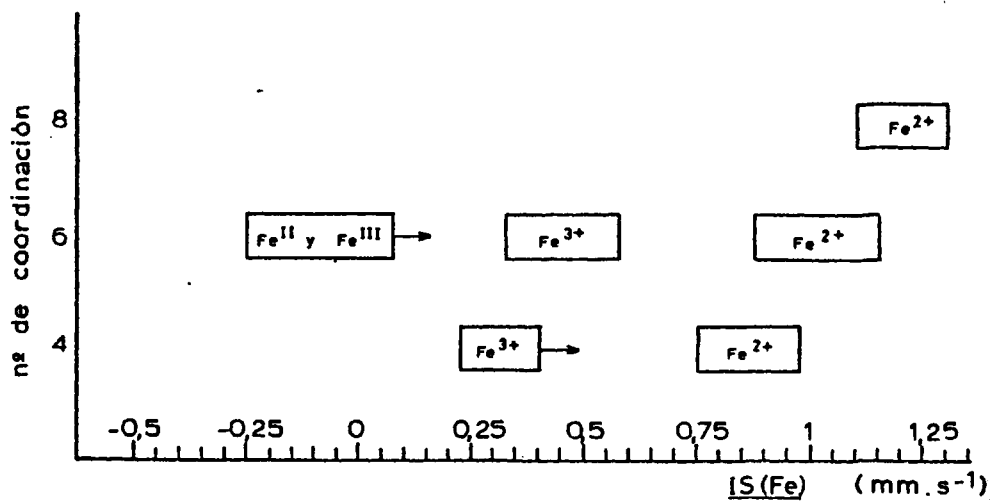
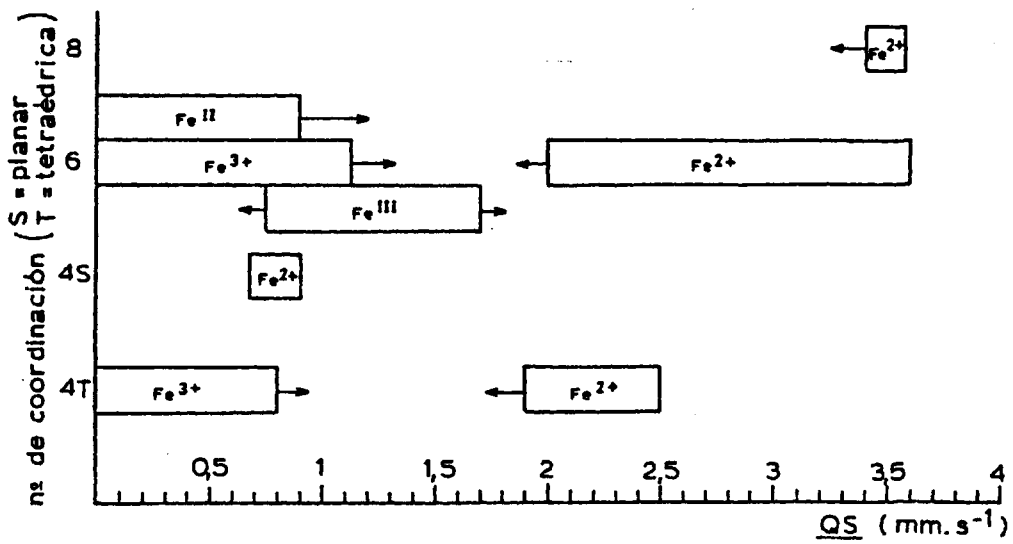


Figura 11.- QS e IS para diferentes estados del Fe en compuestos o minerales "versus" el número de coordinación (14e).

arcilla ocurren dos transiciones bruscas alrededor de los 550°C y 980°C, que corresponden a la deshidratación y a la reordenación cristalográfica de la caolinita, respectivamente (ecuaciones [2.1] y [2.2]). Pues bien, los resultados Mössbauer son consistentes con dicha secuencia de reacciones: como consecuencia de la deshidratación, el espectro Mössbauer de una arcilla típica calentada a 550°C se hace difuso por la relajación de los átomos de Fe en sus lugares de sustitución, y el ensanchamiento de los picos, junto con el aumento del QS, indican la presencia de vacantes en la estructura y de distorsiones en la red (100); en ulterior distribución, cerca de 980°C, el QS muestra un descenso significativo por efecto de la progresiva disminución de vacantes y aparición de un entorno cristalográfico bien definido, en el que los átomos de Fe, progresivamente, llegan a estar enlazados firmemente (100).

Las variaciones del IS y del QS correspondientes al Fe³⁺ sustitucional de una arcilla típica, en función de la temperatura de cocción, se muestran en la Figura 12 (99, 100). También los trabajos de Y. MAEDA y col. (118) y M. TAKEDA y col. (185, 186) han establecido relaciones entre los parámetros Mössbauer de arcillas o minerales arcillosos y la temperatura de cocción. Sin embargo, a la hora de establecer generalizaciones es prudente considerar que, aparte de los parámetros de cocción y los debidos a los diferentes compuestos de Fe de la arcilla, existen otros factores de influencia que pueden alterar los resultados Mössbauer. Por ejemplo, en un trabajo muy reciente presentado en la última Conferencia Internacional de Espectroscopia Mössbauer (120), se demuestra que el contenido en CaO de la arcilla influye en la evolución del QS del doblete de Fe³⁺ con la temperatura de cocción y en el tamaño de partícula de los óxidos de Fe de la cerámica

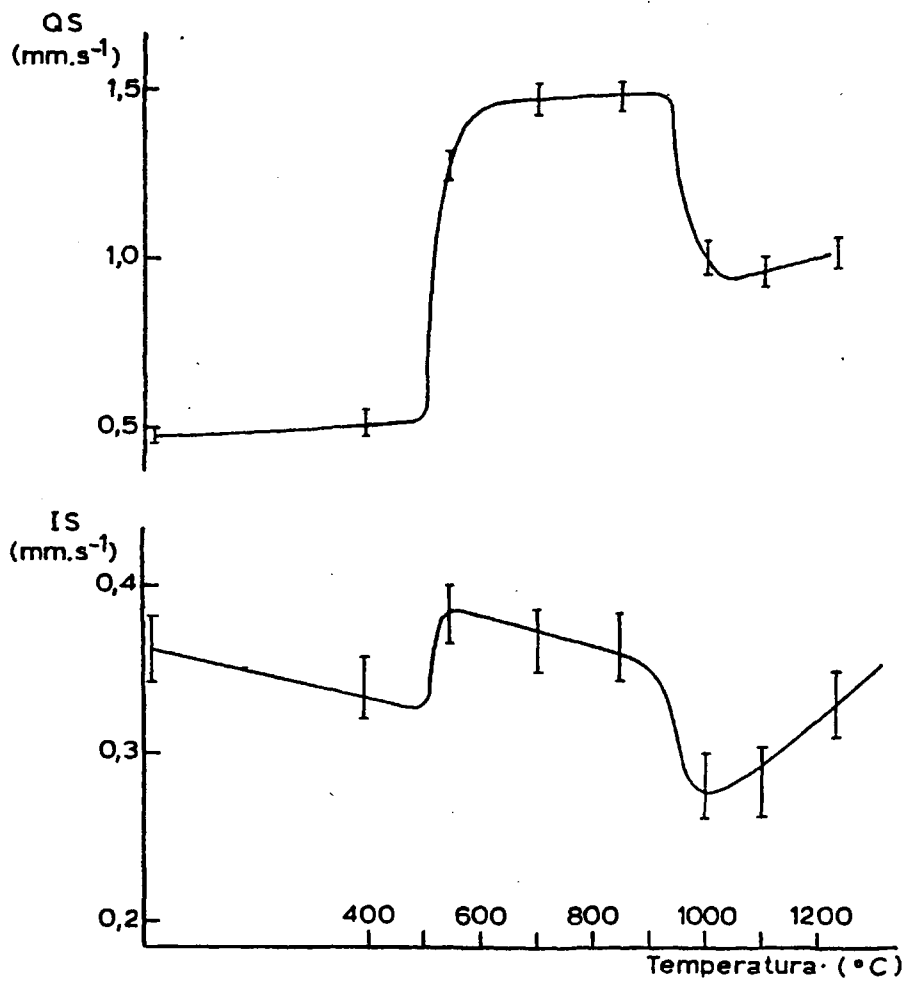


Figura 12.- Variación del QS y del IS del Fe^{3+} paramagnético de una arcilla típica con la temperatura de cocción (100).

IV. MATERIAL Y METODOS

IV. MATERIAL Y METODOS

4.1. MUESTRAS DE CERAMICA ARQUEOLOGICA.

4.1.1. Cerámicas ática y suritálica.

Hemos estudiado veinticuatro muestras de cerámica pertenecientes a vasijas antiguas (descripción en el Apéndice I). Las muestras fueron obtenidas realizando un pequeño taladro en la base de la vasija con una broca de carborundo. La clasificación arqueológica de las muestras fue la siguiente:

Cerámica ática.- Cinco muestras correspondientes a vasijas encuadradas en el tipo de cerámica ática, encontradas en dos excavaciones españolas : Galera (Granada) y Toya (Peal de Becerro, Jaén). Están datadas en 400-375 a. de J.Ā.

Cerámica suritálica.- Diecinueve muestras de vasijas procedentes de Paestum y supuestamente realizadas en un mismo taller de alfarería. Su fabricación data del 360-320 a. de J.C.

4.1.2. Cerámica ibérica.

Constituyen la serie estudiada quince muestras de cerámica ibérica procedentes de un mismo estrato de la excavación ibera de Lora del Río (Sevilla), clasificadas, a su vez, en tres grupos:

Cerámica pintada.- Cinco fragmentos de cerámica, fabricada con torno, de color pardo y decorada con franjas pintadas en ocre-rojizo. La sección transversal de algunas muestras de este grupo, mostró un núcleo o estrato interno de color oscuro, análogo al de la cerámica gris (Figura 13); la separación de la corteza y del núcleo de dichos fragmentos originó parejas de muestras que fueron estudiadas individualmente.



Figura 13.- Sección transversal de una de las muestras de cerámica ibérica pintada con "núcleo oscuro".

Cerámica gris.- cinco fragmentos de cerámica, también fabricada con torno, de color gris.

Cerámica hecha a mano.- Cinco trozos de cerámica, trabajada a mano, de textura muy tosca y con inclusiones cristalinas y pétreas de hasta 2 mm de diámetro. Cuatro muestras eran de color grisáceo y una de color naranja.

Las muestras se prepararon disgregando los fragmentos de cerámica con un tornillo de mesa para, a continuación, pulverizarlos en un mortero de ágata.

4.1.3. Pruebas de cocción.

A fin de constatar el efecto de la cocción en atmósfera oxidante o reductora sobre los valores de los parámetros Mössbauer, así como sobre la presencia en las cerámicas de especies oxidadas o reducidas de hierro o de determinados minerales, se han realizado varios ensayos recociendo, en diferentes atmósferas y a distintas temperaturas, algunas de las muestras de la cerámica ibérica.

Las cocciones se llevaron a cabo en un pequeño horno eléctrico y cilíndrico, con tapa superior provista de un agujero central por el que se introdujo un termopar Pt/13% Pt,Rh que conectamos a un voltímetro Siemens para el control de la temperatura. El horno permite trabajar a dos temperaturas: 850 y 1000°C, aproximadamente.

La atmósfera reductora se consiguió insuflando N₂ por el agujero de la tapa del horno durante todo el ciclo térmico de la cocción y enterrando el trozo de la muestra de cerámica en carbón.

Los trozos de cerámica recocida se pulverizaron de igual for



ma que los de la cerámica ibérica original y se prepararon así las muestras correspondientes a los distintos tratamientos de cocción realizados.

4.2. ANALISIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

Como ya se ha dicho, esta técnica requiere una pequeña cantidad de muestra (≈ 100 mg) y, en este trabajo, fue utilizada para analizar cuantitativamente tres elementos: Fe, Al y Mg. Fueron ensayados otros cuatro elementos: Ti, V, Cr y Ni que resultaron estar presentes en las muestras en cantidades menores a las detectables en nuestras condiciones de trabajo.

4.2.1. Disolución de las muestras.

El análisis por medidas de la absorción atómica exige la disolución de la muestra y, en nuestro caso, esta etapa resultó laboriosa y necesitó del ensayo de distintos métodos hasta lograr la disolución de las muestras de cerámica.

En primer lugar, se ensayó el procedimiento especificado en (113), basado en la descomposición de la muestra por la acción del ácido fluorhídrico a temperatura superior al punto de ebullición de HF del 40%, por lo que es necesario recurrir a autoclaves para realizar el calentamiento.

Se partió de 25 mg de muestra, convenientemente pulverizada

y tamizada, y se realizó la descomposición de la misma con HF al 40%, a 160°C y a presión, utilizando para ello un autoclave con recipiente interno de teflón. Se prolongó el tratamiento durante 5 horas y se añadió, a continuación, solución saturada de ácido bórico para disolver los posibles fluoruros precipitados. Se insistió en el calentamiento a presión sin resultado positivo. Se llevó a sequedad la muestra y se repitió varias veces el proceso, persistiendo, al final de todas ellas, un residuo sólido negro.

Ante el fracaso del procedimiento anterior, se recurrió a métodos basados en la disgregación de la muestra por fusión (25, 96, 132, 142, 183). Se seleccionó el método descrito en (142) que, esquemáticamente, comprende los pasos siguientes:

- Pulverización de la muestra (con broca o mortero de ágata).
- Fusión de 0,1 g de muestra + 0,6 g de fundente (metaborato de litio) en crisol de platino a 1000°C, durante 20 min.).
- Disolución del producto de la fusión con HCl diluido.
- Aforado de la solución para proceder a su análisis.

Los reactivos empleados —LiBO₂.2H₂O, HCl, La₂O₃, etc.— fueron de calidad analítica (99,99%). Utilizamos para realizar la fusión el horno descrito en el apartado 4.1.3. conectado en el borne correspondiente a la temperatura de 1000°C; sin embargo, sólo en raras ocasiones se consiguió alcanzar dicha temperatura y lo habitual fue que se necesitasen unos 60 min., aproximadamente, para llegar a 950°C, temperatura que consideramos de partida para controlar el tiempo de fusión.

Como se disponía de un único crisol de platino, realizamos la

Las condiciones de trabajo para los tres elementos analizados se muestran en la Tabla II.

T A B L A I I
CONDICIONES DE TRABAJO EN LAS MEDIDAS DE ABSORBANCIA

Elemento	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Llama
Fe	248,1	0,2	Aire-Acetileno
Mg	284,9	0,7	Nitroso-Acetileno
Al	309,1	0,7	Nitroso-Acetileno

Los gases -combustible y oxidante- utilizados procedían de balas de acetileno, nitroso y aire comprimido suministradas por la firma S.E.O.

La dificultad mayor en las medidas realizadas con el citado espectrofotómetro, estribó en el mantenimiento constante de la llama, sobre todo en los análisis en que se utilizó la de "nitroso-acetileno". Bien por impurezas de los gases de combustión, o por deficiencias en los rotámetros, el caso fue que tuvimos que insistir repetidas veces en las medidas consecutivas de patrones y muestras hasta lograr la necesaria reproductibilidad.

4.2.3. Curvas de calibrado.

Para obtener las curvas de calibrado preparamos, para cada

fusión de las muestras una a una, durante 20 min. a 950-1000°C. A continuación, el crisol se enfrió bruscamente en agua y se agregó HCl diluido (1:4) caliente, usando agitador magnético, hasta lograr la disolución completa del producto fundido. La solución resultante se transfirió a un frasco volumétrico de 200 ml; se añadieron 2 ml de La_2O_3 (5 %) (para controlar interferencias en la medida de la absorción atómica) y se llevó hasta el enrase con agua desionizada. La solución se almacenó en frascos de polietileno con tapa hermética.

Realizamos pruebas con muestras de ladrillos vulgares para determinar la bondad del método y las diferentes fases se llevaron a cabo según lo previsto. Los resultados obtenidos en los controles efectuados, presentaron índices de error dentro de los límites especificados en la bibliografía para este tipo de análisis (187d); por consiguiente, todas las muestras estudiadas fueron disueltas según el procedimiento descrito en (142).

4.2.2. Equipo y condiciones de trabajo.

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica a la llama PERKIN-ELMER, modelo 360, del Instituto de Catálisis (C.S. I.C.), equipado con una serie de lámparas de cátodo hueco (marcas CATHODEON e INTENSITRON) a las que, obviamente, limitamos la elección de los elementos a analizar. Un registro digital ANALOGIC permite realizar medidas absolutas de absorbancia en las modalidades instantánea e integral.

elemento analizado, una serie de soluciones estándar mediante patrones suministrados por la firma CHEMICONTROL. Se adicionaron a las soluciones estándar las cantidades adecuadas de $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl y La_2O_3 para conseguir matrices similares en patrones y muestras contrarrestando así posibles interferencias.

Se realizaron tanteos previos de la concentración de cada elemento en las muestras, con objeto de seleccionar el intervalo correspondiente a una relación lineal absorbancia—concentración en el espectrofotómetro utilizado.

Análisis de Mg.— Se diluyeron las muestras a 1:10 y se construyó la curva de calibrado determinando la absorbancia de cinco soluciones estándar de concentraciones 0,25; 0,5; 1; 2,5 y 5 ppm. El coeficiente de correlación del ajuste a una recta por mínimos cuadrados de los valores obtenidos fue de 0,99987.

Análisis de Fe.— La dilución de las muestras fue de 1:2. Se prepararon cinco soluciones estándar de 6,25; 10; 12,5; 15 y 20 ppm. El coeficiente de correlación del ajuste fue 0,99949.

Análisis de Al.— No se diluyeron las muestras. Las soluciones estándar utilizadas fueron: 30, 40, 50 y 60 ppm y el coeficiente de correlación del ajuste fue igual a 0,99947.

4.2.4. Medidas de absorción atómica.

Para cada análisis se midieron las absorbancias de muestras

y soluciones estándar y, por interpolación en la correspondiente curva de calibrado, se obtuvo la concentración en ppm del elemento en la solución-muestra. El porcentaje (en peso) en la muestra de cerámica, se calculó así:

$$\% \text{ (peso) en muestra original} = \frac{C.V.FD}{10.P}$$

donde,

C = concentración del elemento en solución-muestra (ppm)
V = volumen de la solución original de la muestra (ml)
FD = factor de dilución
P = peso de la muestra (mg)

4.3. ANALISIS MINERALOGICO.

4.3.1. Difracción de rayos X: descripción del difractómetro utilizado.

Se utilizó un difractómetro PHILLIPS, modelo PW1130/00 del Instituto Geológico y Minero, con tubo de rayos X de anticátodo de Cu al que se aplicó una corriente de 40 KV de tensión y 40 mA de intensidad y goniómetro PW1050/25 con una unidad discriminadora y un contador proporcional como elemento detector. La velocidad del goniómetro se ajustó a 1°/min y la del registro gráfico a 10mm/min. La constante de tiempo se fijó en 1 s y , para limitar el haz de rayos X incidente a la radiación K α del Cu, se utilizaron rendijas de 1°-0°, 2°-1° y fil

tro de Ni.

El portamuestras del difractómetro se rellenó con, aproximadamente, 200 mg de la cerámica, finamente pulverizada, y se realizó el barrido de $2\theta = 2^\circ$ hasta 50° , por lo que la obtención de cada difractograma precisó de un tiempo de 48 min.

Se realizaron, asimismo, algunos difractogramas de este trabajo en el Instituto de Edafología y Biología Vegetal (C.S.I.C.) en un difractómetro PHILLIPS, modelo PW 1010/30, de características similares al anteriormente citado y utilizando condiciones de trabajo equivalentes a las ya expuestas.

El difractograma obtenido consiste en un registro gráfico de una serie de líneas, de intensidades diferentes, que aparecen a lo largo del rango de 2θ barrido. Una vez calculados los valores de d (espaciados interplanares), a partir de los correspondientes 2θ , es posible la identificación semicuantitativa (intensidad de las líneas) de los minerales presentes en la muestra por comparación con los datos de espaciados publicados para minerales conocidos (11).

4.3.2. Microscopía petrográfica.

La identificación de fragmentos de rocas y minerales incluidos en la matriz arcillosa de la cerámica, es posible mediante el examen con microscopio petrográfico de una lámina muy delgada de la cerámica. Para ello es necesario seccionar transversalmente un fragmento de la cerámica y separar una lámina de, aproximadamente, 3 mm de espesor.

Para evitar la desintegración de esta lámina se cementa con bálsamo del Canadá, lakeside-70 o resina epoxi y se pega a un porta; a continuación, se desbasta hasta un espesor de 20-30 μm y, una vez realizadas las tinciones necesarias, la lámina queda en condiciones de ser estudiada mediante las técnicas petrográficas convencionales.

Sólo fueron analizadas mediante este método algunas muestras de cerámica ibérica, a saber: cuatro de las cerámicas hechas a mano, una de las pintadas y otra de las grises.

La preparación de las láminas fue llevada a cabo en los talleres del Instituto Geológico y Minero y la observación microscópica de las mismas fue realizada por D. C. Berenguer mediante un microscopio petrográfico también perteneciente a dicho Instituto.

4.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

Los espectros Mössbauer de todas las muestras fueron efectuados en un espectrógrafo Mössbauer de aceleración constante, en la modalidad de transmisión, a temperatura ambiente y con una fuente de ^{57}Co . Se realizaron, además, siete espectros a 77 K correspondientes a muestras representativas de los diferentes grupos arqueológicos estudiados. Las muestras se prepararon con un espesor de $\approx 5 \text{ mg/cm}^2$ de Fe y la acumulación del número de cuentas necesario para obtener una desviación estadística aceptable en los parámetros calculados del espectro — que es, de hecho, una serie de medidas radiactivas cuyas fluctuaciones se ajustan a una distribución de Poisson (70) — supuso un mínimo de cuarenta

horas por espectro. Se obtuvieron dos espectros Mössbauer por muestra, a baja y alta velocidad, con el fin de estudiar detalladamente los dobletes centrales, correspondientes a Fe^{2+} y/o Fe^{3+} , y el sextete magnético que presentaron las cerámicas.

4.4.1. Descripción del espectrógrafo utilizado.

En el capítulo III hemos descrito el fundamento y utillaje necesario para la realización de esta técnica espectroscópica, por lo que aquí nos limitaremos a describir las peculiaridades de nuestro equipo.

Fuente.- La fuente radiactiva utilizada, constituida por 25 mCi de ^{57}Co embebidos en una matriz de Pd situada en un soporte de metacrilato, fue preparada por RADIOCHEMICAL CENTRE AMERSHAM y suministrada por la firma NUCLEAR IBERICA, S. A.

Vibrador.- La fuente radiactiva va incorporada a un vibrador que fue construido en los talleres del Instituto Rocasolano ensamblando en una armadura metálica dos altavoces gemelos, marca AD-7066W8, a los que se practicó un orificio en el núcleo para unir las bobinas de los mismos con una varilla de aluminio en uno de cuyos extremos se atornilló la fuente radiactiva. Es imprescindible, para el buen funcionamiento del vibrador, conseguir que las bobinas móviles de ambos altavoces queden perfectamente alineadas y en su posición de equilibrio respecto a las arañas que las mantienen sobre el núcleo (134).

Generador de ondas. - La función de este accesorio, diseñado por J.R. GANCEDO (72) y construido, asimismo, en los talleres del Instituto, consiste en generar la señal necesaria para que el vibrador efectúe un movimiento con aceleración constante sincronizado al barrido temporal que realiza el analizador multicanal. La modalidad de movimiento utilizada fue la triangular de doble rampa simétrica.

Absorbentes. - Para el calibrado del espectrógrafo hemos utilizado láminas de hierro metálico de 0,0125 mm de espesor, suministradas también por la casa AMERSHAM, y nitroprusiato sódico. Las muestras se prepararon pesando la cantidad necesaria (250-300 mg) del material finamente pulverizado para que, una vez colocado en el correspondiente portamuestras, el espesor de la capa resultante fuese de, aproximadamente, 5 mg/cm^2 de Fe.

Contadores. - Hemos utilizado un contador proporcional REUTE-STOKES, modelo RS-P3 1605 261, con las siguientes características:

Gas de llenado: 97 % Xe y 3 % CO₂

Presión de llenado: 1 atmósfera

Ventana de Be; espesor: 10 min

Voltaje de trabajo: 1500-2200 V

La tensión de trabajo idónea, a la que hemos efectuado los espectros, fue 2225 V. La fuente de alta tensión utilizada opera en la gama 0 - 3000 V, y es de la casa INTERTECHNIQUE.

Asimismo, se ha utilizado un contador proporcional HARWELL MPC 200, diseñado especialmente para la medida de rayos gamma de 14,

KeV, con Ar/10% CH₄ como medio detector, y al que se ha aplicado un voltaje negativo de 3000 V suministrados por una fuente ZENTRALWERKSTATT GÖTTINGEN capaz de proveer pulsos, negativos o positivos, hasta 10000 V.

Sistema de alineación.- La alineación del conjunto fuente-absorbente-contador se ha conseguido disponiendo, mediante soportes, los elementos vibrador-fuente, colimador-absorbente y contador sobre una barra de hierro (120 x 5 x 5 cm) y haciendo coincidir el eje de los citados elementos con el eje de la barra. Dos bancos de hierro sirven de apoyo a la barra y el vibrador va colgado de su correspondiente soporte a fin de evitar la transmisión de vibraciones al resto del sistema.

Preamplificador.- La alta impedancia de salida del contador proporcional REUTER-STOKES hace necesario modificar los impulsos de corriente procedentes del mismo antes de su paso al amplificador. Para ello hemos usado un preamplificador ELSCINT, modelo CAV-N-1.

El contador HARWELL no precisa de este accesorio.

Amplificador.- Nuestro amplificador marca ELSCINT, modelo CAV-N-3, admite señales de entrada positivas o negativas y posee salidas unipolar y bipolar. La salida unipolar es positiva y de forma gaussiana, con constantes de tiempo de 0,4; 0,8; 1,6; 3,2 y 6,4 μ s. La salida bipolar es un pulso simétrico que es la derivada del pulso unipolar. El ruido, cuando se trabaja con la ganancia máxima y una constante de tiempo de 1,6 μ s, es menor de 4 μ V.

La elección de las condiciones de amplificación (ganancia y constante de tiempo) dependen del contador y del analizador multicanal utilizado y fueron convenientemente seleccionadas en cada caso.

Analizador multicanal.- Hemos utilizado un analizador multicanal de la casa INTERTECHNIQUE, modelo SA41, con una memoria de 400 canales y capaz de almacenar 10^6 cuentas por canal, registradas en escala digital.

Hemos dispuesto, asimismo, de un segundo multicanal, adquirido recientemente por nuestro Departamento, marca ELSCINT, modelo PROMEDA, con 1024 canales de memoria y capacidad de 2^{20} cuentas, registradas también en escala digital.

Ambos multicanales pueden funcionar en las modalidades de análisis de amplitud y de multiescala con barrido temporal y tienen incorporado un analizador monocanal con el que se seleccionan, mediante discriminadores de energía -superior e inferior- los pulsos que han de pasar al multicanal para su contaje.

La salida de datos del multicanal va conectada a un teletipo DATA DYNAMICS 390 que proporciona un registro del número de cuentas acumulado en cada canal impreso en papel y perforado en cinta (en código ASCII), simultáneamente.

Criostato.- Para la realización de espectros a $T = 77$ K hemos utilizado un criostato construido en los talleres del Instituto Rosolano. Para ello se soldaron dos ollas de acero inoxidable, de diferente tamaño y ensambladas concéntricamente, dejando una pequeña aber-

tura en la parte superior del conjunto, que permite el llenado de la olla interna, y una salida lateral para conectar la cámara de separación entre las ollas a un sistema de vacío.

La lámina rectangular de cobre ("dedo frío") que actúa de portamuestras va alojada en la cámara de vacío en un compartimento cilíndrico, prolongación de la olla externa, que posee ventanas de mylar —opuestas y paralelas— para permitir que la radiación atraviese la muestra. El otro extremo de la lámina-portamuestras se acopló dentro de la olla interna.

Un esquema del criostato descrito se muestra en la Figura 14.

La olla interna (3 l de capacidad) se llenó con nitrógeno líquido y se hizo vacío entr^ambas ollas ($\approx 4 \times 10^{-5}$ torr) mediante una bomba difusora de aceite de 3 pulgadas sobre la que se colocó una trampa para N_2 líquido, construida en acero inoxidable y con 2 l de capacidad. Fue necesario reponer el N_2 líquido del sistema cada 10-12 horas como máximo.

4.4.2. Puesta a punto del espectrógrafo.

Comprende dos etapas: selección de las condiciones idóneas de contaje radiactivo (buena definición del pico Mössbauer, relación señal/ruido alta, etc.) y reglaje del generador de ondas y vibrador, para imprimir a la fuente la velocidad Döppler adecuada al estudio a realizar.

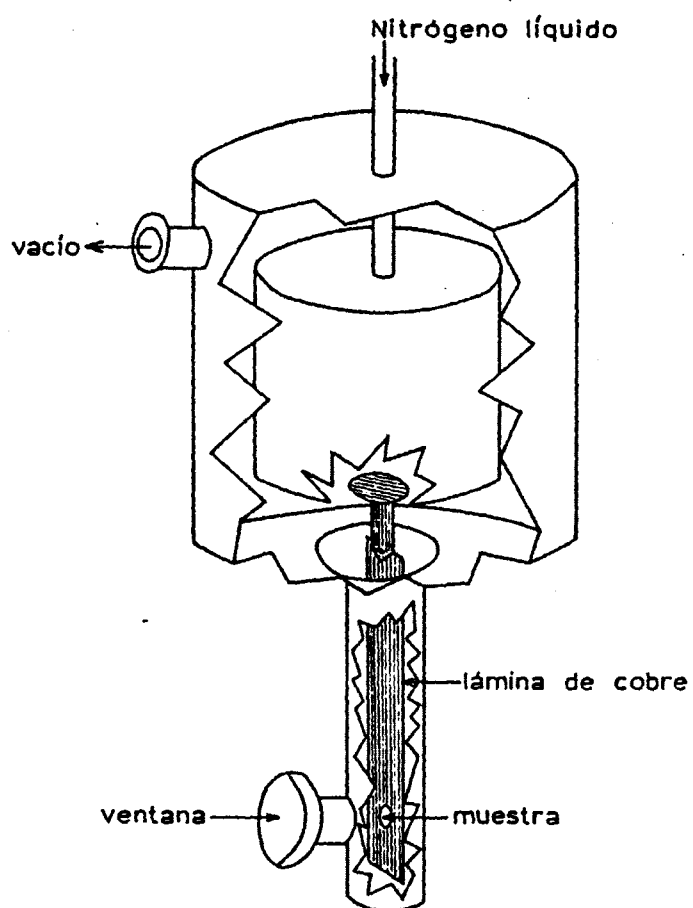


Figura 14.- Esquema del criostato utilizado

El espectro gamma de la fuente MÖssbauer utilizada consta de varias líneas de las que la de 14,4 KeV corresponde al pico MÖssbauer. La anchura, intensidad y resolución de las líneas espectrales dependen del tipo de detector y de las condiciones de voltaje y amplificación.

En la Figura 15 se muestran los espectros obtenidos con los contadores REUTER-STOKES (RS) y HARWELL (H).

Mediante la visualización del espectro en la pantalla del multicanal fuimos ensayando diferentes condiciones de trabajo y seleccionamos aquéllas que nos proporcionaban una mejor resolución del pico MÖssbauer para proceder, posteriormente, a separarlo del resto del espectro con los discriminadores del analizador monocal.

Las condiciones elegidas fueron las siguientes:

Voltaje contador RS = 2225 V

Voltaje contador H = -3000 V

Dependiendo del contador y multicanal, el rango de amplificación fue:

Ganancia: x 125 - x 512

Cte. tiempo: 0,8 - 1,6 μ s

Entrada: negativa

Salida: bípolar

Para conseguir la velocidad Döppler apropiada hay que ajustar el generador de ondas a fin de que produzca la señal requerida; para ello, se regulan los potenciómetros pertinentes, controlando la onda resultante mediante un osciloscopio, hasta obtener una doble rampa simétrica cuya amplitud corresponda a la velocidad/canal necesaria pa-

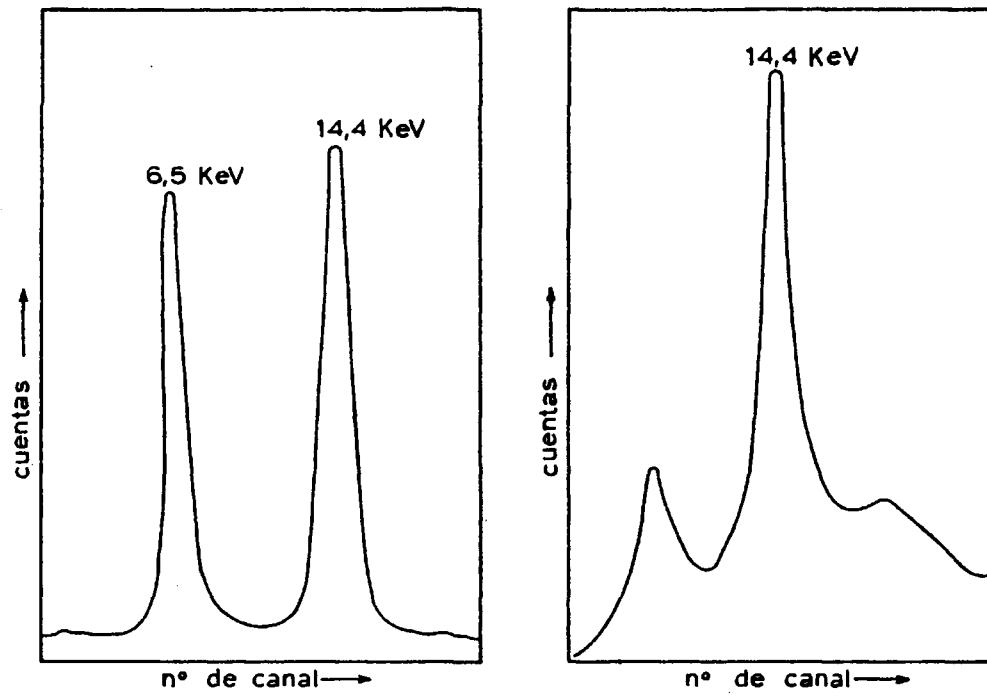


Figura 15.- Espectros gamma obtenidos con los contadores REUTER-STOKES (izqda.) y HARWELL (dcha.).

ra obtener los seis picos del espectro Mössbauer de Fe metálico (velocidad alta) o los cuatro picos centrales de dicho espectro (baja velocidad). La bondad de la onda sintetizada se comprobó mediante la inspección de los resultados obtenidos con un calibrado con Fe metálico o con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

El intervalo de velocidades barrido para los espectros realizados a alta velocidad (espectros magnéticos) fue, aproximadamente, -10 a $+10 \text{ mm.s}^{-1}$ y de -4 a $+4 \text{ mm.s}^{-1}$ para los de baja velocidad.

El sentido de la velocidad en nuestro aparato se determinó efectuando un espectro de nitroprusiato sódico, cuyo centro se sitúa a $-0,257 \text{ mm.s}^{-1}$ respecto al de Fe, que indicó que la zona de velocidades negativas se encuentra situada a la izquierda del registro, es decir, en la primera mitad de canales.

4.5. TRATAMIENTO DE DATOS.

4.5.1. Espectroscopía Mössbauer.

El resultado final de un espectro Mössbauer es una serie de números (400 o 512, en los espectros de este estudio) que indican el número de cuentas acumulado en cada canal. Estos contajes se alteran por varias circunstancias, tales como la desviación estadística de las medidas de radiactividad, las diferencias en la distancia fuente radiactiva—detector (consecuencia del movimiento de la fuente) y el desplazamiento lateral de la fuente de la dirección de vibración. A es

tos factores se une el hecho de que, con frecuencia, las bandas de absorción se solapan y es necesario resolverlas para calcular las posiciones de las mismas y su área. Las razones expuestas hacen imprescindible el tratamiento de los datos experimentales en un ordenador.

A continuación, se describen someramente los programas utilizados.

4.5.1.1. Registro gráfico de espectros.

Es útil representar el espectro experimental de cada muestra pues del registro gráfico se pueden extraer, aproximadamente, los valores correspondientes a las posiciones y a las áreas de las bandas de absorción. Estos valores son necesarios para calcular, en primera aproximación, los parámetros Mössbauer y también para utilizarlos como entradas en el posterior ajuste mediante ordenador.

Nuestro Departamento dispone de una microcomputadora HEWLETT-PACKARD 9830 A, provista de una lectora de cinta perforada, H-P 9863 A, y una impresora, H-P 9866 A, para la que se ha preparado un programa (134) que lee los datos del espectro en la cinta perforada e imprime, punto a punto, una gráfica con las posiciones relativas de los canales según el número de cuentas acumulado en cada uno de ellos.

4.5.1.2. Calibrado de Fe metálico: ajuste a una recta por mínimos cuadrados.

Para calcular la velocidad y el centro de los espectros se

efectuaron espectros de Fe metálico cuyas bandas de absorción se ajustaron a las teóricas por mínimos cuadrados. El programa, preparado también para la microcomputadora H-P 9830 A (134), ajusta las posiciones en canales frente a las posiciones en mm.s^{-1} y proporciona los valores de velocidad (inverso de la pendiente) y centro (ordenada en el origen) del espectro con sus correspondientes desviaciones estándar, así como el coeficiente de correlación y "t" de Student del ajuste.

4.5.1.3. Ajuste de espectros experimentales a una suma de curvas lorentzianas.

Las posiciones de las bandas de absorción de los espectros se ajustaron en el ordenador UNIVAC 1108 del Centro de Proceso de Datos del Ministerio de Educación y Ciencia, mediante un programa preparado por A.J. STONE (179, 180, 181) en Fortran V y adaptado al citado ordenador por J.M. OTON (134).

Este programa, partiendo de unos datos aproximados de posición, anchura y área de los picos, intenta ajustar, por mínimos cuadrados mediante el método de regresión no lineal de Gauss, el espectro experimental a una suma de curvas lorentzianas sobre una línea base sinusoidal y oblicua. El programa tiene prevista la introducción de restricciones, ya sea fijando unos parámetros o forzando una relación matemática entre los mismos. La elección de las restricciones adecuadas varía para cada espectro en particular y de ella depende, en gran parte, el éxito en la aplicación de este programa, hasta el punto de que un espectro muy sencillo podría diverger si se intenta ajustar sin introducir restricciones (180, 181).

La salida del programa, una vez obtenida la convergencia del espectro correspondiente, es una tabla en la que se especifican los siguientes datos:

- la línea base del espectro, su componente sinusoidal y su derivada;
- la posición, anchura y área de cada uno de los picos con sus correspondientes desviaciones estándar;
- un gráfico con las desviaciones estándar de cada canal y una relación de los puntos que se desvían significativamente de la curva ajustada.

En las cerámicas no se encuentran especies químicas bien definidas y, por esta razón, en los espectros Mössbauer efectuados fue frecuente la superposición de las líneas de absorción de las diferentes especies originando grandes anchuras de banda ($\approx 0,75 \text{ mm.s}^{-1}$, por término medio) circunstancia que hizo difícil el ajuste. Para llevarlo a cabo realizamos, como ya hemos señalado, dos espectros por muestra, a baja y alta velocidad, para ajustar las bandas centrales en el de baja velocidad y, utilizando dichos valores ajustados, proceder mediante sucesivas restricciones al ajuste del espectro completo. Una buena evidencia de la bondad del ajuste fue que, una vez que se logró ajustar el espectro de una muestra, los espectros de todas las muestras del mismo grupo fueron ajustados siguiendo la misma secuencia restrictiva.

Este ajuste proporcionó las posiciones y áreas de las bandas de absorción de los espectros con sus correspondientes desviaciones estándar. Los datos así obtenidos se utilizaron para calcular los parámetros Mössbauer de las muestras y para efectuar la representación gráfi

ca de los espectros ajustados.

4.5.1.4. Ajuste de espectros magnéticos.

Para ajustar los espectros realizados a alta velocidad utilizamos una versión modificada del programa anterior que ajusta los picos en conjunto, tratándolos como un sextete producido por interacciones magnéticas y deformado por interacciones cuadrupolares. El programa lleva incluidas las restricciones necesarias para reflejar la realidad física del sistema. Los valores obtenidos en el ajuste previo de los picos centrales (espectro a baja velocidad) nos sirvieron de datos de entrada del programa y los fijamos en las primeras fases del ajuste. De esta forma conseguimos ajustar, a decir verdad con bastante dificultad en algunos casos, los espectros de las muestras estudiadas.

4.5.1.5. Representación gráfica de los espectros ajustados.

La representación gráfica de los espectros ajustados se llevó a cabo en un ordenador DIGITAL COMPUTER CONTROL, modelo D116, del Instituto de Catálisis (C.S.I.C.), equipado con una lectora óptica de cinta perforada y un registrador gráfico X-Y HEWLETT-PACKARD 7044 A. El programa, escrito en Basic (134), permite introducir el espectro experimental directamente por medio de la cinta perforada, y los valores de los parámetros ajustados escribiéndolos en el teletipo conectado al sistema. El registrador gráfico X-Y dibuja los puntos experimentales con

sus desviaciones estándar, las líneas lorentzianas individuales y la envolvente (suma de las lorentzianas) o función matemática que se ajusta al espectro. Los espectros que se presentan en este trabajo se han dibujado de esta forma.

4.5.2. Espectrometría de absorción atómica: cálculo de errores.

Se realizó un ensayo previo para calcular los errores sistemáticos correspondientes a los procesos de pesada, fusión, disolución y dilución efectuados en la preparación de muestras. El porcentaje de variación obtenido en la concentración fue de 1,5%, error habitual en este tipo de medidas (187d).

En el cálculo de las desviaciones estándar que aparecen en las Tablas XII y XIII (capítulo siguiente) de este trabajo, sólo se han tenido en cuenta dos factores:

- Los errores instrumentales inherentes al espectrómetro utilizado (se realizaron seis medidas de la absorbancia de cada muestra y se calculó la correspondiente desviación estándar).
- Los errores aportados por el mismo método de medida debidos al carácter aproximado de la correlación teórica establecida (Ley de Lambert-Beer), que vincula la magnitud observada en el experimento (absorbancia) con la magnitud de interés directo (concentración). Se ha dicho anteriormente que las cur

vas de calibrado para cada análisis, establecidas mediante soluciones de concentración conocida, fueron ajustadas por mínimos cuadrados proporcionando así los valores de pendiente y ordenada en el origen con sus correspondientes desviaciones estándar.

Por interpolación en la curva de calibrado correspondiente y mediante la aplicación de las ecuaciones apropiadas (114, 198) fueron calculadas las desviaciones estándar de los resultados que aparecen en las Tablas XII y XIII del capítulo siguiente.

V. RESULTADOS Y DISCUSION

V. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. RESULTADOS DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

5.1.1. Cerámica ática.

Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras de cerámica ática presentaron un doblete cuadrupolar típico de Fe^{3+} en coordinación octaédrica ($QS = 0,91 \pm 0,04 \text{ mm.s}^{-1}$; $IS = 0,31 \pm 0,05 \text{ mm.s}^{-1}$) (100) y un sextete correspondiente a Fe magnético en forma de pequeñas partículas de óxidos (los parámetros magnéticos obtenidos son asimilables a los del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (100)).

La Figura 16 muestra el espectro experimental, con las líneas de absorción ajustadas mediante el programa descrito en el capítulo anterior, de una de las muestras de cerámica ática y la Tabla III recoge los valores de los parámetros Mössbauer, calculados de los correspondientes espectros ajustados, de las muestras de este grupo de cerámica.

Asimismo, la Tabla IV muestra los parámetros correspondientes a dos espectros de una misma muestra de cerámica ática realizados a temperaturas de 298 K y 77 K. El ligero aumento en el porcentaje de la componente magnética del espectro efectuado a 77 K respecto al de 298 K, no es suficientemente significativo para establecer la existencia de especies superparamagnéticas en la muestra. Los valores de H_{ef} , diferentes en ambos espectros, son los esperados para el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ver la Tabla I).

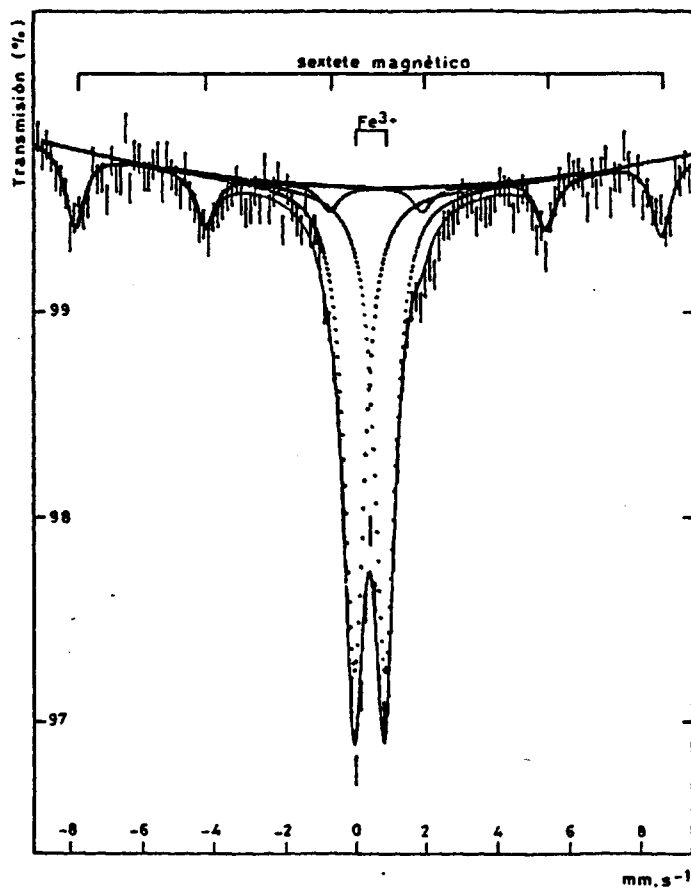


Figura 16.- Espectro típico de una cerámica férica a temperatura ambiente.

T A B L A I I I
PARAMETROS MÖSSBAUER DE MUESTRAS DE CERAMICA ATICA

	n° 11	n° 12	n° 13	n° 14	n° 15	valor medio
<u>Fe³⁺</u>						
Q_S (mm.s ⁻¹)	0,94 ± 0,01	0,90 ± 0,01	0,85 ± 0,01	0,94 ± 0,01	0,91 ± 0,01	0,91 ± 0,04
I_S (mm.s ⁻¹)	0,25 ± 0,02	0,31 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,30 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,31 ± 0,05
<u>Parte magnética</u>						
Q_S (mm.s ⁻¹)	-0,14 ± 0,02	-0,27 ± 0,07	-0,21 ± 0,05	-0,14 ± 0,02	-0,08 ± 0,04	-0,17 ± 0,07
I_S (mm.s ⁻¹)	0,38 ± 0,02	0,43 ± 0,04	0,44 ± 0,03	0,42 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,42 ± 0,02
H_{ef} (KG)	508 ± 1	514 ± 2	511 ± 2	510 ± 1	514 ± 1	511 ± 3
I_{mag}/I_{tot}	0,27 ± 0,01	0,16 ± 0,03	0,23 ± 0,03	0,32 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,24 ± 0,06

(IS referido a Fe metálico)

T A B L A I V

PARAMETROS MÖSSBAUER A TEMPERATURAS DE 298 K Y
77 K DE UNA MUESTRA DE CERAMICA ATICA

	cerámica n° 13	
	T = 298 K	T = 77 K
<u>Fe³⁺</u>		
QS (mm.s ⁻¹)	0,85 ± 0,01	0,88 ± 0,01
IS (mm.s ⁻¹)	0,38 ± 0,02	0,38 ± 0,02
<u>Parte magnética</u>		
QS (mm.s ⁻¹)	-0,21 ± 0,05	-0,16 ± 0,02
IS (mm.s ⁻¹)	0,44 ± 0,03	0,45 ± 0,02
H _{ef} (KG)	511 ± 2	525 ± 1
I _{mag} /I _{tot}	0,23 ± 0,03	0,29 ± 0,02

(IS referido a Fe metálico)

5.1.2. Cerámica suritálica.

La observación de los espectros Mössbauer correspondientes a las muestras de esta clase de cerámica nos ha permitido establecer dos subgrupos: "A" y "B".

Subgrupo A.- Doce muestras de cerámica suritálica presentaron espectros con un doblete paramagnético correspondiente a Fe^{3+} ($QS = 0,89 \pm 0,04 \text{ mm.s}^{-1}$; $IS = 0,29 \pm 0,04 \text{ mm.s}^{-1}$), similar al de la cerámica ática, y un sextete magnético. En los espectros de cuatro de estas muestras se puede identificar, además, un doblete de intensidad insignificante correspondiente a Fe^{2+} . Las Figuras 17 y 18 muestran los dos tipos de espectros observados en este subgrupo y los valores de los correspondientes parámetros Mössbauer se presentan en la Tabla V.

Subgrupo B.- Los espectros de las siete muestras de cerámica suritálica encuadradas en este subgrupo mostraron: a) una pareja de dobletes correspondientes a dos sitios de Fe^{3+} ; b) dobletes asimilables a uno o dos sitios de iones ferrosos (excepto en una de las muestras); c) el típico sextete magnético. Dos espectros Mössbauer (con y sin Fe^{2+}) representativos de este subgrupo se ofrecen en las Figuras 19 y 20 y la Tabla VI muestra los parámetros Mössbauer del subgrupo.

Por otra parte, la Tabla VII muestra los parámetros Mössbauer a 298 K y 77 K de dos muestras de cerámica suritálica correspondientes a los subgrupos A y B. Al igual que en el caso de la cerámica ática la

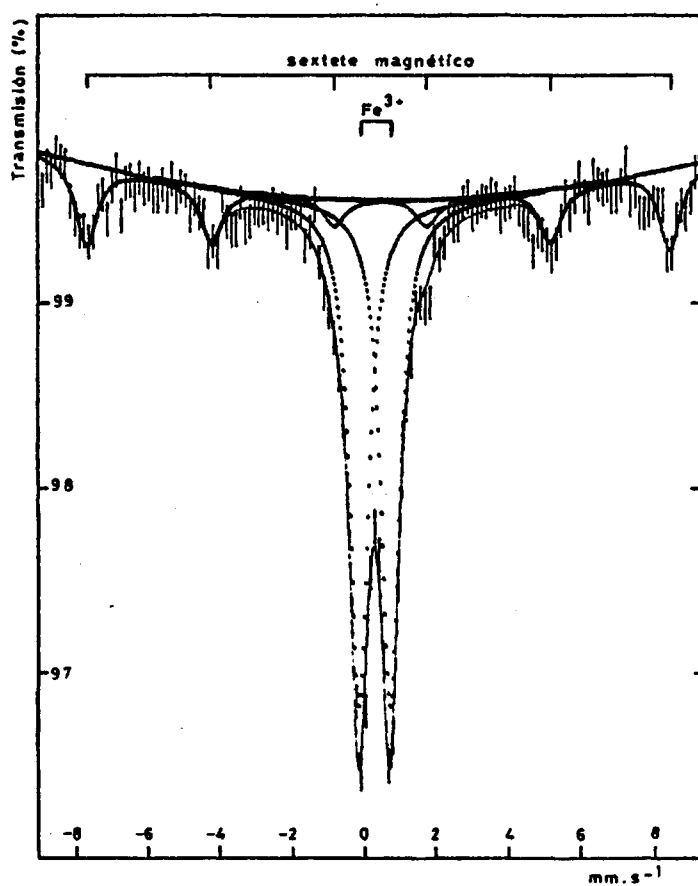


Figura 17.- Espectro típico de una cerámica suritálica del subgrupo "A" (sin Fe²⁺) a temperatura ambiente.

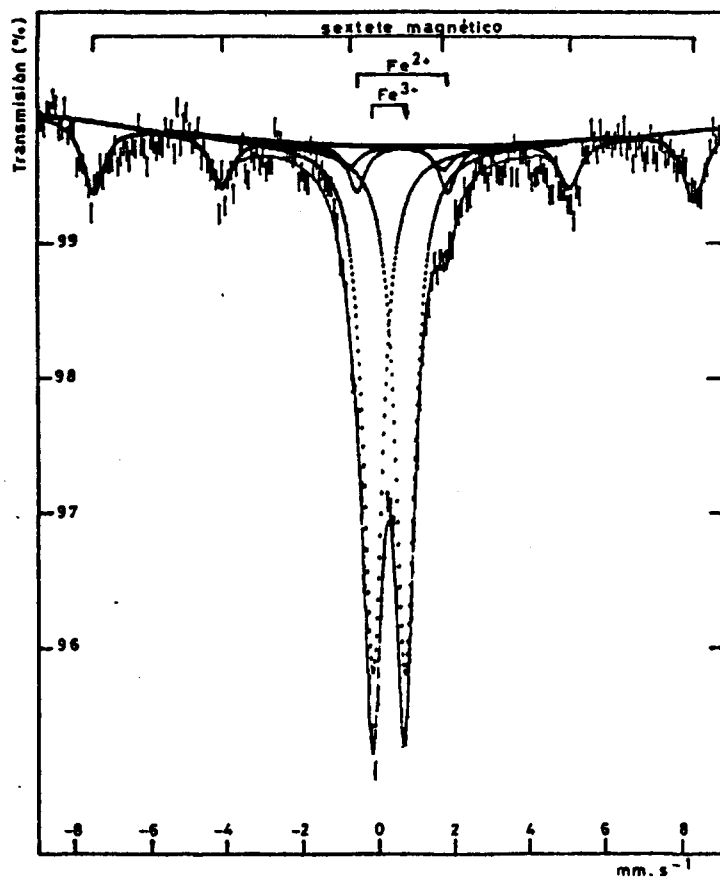


Figura 18.- Espectro típico de una cerámica suritálica del sub grupo "A" (con Fe²⁺) a temperatura ambiente.

T A B L A V

PARAMETROS MÓSSBAUER DE MUESTRAS DE CERAMICA SURITALICA (GRUPO "A")

MUESTRA	Fe ³⁺ paramagnético		Fe ²⁺ (sitios I y II)		Componente Magnética				I _{Fe²⁺} /I _{Fe³⁺}
	QS (mm.s ⁻¹)	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	IS (mm.s ⁻¹)	H _{ef} (KG)	I _{mag} /I _{tot}	
16	0,89 ± 0,01	0,28 ± 0,01	-	-	-0,13 ± 0,02	0,40 ± 0,01	506 ± 1	0,30 ± 0,02	-
17	0,87 ± 0,01	0,28 ± 0,01	-	-	-0,09 ± 0,06	0,40 ± 0,03	502 ± 2	0,27 ± 0,03	-
18	0,95 ± 0,01	0,31 ± 0,01	-	-	-0,15 ± 0,03	0,43 ± 0,02	510 ± 1	0,27 ± 0,03	-
19	0,82 ± 0,01	0,27 ± 0,01	-	-	-0,17 ± 0,03	0,38 ± 0,02	509 ± 1	0,36 ± 0,02	-
20	0,86 ± 0,01	0,26 ± 0,01	-	-	-0,13 ± 0,05	0,41 ± 0,03	506 ± 2	0,23 ± 0,03	-
21	0,88 ± 0,01	0,25 ± 0,01	-	-	-0,18 ± 0,03	0,32 ± 0,03	496 ± 1	0,38 ± 0,03	-
22	0,87 ± 0,01	0,25 ± 0,02	-	-	-0,06 ± 0,02	0,44 ± 0,02	505 ± 1	0,36 ± 0,02	-
30	0,88 ± 0,01	0,25 ± 0,02	-	-	-0,01 ± 0,02	0,43 ± 0,02	491 ± 1	0,29 ± 0,02	-
24	0,85 ± 0,01	0,25 ± 0,02	2,42 ± 0,05	0,60 ± 0,03	-0,04 ± 0,03	0,40 ± 0,02	498 ± 1	0,22 ± 0,02	0,06 ± 0,01
25	0,89 ± 0,01	0,37 ± 0,02	2,31 ± 0,03	0,91 ± 0,02	-0,12 ± 0,02	0,49 ± 0,02	503 ± 1	0,19 ± 0,01	0,18 ± 0,01
29	0,88 ± 0,01	0,34 ± 0,02	2,11 ± 0,06	0,75 ± 0,03	-0,12 ± 0,03	0,53 ± 0,03	500 ± 1	0,21 ± 0,02	0,14 ± 0,01
31	0,98 ± 0,01	0,31 ± 0,01	2,23 ± 0,03	1,16 ± 0,01	-0,23 ± 0,04	0,43 ± 0,03	500 ± 1	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,01
VALOR MEDIO	0,89 ± 0,04	0,29 ± 0,04	-	-	-0,12 ± 0,06	0,42 ± 0,05	502 ± 6	0,26 ± 0,09	-

(IS referido a Fe metálico)

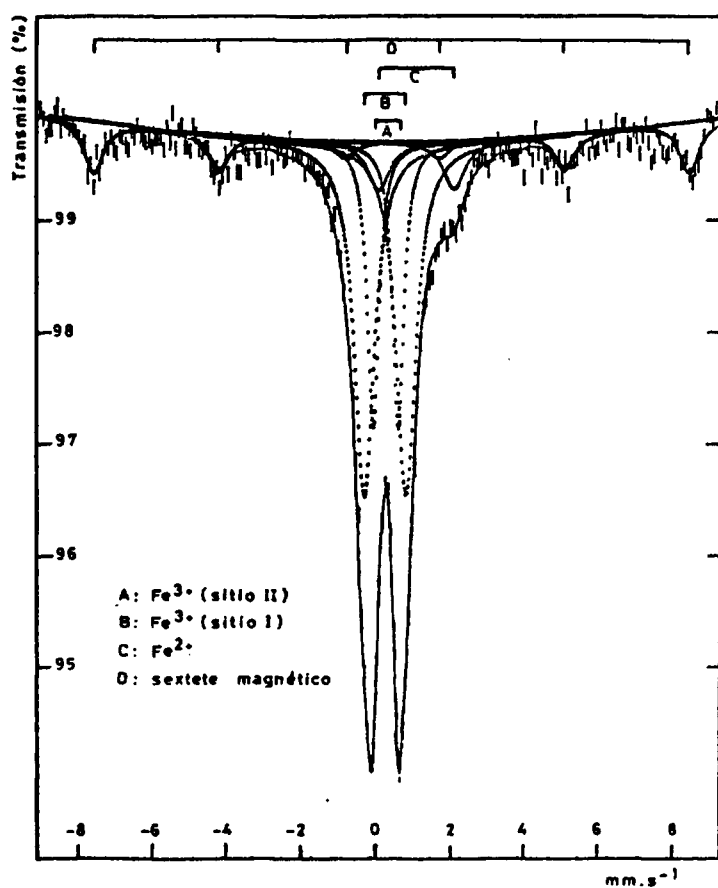


Figura 19.- Espectro típico de una cerámica suritálica del sub grupo "B" a temperatura ambiente.

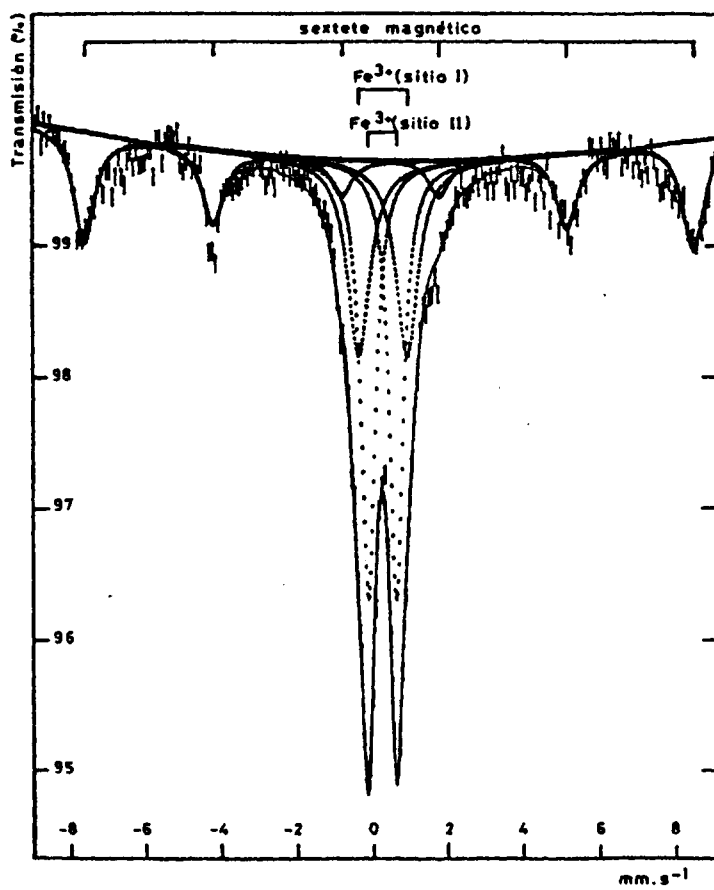


Figura 20.- Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra nº 27 correspondiente al subgrupo "B" de cerámica suritálica.

T A B L A V I

PARAMETROS MÖSSBAUER DE MUESTRAS DE CERAMICA SURITALICA (GRUPO "B")

	23	26	28	32	33	34	27	Valor medio	
$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+}}$ (sitio I)	QS (mm.s ⁻¹)	1,12 ± 0,04	1,08 ± 0,04	1,15 ± 0,03	1,02 ± 0,02	1,08 ± 0,04	1,10 ± 0,03	1,27 ± 0,07	1,12 ± 0,08
	IS (mm.s ⁻¹)	0,27 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,30 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,26 ± 0,03
$\frac{Fe^{3+}}{Fe^{3+}}$ (sitio II)	QS (mm.s ⁻¹)	0,68 ± 0,02	0,66 ± 0,02	0,69 ± 0,01	0,67 ± 0,02	0,69 ± 0,03	0,69 ± 0,01	0,74 ± 0,01	0,69 ± 0,03
	IS (mm.s ⁻¹)	0,28 ± 0,02	0,30 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,32 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,27 ± 0,03
$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}}$ (sitio I)	QS (mm.s ⁻¹)	2,02 ± 0,05	-	-	2,17 ± 0,08	2,22 ± 0,09	-	-	2,14 ± 0,10
	IS (mm.s ⁻¹)	1,10 ± 0,03	-	-	1,03 ± 0,05	1,04 ± 0,05	-	-	1,06 ± 0,04
$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}}$ (sitio II)	QS (mm.s ⁻¹)	-	1,68 ± 0,03	1,63 ± 0,19	-	1,45 ± 0,05	1,63 ± 0,07	-	1,60 ± 0,10
	IS (mm.s ⁻¹)	-	0,86 ± 0,03	0,68 ± 0,17	-	0,85 ± 0,02	0,75 ± 0,08	-	0,79 ± 0,09
Parte magnética	QS (mm.s ⁻¹)	-0,02 ± 0,03	-0,05 ± 0,02	-0,08 ± 0,01	-0,10 ± 0,01	-0,03 ± 0,03	-0,11 ± 0,03	-0,06 ± 0,02	-0,06 ± 0,03
	IS (mm.s ⁻¹)	0,43 ± 0,02	0,44 ± 0,02	0,46 ± 0,02	0,46 ± 0,02	0,43 ± 0,02	0,46 ± 0,02	0,42 ± 0,02	0,45 ± 0,02
	H _{ef} (KG)	499 ± 1	496 ± 1	509 ± 1	505 ± 1	494 ± 1	504 ± 1	503 ± 1	501 ± 5
	I _{mag} /I _{tot}	0,15 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,31 ± 0,03	0,22 ± 0,06
I _{Fe²⁺} /I _{Fe³⁺}	0,09 ± 0,01	0,25 ± 0,03	0,07 ± 0,03	0,11 ± 0,01	0,69 ± 0,11	0,11 ± 0,03	-	-	

(IS referido a Fe metálico)

T A B L A V I I

PARAMETROS MÖSSBAUER A TEMPERATURAS DE 298 K Y 77 K DE DOS
MUESTRAS DE CERAMICA SURITALICA (GRUPOS "A" Y "B")

	cerámica n ^o 17		cerámica n ^o 27	
	T = 298 K	T = 77 K	T = 298 K	T = 77 K
<u>Fe³⁺</u> <u>(sitio I)</u>				
QS (mm.s ⁻¹)	0,87 ± 0,01	0,91 ± 0,01	1,27 ± 0,07	1,27 ± 0,04
IS (mm.s ⁻¹)	0,28 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,25 ± 0,02	0,30 ± 0,01
<u>Fe³⁺</u> <u>(sitio II)</u>				
QS (mm.s ⁻¹)	-	-	0,74 ± 0,01	0,71 ± 0,01
IS (mm.s ⁻¹)	-	-	0,23 ± 0,02	0,28 ± 0,01
<u>Parte</u> <u>magnética</u>				
QS (mm.s ⁻¹)	-0,09 ± 0,06	-0,10 ± 0,04	-0,06 ± 0,02	-0,02 ± 0,01
IS (mm.s ⁻¹)	0,40 ± 0,03	0,44 ± 0,03	0,42 ± 0,02	0,44 ± 0,01
H _{ef} (KG)	502 ± 2	520 ± 2	503 ± 1	503 ± 1
I _{mag} /I _{tot}	0,27 ± 0,03	0,35 ± 0,04	0,31 ± 0,03	0,38 ± 0,01

(IS referido a Fe metálico)

diferencia en los resultados obtenidos a las dos temperaturas citadas, no se puede atribuir a superparamagnetismo.

5.1.3. Cerámica ibérica.

Los espectros Mössbauer de las cerámicas pintadas ("P") y grises ("G") presentaron: a) un doblete paramagnético ($QS = 1,00 \pm 0,06$ mm.s⁻¹; $IS = 0,34 \pm 0,02$ mm.s⁻¹) correspondiente a Fe³⁺ en coordinación octaédrica (100); b) un segundo doblete ($QS = 2,25 \pm 0,07$ mm.s⁻¹; $IS = 1,15 \pm 0,03$ mm.s⁻¹), típico de Fe²⁺, también en coordinación octaédrica (14e); c) un sextete característico de Fe magnético. El grupo de cerámica gris y una de las muestras de cerámica pintada (la P-4) presentaron, además, un tercer doblete ($QS = 1,75 \pm 0,13$ mm.s⁻¹; $IS = 0,89 \pm 0,08$ mm.s⁻¹) semejante al obtenido por G. LONGWORTH y S. E. WARREN (115) para la superficie vidriada negra de cerámicas etruscas, cuyos parámetros corresponden a iones ferrosos de espín alto, tales como los constituyentes de algunos silicatos ferromagnesianos (12).

Las Figuras 21 y 22 muestran los espectros típicos de los grupos "P" y "G" y en la Figura 23 puede observarse la semejanza del espectro correspondiente a la muestra P-4 con los espectros de las cerámicas grises.

Por otra parte, la figura 24 muestra los espectros Mössbauer correspondientes a la corteza y al núcleo de una de las muestras de cerámica pintada con núcleo oscuro (P-3). Tal y como se desprende de la figura, la diferencia entre corteza y núcleo concierne únicamente a la relación Fe²⁺/Fe³⁺ (0,04 para la corteza y 0,31 para el núcleo) y ésta

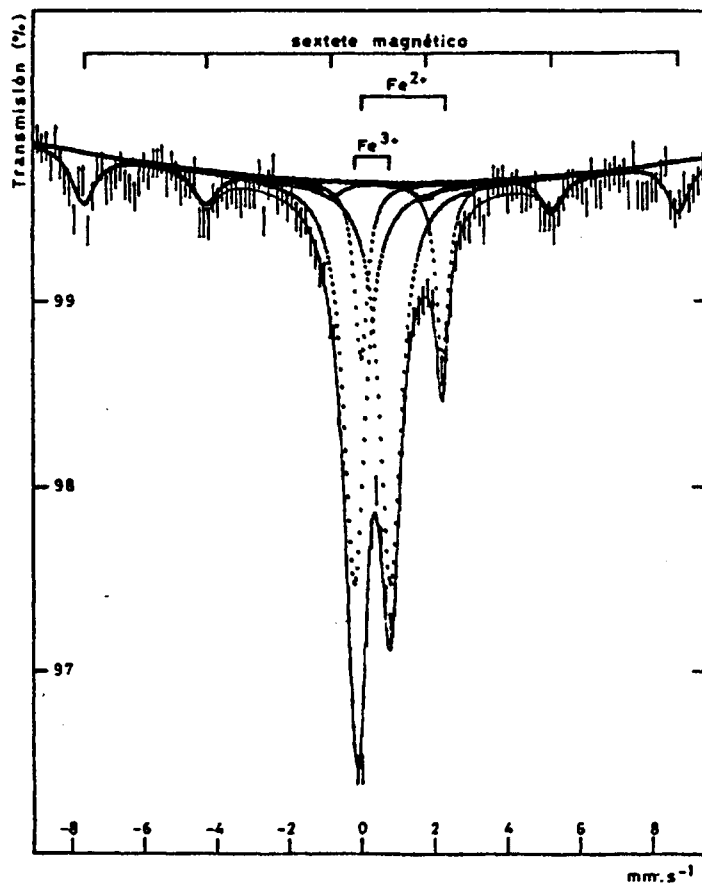


Figura 21.- Espectro típico de una cerámica ibérica pintada ("P1") a temperatura ambiente.

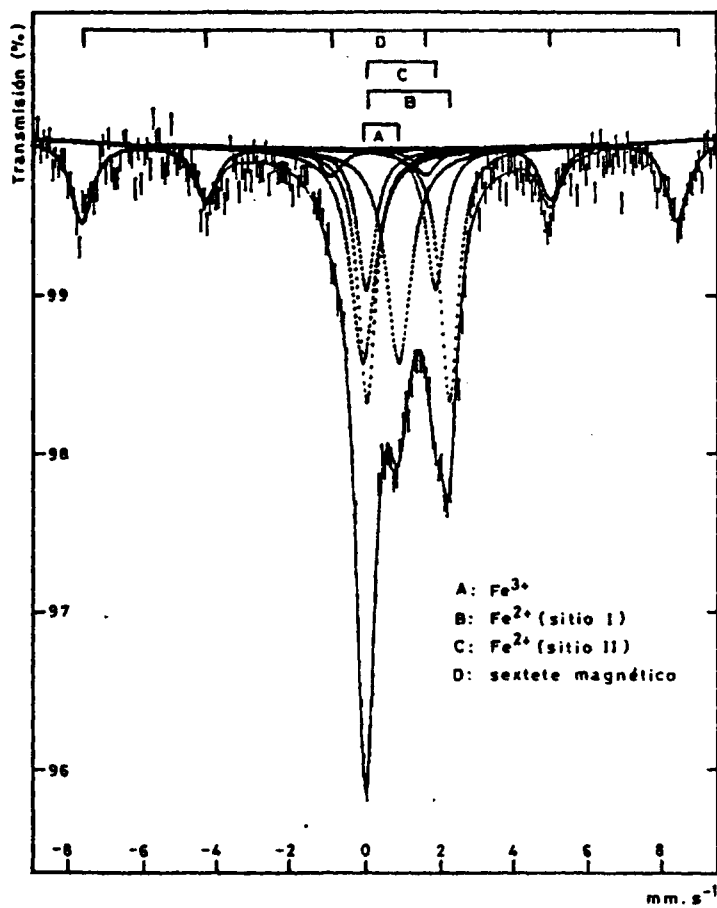


Figura 22.- Espectro típico de una cerámica ibérica gris ("G") a temperatura ambiente.

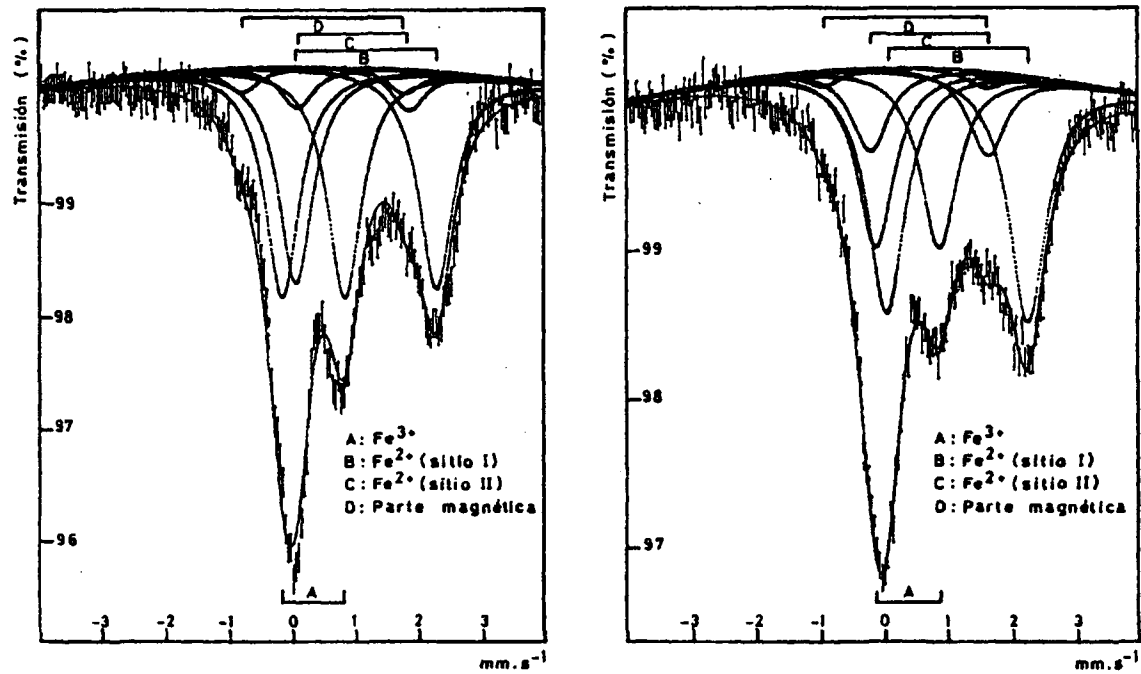


Figura 23.- Espectros Mössbauer a velocidad baja de la muestra de cerámica ibérica pintada (P-4) con mayor porcentaje de iones ferrosos (izquierda) y de una de las muestras de cerámica ibérica gris (derecha).

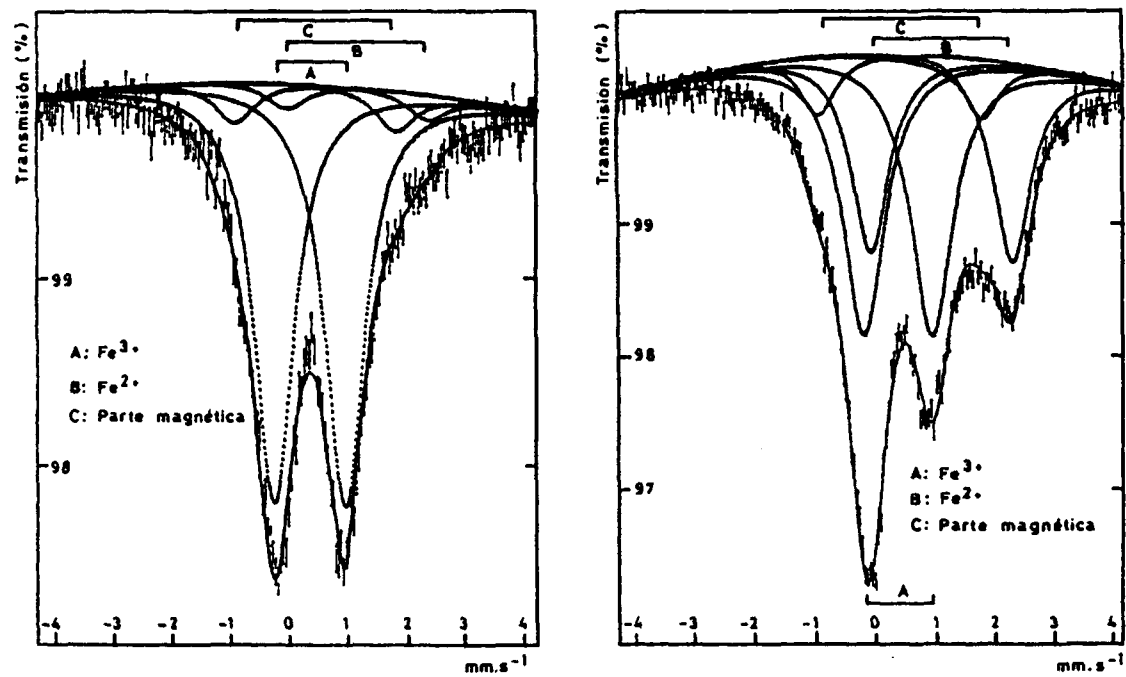


Figura 24.- Espectros Mössbauer a velocidad baja de la corteza (izquierda) y del núcleo (derecha) de una de las muestras con núcleo oscuro del grupo de cerámica ibérica pintada ('P1').

es atribuible al efecto citado en el apartado 2.1.5.2. que, genéricamente, da lugar a la formación de núcleo oscuro en las cerámicas.

Las cerámicas ibéricas hechas a mano (grupo "M") exhiben un doblete de Fe^{3+} , otro de Fe^{2+} y un sextete magnético, con $H_{ef} = 491 \pm 4$ KG, significativamente inferior al obtenido para los grupos "P" y "G". La Figura 25 muestra el espectro Mössbauer de una de las cerámicas del grupo "M".

Las Tablas VIII, IX y X muestran los parámetros Mössbauer de los tres grupos de cerámica ibérica y la Tabla XI ofrece los parámetros a 298 K y 77 K de tres muestras representativas de los grupos "P", "G" y "M". Resulta significativo el aumento en la intensidad del sextete magnético correspondiente al espectro a 77 K de la cerámica "G". Las cerámicas "P" y "M", sin embargo, siguen el comportamiento de la ática y suritálica.

5.1.4. Pruebas de cocción.

Se cocieron trozos de la cerámica ibérica a diferentes atmósferas y temperaturas en la forma descrita en el apartado 4.1.4. Para una cerámica determinada la prueba de cocción consistió en cocer la cerámica original en atmósfera reductora durante 1 - 2 horas, y, a continuación, someter la cerámica recocida resultante a una segunda cocción oxidante (también de 1 - 2 horas de duración). La primera cocción reductora produjo, en todos los casos, cerámica de color gris (la cerámica ibérica gris intensificó sustancialmente su color). La segunda cocción

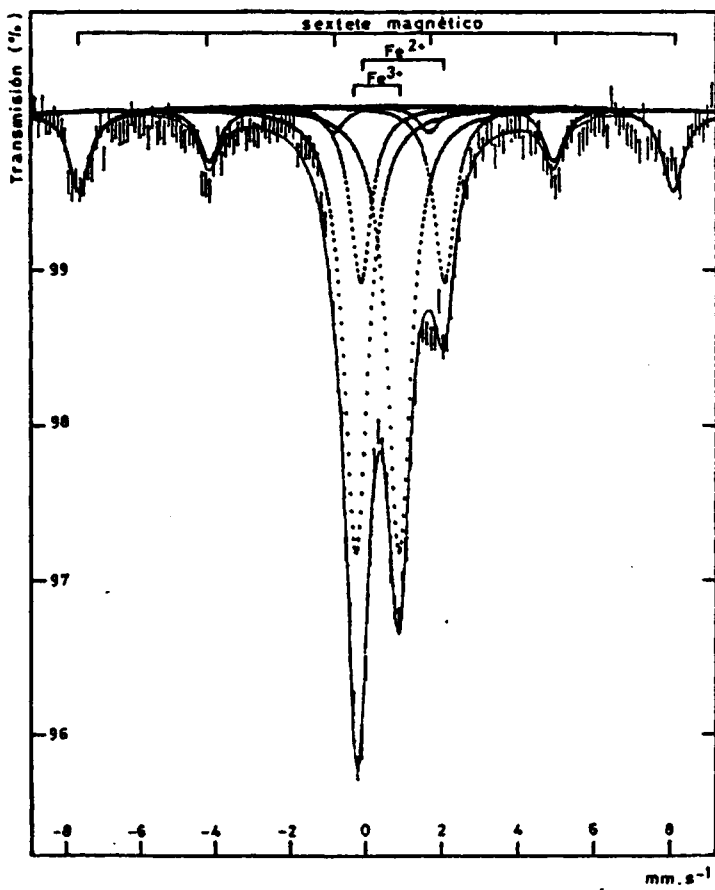


Figura 25.- Espectro típico de una cerámica ibérica hecha a mano ("M") a temperatura ambiente.

T A B L A V I I I

PARAMETROS MÖSSBAUER DE MUESTRAS DE CERAMICA IBERICA (GRUPO "P")

	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	Valor medio
<u>Fe³⁺</u>						
QS (mm.s ⁻¹)	0,94 ± 0,01	0,90 ± 0,01	1,08 ± 0,01	1,00 ± 0,01	1,11 ± 0,01	1,00 ± 0,09
IS (mm.s ⁻¹)	0,34 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,34 ± 0,01
<u>Fe²⁺</u>						
QS (mm.s ⁻¹)	2,22 ± 0,03	2,15 ± 0,01	2,18 ± 0,04	2,24 ± 0,02 1,78 ± 0,10	2,19 ± 0,03	2,20 ± 0,04
QS (mm.s ⁻¹)	1,14 ± 0,02	1,15 ± 0,01	1,08 ± 0,02	1,18 ± 0,01 0,97 ± 0,05	1,12 ± 0,01	1,13 ± 0,04
<u>Parte magnética</u>						
QS (mm.s ⁻¹)	0,05 ± 0,08	-0,03 ± 0,04	-0,05 ± 0,03	-0,13 ± 0,05	-0,06 ± 0,02	-0,04 ± 0,06
IS (mm.s ⁻¹)	0,48 ± 0,04	0,40 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,03	0,44 ± 0,02	0,43 ± 0,03
H _{ef} (KG)	509 ± 3	515 ± 1	511 ± 1	506 ± 2	506 ± 1	509 ± 4
I _{mag} /I _{tot}	0,18 ± 0,03	0,21 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,22 ± 0,03	0,22 ± 0,01	0,21 ± 0,02
I _{Fe²⁺} /I _{Fe³⁺}	0,21 ± 0,02	0,49 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,68 ± 0,04	0,07 ± 0,01	0,32 ± 0,26

(IS referido a Fe metálico)

T A B L A I X
PARAMETROS MÖSSBAUER DE MUESTRAS DE CERAMICA IBERICA (GRUPO "G")

	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	Valor medio	
$\frac{Fe^{3+}}{Fe}$	QS (mm. s ⁻¹)	0,98 ± 0,04	0,98 ± 0,02	1,06 ± 0,01	1,00 ± 0,01	1,00 ± 0,03	1,00 ± 0,03
	IS (mm. s ⁻¹)	0,35 ± 0,02	0,32 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,35 ± 0,02	0,34 ± 0,02
$\frac{Fe^{2+}}{Fe}$ (sitio I)	QS (mm. s ⁻¹)	2,35 ± 0,02	2,29 ± 0,02	2,34 ± 0,02	2,29 ± 0,02	2,24 ± 0,03	2,30 ± 0,04
	IS (mm. s ⁻¹)	1,15 ± 0,01	1,18 ± 0,01	1,15 ± 0,01	1,19 ± 0,01	1,17 ± 0,02	1,17 ± 0,02
$\frac{Fe^{2+}}{Fe}$ (sitio II)	QS (mm. s ⁻¹)	1,90 ± 0,07	1,65 ± 0,06	1,77 ± 0,11	1,55 ± 0,07	1,84 ± 0,10	1,74 ± 0,14
	IS (mm. s ⁻¹)	0,95 ± 0,04	0,93 ± 0,03	0,76 ± 0,05	0,89 ± 0,04	0,81 ± 0,05	0,89 ± 0,08
Parte magnética	QS (mm. s ⁻¹)	-0,06 ± 0,02	0,01 ± 0,03	0,10 ± 0,05	0,05 ± 0,05	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,06
	IS (mm. s ⁻¹)	0,39 ± 0,02	0,36 ± 0,02	0,38 ± 0,04	0,27 ± 0,04	0,35 ± 0,03	0,35 ± 0,05
	H _{ef} (KG)	501 ± 1	502 ± 1	497 ± 2	497 ± 2	500 ± 1	499 ± 2
	I _{mag} / I _{tot}	0,19 ± 0,04	0,06 ± 0,01	0,20 ± 0,03	0,10 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,15 ± 0,07
I _{Fe²⁺} /I _{Fe³⁺}	1,29 ± 0,06	4,98 ± 0,20	1,03 ± 0,05	1,60 ± 0,10	1,51 ± 0,05	2,10 ± 1,63	

(IS referido a Fe metálico)

T A B L A X

PARAMETROS MÖSSBAUER DE MUESTRAS DE CERAMICA IBERICA (GRUPO "M")

	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	Valor medio
<u>Fe³⁺</u>						
QS (mm.s ⁻¹)	1,09 ± 0,01	1,18 ± 0,02	1,15 ± 0,01	1,21 ± 0,01	1,00 ± 0,01	1,13 ± 0,08
IS (mm.s ⁻¹)	0,33 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,37 ± 0,02	0,35 ± 0,03	0,37 ± 0,04	0,36 ± 0,02
<u>Fe²⁺</u>						
QS (mm.s ⁻¹)	2,33 ± 0,03	2,31 ± 0,03	2,45 ± 0,02	2,34 ± 0,02	-	2,36 ± 0,06
IS (mm.s ⁻¹)	1,11 ± 0,03	1,06 ± 0,03	1,11 ± 0,03	1,11 ± 0,03	-	1,10 ± 0,03
<u>Parte magnética</u>						
QS (mm.s ⁻¹)	-0,20 ± 0,08	-0,13 ± 0,04	-0,13 ± 0,07	-	-0,11 ± 0,06	-0,14 ± 0,04
IS (mm.s ⁻¹)	0,35 ± 0,04	0,39 ± 0,02	0,38 ± 0,04	-	0,45 ± 0,04	0,39 ± 0,04
H _{ef} (KG)	492 ± 3	497 ± 1	491 ± 2	-	486 ± 2	491 ± 4
I _{mag} /I _{tot}	0,15 ± 0,03	0,20 ± 0,02	0,21 ± 0,03	-	0,21 ± 0,03	0,19 ± 0,03
I _{Fe²⁺} /I _{Fe³⁺}	0,06 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,34 ± 0,02	0,12 ± 0,01	-	0,20 ± 0,13

(IS referido a Fe metálico)

T A B L A X I

PARAMETROS MÖSSBAUER A TEMPERATURAS DE 298 K Y 77 K DE TRES MUESTRAS DE CERAMICA IBERICA
CORRESPONDIENTES A CADA UNO DE LOS TRES GRUPOS ESTUDIADOS ("P", "G" Y "M")

	cerámica P-1		cerámica G-5		cerámica M-2		
	T = 298 K	T = 77 K	T = 298 K	T = 77 K	T = 298 K	T = 77 K	
Fe ³⁺	QS (mm.s ⁻¹)	0,94 ± 0,01	0,99 ± 0,02	1,00 ± 0,03	0,83 ± 0,06	1,18 ± 0,02	1,07 ± 0,02
	IS (mm.s ⁻¹)	0,34 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,35 ± 0,02	0,35 ± 0,03	0,39 ± 0,02	0,38 ± 0,02
Fe ²⁺ (sitio I)	QS (mm.s ⁻¹)	2,22 ± 0,03	2,30 ± 0,05	2,24 ± 0,03	2,58 ± 0,03	2,31 ± 0,03	2,36 ± 0,04
	IS (mm.s ⁻¹)	1,14 ± 0,02	1,15 ± 0,02	1,17 ± 0,02	1,12 ± 0,02	1,06 ± 0,03	1,08 ± 0,02
Fe ²⁺ (sitio II)	QS (mm.s ⁻¹)	-	-	1,84 ± 0,10	1,99 ± 0,04	-	-
	IS (mm.s ⁻¹)	-	-	0,81	0,05	0,99	0,03
Parte magnética	QS (mm.s ⁻¹)	0,05 ± 0,08	-0,11 ± 0,06	0,04 ± 0,03	0,05 ± 0,03	-0,13 ± 0,04	-0,18 ± 0,04
	IS (mm.s ⁻¹)	0,48 ± 0,04	0,43 ± 0,03	0,35 ± 0,03	0,39 ± 0,02	0,39 ± 0,02	0,48 ± 0,02
	H _{ef} (KG)	509 ± 3	517 ± 2	500 ± 1	510 ± 1	497 ± 1	507 ± 1
	I _{mag} /I _{tot}	0,18 ± 0,03	0,24 ± 0,03	0,20 ± 0,01	0,32 ± 0,03	0,20 ± 0,02	0,26 ± 0,03

(IS referido a Fe metálico)

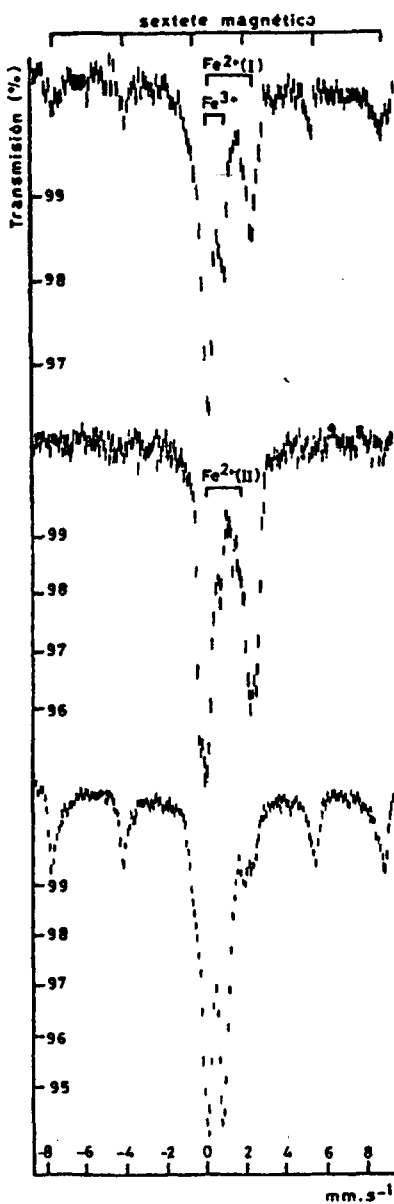
oxidante originó cerámica de color rojo.

La secuencia de cocción reductora-oxidante descrita fue efectuada para cada muestra a dos temperaturas diferentes: 850°C y 1000°C, aproximadamente.

Los espectros Mössbauer de las muestras recocidas, junto al de la cerámica original de partida, para cada una de las secuencias de cocción aplicadas a tres muestras correspondientes a los grupos "P", "G" y "M", se reúnen en las Figuras 26, 27, 28, 29, 30 y 31. Los espectros Mössbauer ponen de manifiesto la reducción a Fe^{2+} producida por la cocción reductora de una gran proporción del Fe^{3+} existente en la cerámica original. Esta situación se refleja en el aumento de la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ del espectro y en la aparición de un nuevo doblete correspondiente a un segundo sitio de Fe^{2+} . En el caso de las cerámicas "P" y "G" la reducción a 1000°C llegó a originar Fe metálico, cuyo sextete característico (Figuras 27b y 29b) destaca claramente del resto de las líneas espectrales. M. TAKEDA y col. (186) han observado también la producción de Fe metálico en la cerámica cocida a 1000°C en atmósfera reductora ($\text{N}_2 + \text{C}$).

La segunda cocción oxidante reoxidó a Fe^{3+} —ya en forma de iones paramagnéticos, ya en la de óxidos magnéticos— prácticamente todo el Fe^{2+} presente en las muestras recocidas, así como el Fe metálico producido en las cerámicas "P" y "G" por la cocción reductora a 1000°C.

Tal y como demuestran los espectros correspondientes, la diferencia entre las cerámicas recocidas en atmósfera oxidante a 850°C y a 1000°C, estribó en una mayor proporción de óxidos magnéticos así como en valores de H_{ef} más altos para las muestras recocidas a 1000°C.

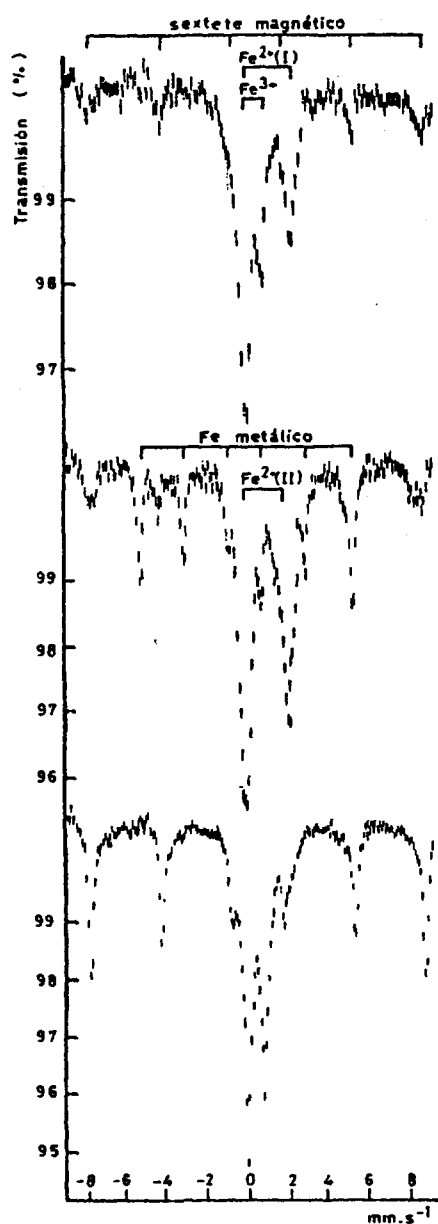


a): cerámica P-2 original
(Fe³⁺, Fe²⁺(sitio I) y Fe³⁺
magnético)

b): cerámica P-2 (a) recocida
en
atmósfera } T ≈ 850°C
reductora } t = 2 h.15 min.
(Fe³⁺, Fe²⁺(sitio I), Fe²⁺
(sitio II) y Fe³⁺ magnético)

c): cerámica P-2 recocida por
segunda vez = muestra (b)
recocida en
atmósfera } T ≈ 850°C
oxidante } t = 1 h.15 min.
(Fe³⁺, Fe²⁺(sitio I) y Fe³⁺
magnético)

Figura 26.- Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las dos muestras obtenidas de la prueba de cocción a 850°C de una cerámica ibérica pintada.



a): cerámica P-2 original

(Fe^{3+} , Fe^{2+} (sitio I) y Fe^{3+} magnético)

b): cerámica P-2 (a) recocida en

atmósfera } $T \approx 1000^\circ\text{C}$
reductora } $t = 1\text{h. } 20\text{ min.}$

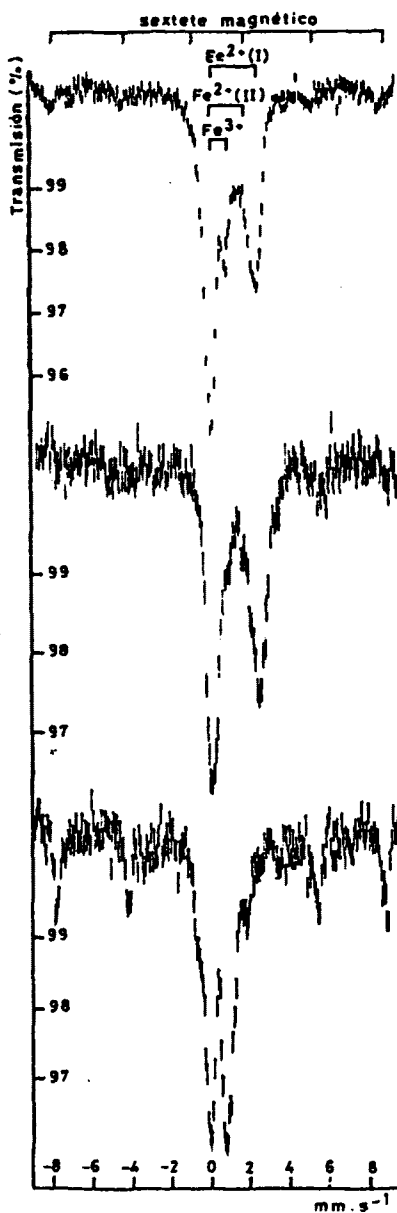
(Fe^{3+} , Fe^{2+} (sitio I), Fe^{2+} sitio II), Fe metálico y Fe^{3+} magnético)

c): cerámica P-2 recocida por segunda vez = muestra (b) recocida en

atmósfera } $T \approx 1000^\circ\text{C}$
oxidante } $t = 1\text{ h.}$

(Fe^{3+} , Fe^{2+} (sitio I) y Fe^{3+} magnético)

Figura 27.- Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las dos muestras obtenidas de la prueba de cocción a 1000°C de una cerámica ibérica pintada.

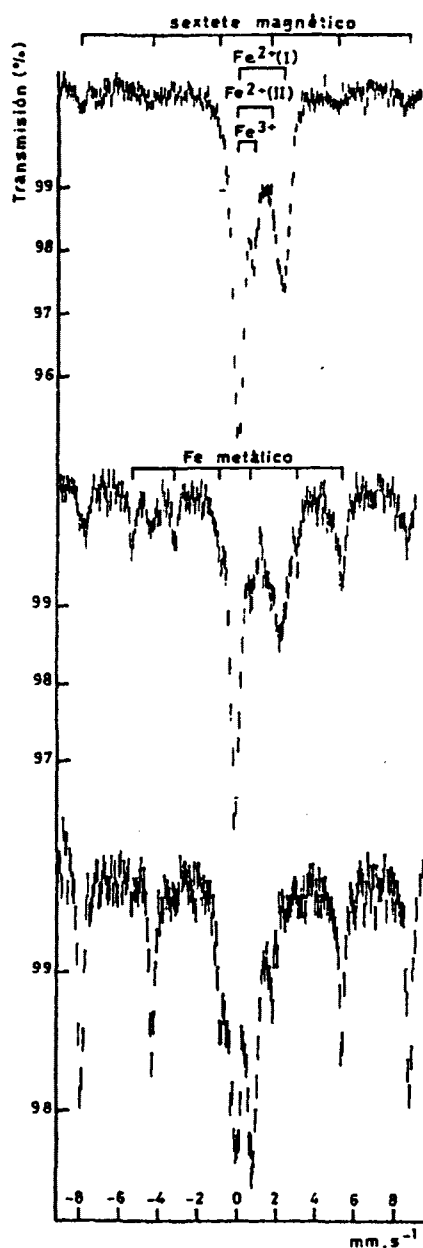


a): cerámica G-4 original
 (Fe^{3+} , Fe^{2+} (sitio I), Fe^{2+} (sitio II) y Fe^{3+} magnético)

b): cerámica G-4 (a) recocida en
 atmósfera } $T \approx 850^\circ\text{C}$
 reductora } $t = 1\text{h. } 30\text{ min.}$
 (Fe^{3+} , Fe^{2+} (sitio I), Fe^{2+} (sitio II) y Fe^{3+} magnético)

c): cerámica G-4 recocida por segunda vez = muestra (b) recocida en
 atmósfera } $T \approx 850^\circ\text{C}$
 oxidante } $t = 1\text{h. } 45\text{min.}$
 (Fe^{3+} , Fe^{2+} (sitio I) y Fe^{3+} magnético)

Figura 28.- Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las dos muestras obtenidas de la prueba de cocción a 850°C de una cerámica ibérica gris.



a): cerámica G-4 original
 $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}(\text{sitio I}), \text{Fe}^{2+}(\text{sitio II}) \text{ y } \text{Fe}^{3+} \text{ magnético})$

b): cerámica G-4 (a) recocida en

atmósfera } $T \approx 1000^\circ\text{C}$
 reductora } $t = 1\text{h.}30\text{min.}$

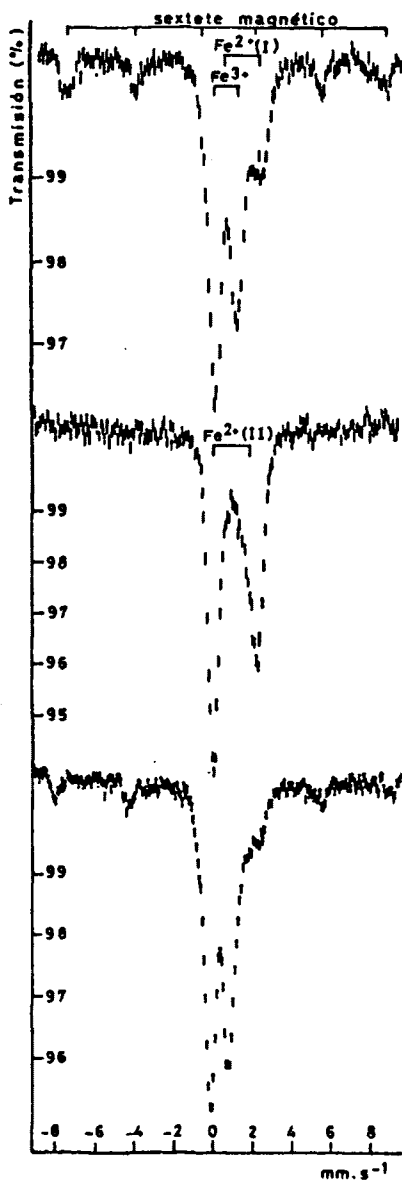
$(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}(\text{sitio I}), \text{Fe}^{2+}(\text{sitio II}), \text{Fe metálico} \text{ y } \text{Fe}^{3+} \text{ magnético})$

c): cerámica G-4 recocida por segunda vez = muestra (b) recocida en

atmósfera } $T \approx 1000^\circ\text{C}$
 oxidante } $t = 2\text{h.}$

$(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}(\text{sitio I}) ? \text{ y } \text{Fe}^{3+} \text{ magnético})$

Figura 29.- Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las dos muestras obtenidas de la prueba de cocción a 1000°C de una cerámica ibérica gris.



a): cerámica M-2 original
 (Fe^{3+} , Fe^{2+} (sitio I) y Fe^{3+} magnético)

b): cerámica M-2 (a) recocida en

atmósfera } $T \approx 850^\circ\text{C}$
 reductora } $t = 1\text{h. } 45\text{min.}$

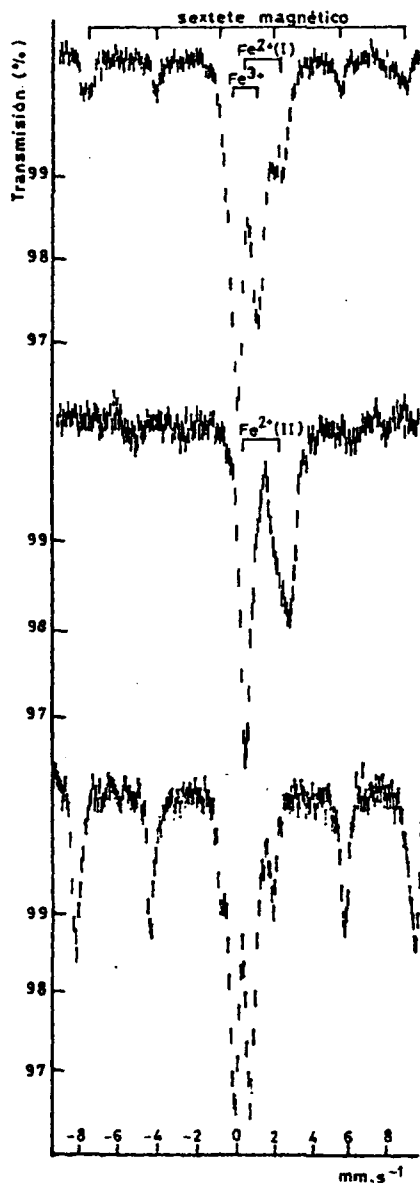
(Fe^{3+} , Fe^{2+} (sitio I), Fe^{2+} (sitio II) y Fe^{3+} magn. ?)

c): cerámica M-2 recocida por segunda vez = muestra (b) recocida en

atmósfera } $T \approx 850^\circ\text{C}$
 oxidante } $t = 1\text{h. } 45\text{min.}$

(Fe^{3+} , Fe^{2+} (sitio I) y Fe^{3+} magnético)

Figura 30.- Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las dos muestras obtenidas de la prueba de cocción a 850°C de una cerámica ibérica hecha a mano.



a): cerámica M-2 original
(Fe³⁺, Fe²⁺(sitio I) y Fe³⁺
magnético)

b): cerámica M-2 (a) recocida
en

atmósfera } T ≈ 1000°C
reductora } t = 1h. 30min.

(Fe³⁺, Fe²⁺(sitio I), Fe²⁺
(sitio II) y Fe³⁺ magnético)

c): cerámica M-2 recocida por
segunda vez = muestra (b)
recocida en

atmósfera } T ≈ 1000°C
oxidante } t = 2h.

(Fe³⁺, Fe²⁺(sitio I) ? y Fe³⁺
magnético)

Figura 31.- Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las dos muestras obtenidas de la prueba de cocción a 1000°C de una cerámica ibérica hecha a mano.

5.2. RESULTADOS DEL ANALISIS ELEMENTAL

Los resultados de los análisis de Fe, Al y Mg, efectuados por espectrometría de absorción atómica, correspondientes a las cinco muestras de cerámica ática y a otras cinco de cerámica suritálica (Tabla XII), como era esperado, permiten diferenciar claramente la cerámica ática de la suritálica.

La Tabla XIII muestra los resultados de los análisis, también de Fe, Al y Mg, de los tres grupos de cerámica ibérica. Se observa la similitud de los resultados obtenidos para las cerámicas "P" y "G" y la diferencia de éstos respecto a los de las cerámicas ática y suritálica (Tabla XII). La gran dispersión que presentan los resultados del grupo de cerámica "M" puede ser debida a la elevada proporción de inclusiones existente en la matriz arcillosa de estas muestras, así como al gran tamaño de dichas inclusiones.

5.3. RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO

5.3.1. Difracción de Rayos X.

En el Apéndice II se incluye una relación de los valores de los espaciados interplanares y de las intensidades de las líneas de difracción correspondientes, obtenidos de los difractogramas de Rayos X de polvo de las diferentes muestras de cerámica estudiadas. En la rela

T A B L A X I I

ANALISIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA DE LAS CERAMICAS ATICA Y SURITALICA

N ^o Muestra	% de hierro	% de aluminio	% de magnesio				
cerámica atica	11	5,73 ± 0,08	8,79 ± 0,74	4,08 ± 0,06			
	12	5,76 ± 0,08	8,52 ± 0,73	2,96 ± 0,05			
	13	5,80 ± 0,06	5,7 ± 0,2	8,79 ± 0,67	8,6 ± 0,7	3,04 ± 0,05	3,3 ± 0,5
	14	5,40 ± 0,09	8,00 ± 0,69	3,39 ± 0,05			
	15	5,74 ± 0,04	8,92 ± 0,74	2,88 ± 0,05			
cerámica suritalica	16	4,74 ± 0,04	10,27 ± 0,34	1,21 ± 0,04			
	17	4,53 ± 0,08	10,33 ± 0,35	1,45 ± 0,04			
	18	4,33 ± 0,03	4,4 ± 0,2	10,34 ± 0,33	10,3 ± 0,3	1,57 ± 0,04	1,5 ± 0,2
	19	4,22 ± 0,05	10,43 ± 0,34	1,63 ± 0,04			
	20	4,17 ± 0,09	10,15 ± 0,33	1,46 ± 0,04			

T A B L A X I I I
ANALISIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA DE LA CERAMICA IBERICA

Nº Muestra	% de hierro		% de aluminio		% de magnesio		
Cerámica "P"	P - 1	3,77 ± 0,05	7,35 ± 0,67		1,24 ± 0,03		
	P - 2	4,19 ± 0,05	7,40 ± 0,68		1,45 ± 0,04		
	P - 3	3,81 ± 0,06	3,98 ± 0,19	7,13 ± 0,66	7,52 ± 0,67	1,12 ± 0,04	1,28 ± 0,12
	P - 4	4,03 ± 0,03	7,65 ± 0,69		1,32 ± 0,04		
	P - 5	4,12 ± 0,06	8,08 ± 0,67		1,28 ± 0,04		
Cerámica "G"	G - 1	4,13 ± 0,05	7,58 ± 0,67		1,26 ± 0,04		
	G - 2	3,95 ± 0,04	7,78 ± 0,68		1,31 ± 0,04		
	G - 3	3,77 ± 0,03	3,96 ± 0,15	7,04 ± 0,67	7,47 ± 0,68	1,22 ± 0,03	1,24 ± 0,06
	G - 4	4,09 ± 0,04	7,35 ± 0,67		1,27 ± 0,04		
	G - 5	3,86 ± 0,05	7,62 ± 0,69		1,15 ± 0,04		
Cerámica "M"	M - 1	4,50 ± 0,05	11,1 ± 0,8		0,73 ± 0,01		
	M - 2	4,36 ± 0,09	8,1 ± 0,7		1,31 ± 0,04		
	M - 3	5,54 ± 0,05	4,5 ± 0,8	9,6 ± 0,7	9,3 ± 1,3	2,07 ± 0,04	1,3 ± 0,6
	M - 4	3,39 ± 0,02	7,9 ± 0,7		0,77 ± 0,04		
	M - 5	4,84 ± 0,07	9,7 ± 0,8		1,62 ± 0,04		

ción se especifica, asimismo, el mineral asignado a cada espaciado.

Por el procedimiento de la "huella digital" los difractogramas pueden clasificarse en tres grupos correspondientes a las especies arqueológicas siguientes: a) cerámicas ática y suritálica; b) cerámicas ibéricas pintada y gris; c) cerámica ibérica hecha a mano.

Aunque en los resultados de estos análisis se pueden observar algunas diferencias individualizadas —por ejemplo, el difractograma de la cerámica ibérica M-3 exhibe picos correspondientes a anfíboles que no aparecen en las otras muestras de su grupo y la cerámica suritálica n^o 31 presenta bien definido un pico a $d = 2,85 \text{ \AA}$ (asignable a ciánita) que en las restantes cerámicas de su grupo se confunde con el de la dolomita (Apéndice II)— en general, se ajustan al resumen de la Tabla XIV.

Por otra parte, se realizaron los difractogramas de las muestras correspondientes a la corteza y al núcleo de una de las muestras de cerámica ibérica pintada con núcleo oscuro. La diferencia entre los difractogramas (Figura 32) concierne, principalmente, a la intensidad del pico a $d = 3,04 \text{ \AA}$, asignado a la calcita.

Asimismo, el difractograma realizado a la muestra obtenida de la cocción en atmósfera reductora a 850°C de una cerámica ibérica gris (Figura 33) mostró la desaparición del pico correspondiente a la calcita presente en el difractograma de la cerámica original.

Como la presencia de la calcita en las cerámicas puede interpretarse como producida por la carbonatación del CaO de la cerámica y subsiguiente recristalización de CaCO_3 durante su enterramiento (148), realizamos el experimento siguiente: recocimos en atmósfera oxidante

T A B L A X I V

RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO POR DIFRACCION DE RAYOS X

	<u>Cerámica</u> <u>ática</u>	<u>Cerámica</u> <u>suritática</u>	<u>Cerámica</u> <u>ibérica "P"</u>	<u>Cerámica</u> <u>ibérica "G"</u>	<u>Cerámica</u> <u>ibérica "M"</u>
Micas	mb	mb	b	b	ma
Cuarzo	ma	ma	ma	ma	ma
Calcita	-	-	b	a	-
Feldesp. potásico	a	a	a	a	ma
Plagioclasa	a	a	a	a	ma
Dolomita	b	b	mb ?	mb ?	-
Wollastonita	b	b	mb	mb	mb ?

(ma = muy alto; a = alto; b = bajo; mb = muy bajo; - = no observado)

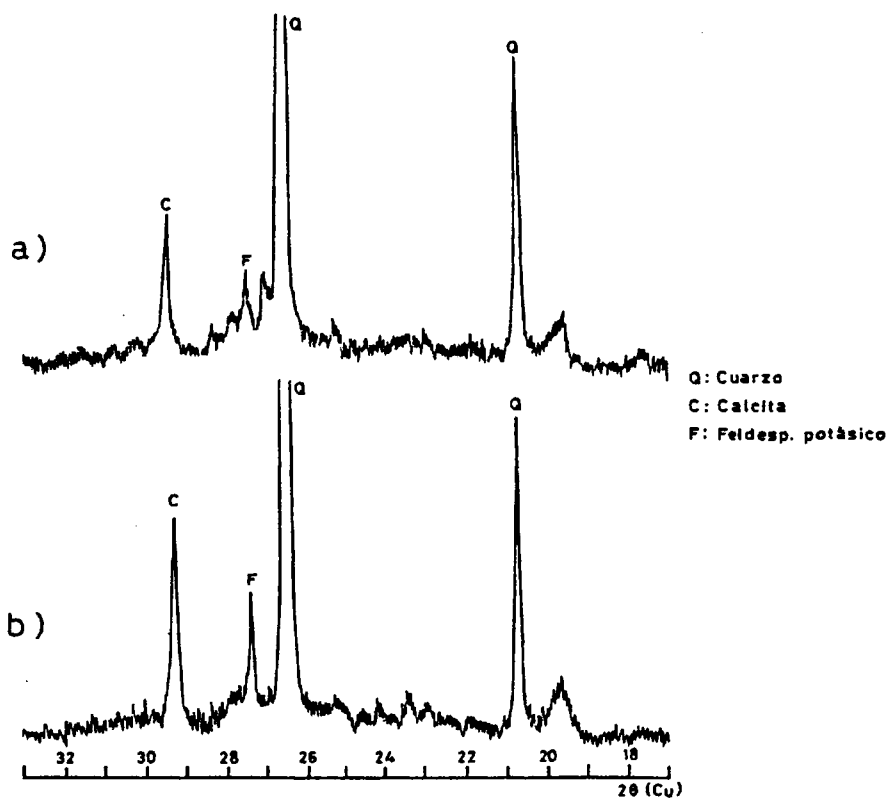


Figura 32.- Difractogramas de rayos X de la corteza (a) y del núcleo (b) de una de las muestras con núcleo oscuro del grupo de cerámica ibérica pintada.

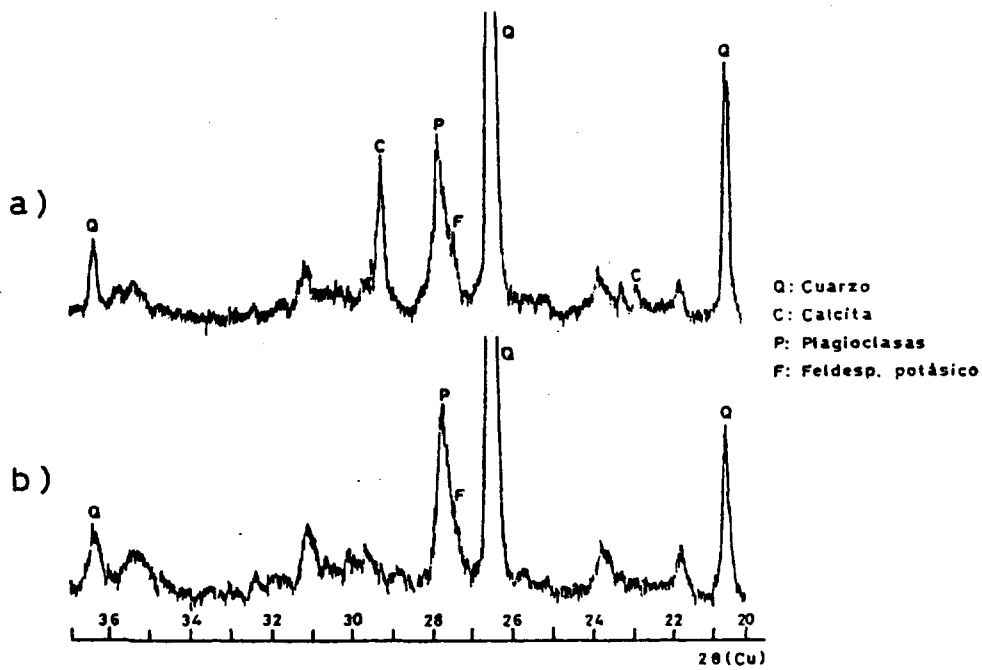


Figura 33.- Difractogramas de rayos X de una cerámica ibérica gris (a) y de la misma cerámica recocida, durante 1,5 h, a 850°C en atmósfera reductora (b). Se observa la ausencia del pico correspondiente a la calcita en el difractograma de la cerámica recocida.

un trozo de la cerámica ibérica gris con mayor contenido de calcita (la G-3) hasta la desaparición completa de dicho mineral. A continuación, sumergimos la muestra resultante en agua carbónica y se mantuvo así durante dos meses y medio. El difractograma de la muestra final no acusó el pico correspondiente a la calcita (Figura 34).

Por último, recocimos dos trozos de una cerámica ibérica hecha a mano (M-2) en atmósfera oxidante, uno a 850°C y otro a 950°C. Los difractogramas de las muestras obtenidas junto con el de la cerámica original se muestran en la Figura 35. Se observa la influencia de la temperatura de cocción sobre los picos asignados a los minerales micáceos y cómo éstos desaparecen, prácticamente, a los 950°C.

5.3.2. Análisis petrográfico.

Los resultados obtenidos del análisis petrográfico se muestran en el Apéndice II. Dado que este análisis tiene únicamente carácter positivo y que sólo se realizó el análisis de cuatro muestras de la cerámica ibérica hecha a mano, una de la pintada y otra de la gris, las deducciones basadas en estos resultados han de tomarse con cierta cautela.

No obstante, se puede constatar lo siguiente:

- La presencia de fósiles en las dos cerámicas ibéricas —pintada y gris— examinadas. En la cerámica gris la cantidad de fósiles es tan abundante que podría constituir un rasgo característico.

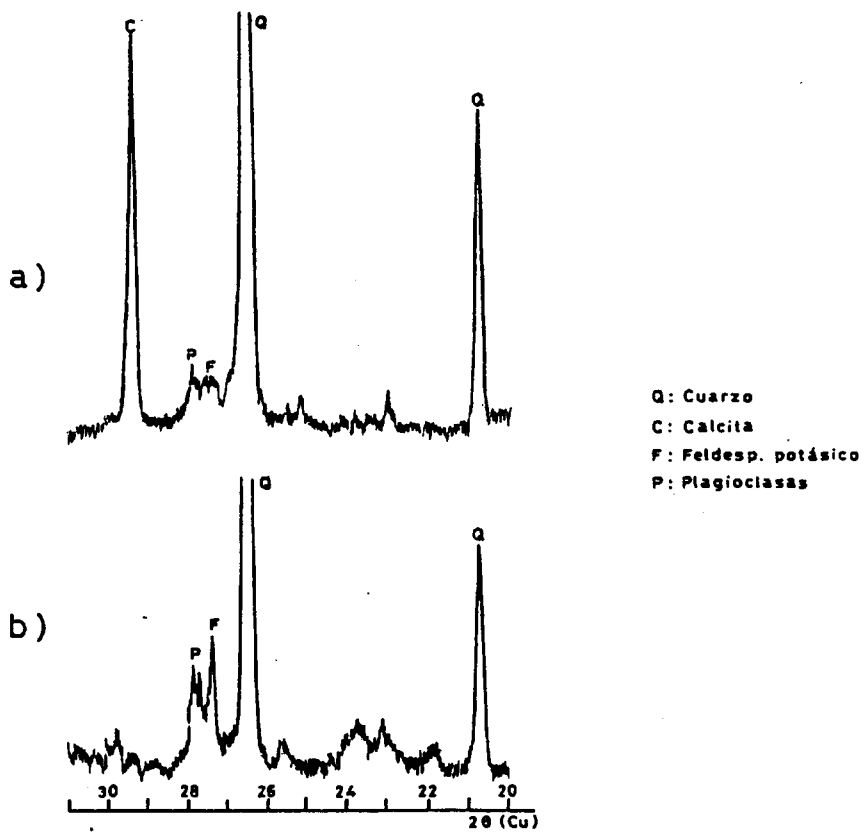


Figura 34.- Difractogramas de rayos X de una cerámica ibérica gris (a) y de la misma cerámica recocida a 850°C y sumergida durante 2,5 meses en agua carbónica (b).

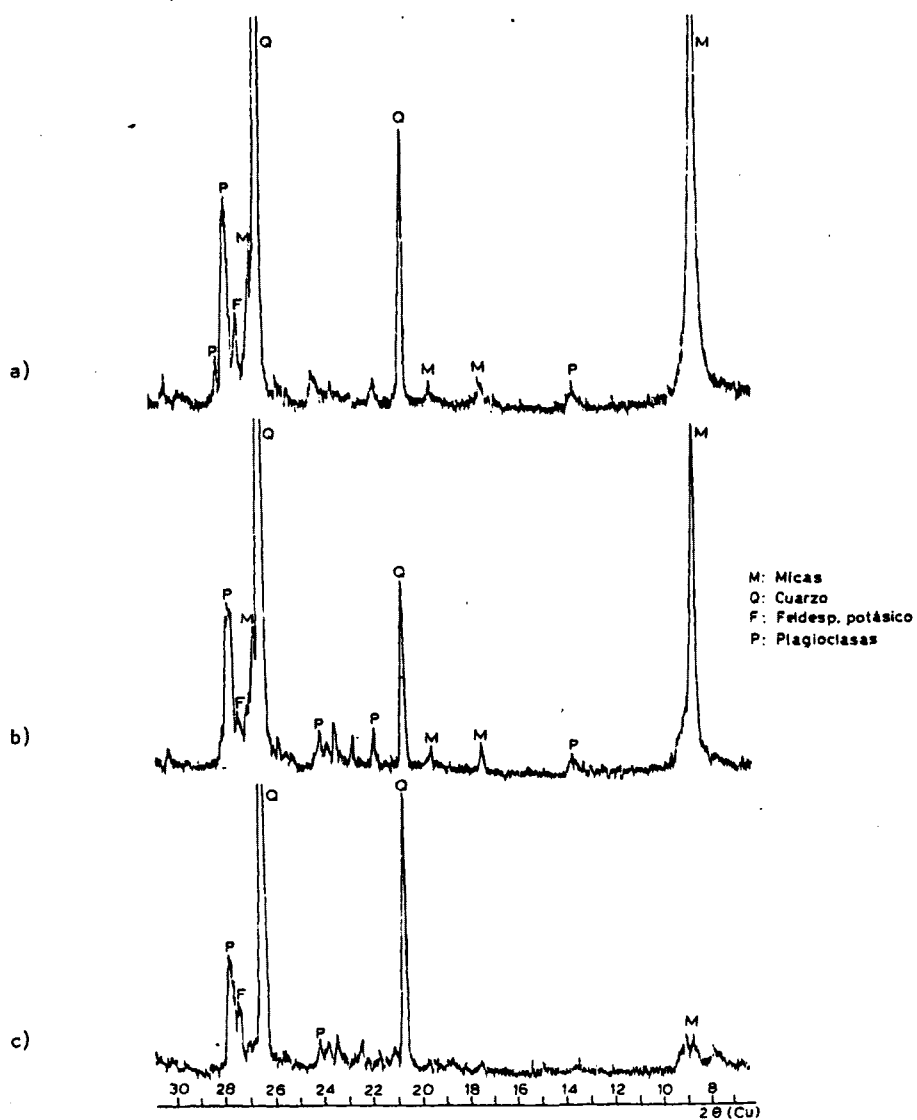


Figura 35.- Difractogramas de rayos X de una cerámica ibérica hecha a mano (a) y de la misma cerámica recocida a 850°C (b) y a 950°C (c). Se observa que los picos correspondientes a los minerales micáceos persisten después de una cocción a 850°C, mientras que desaparecen, prácticamente, con la cocción a 950°C.

- La calcita observada en la cerámica G-3 parece corresponder a una formación mineral y no a CaCO_3 recristalizado de la carbonatación del CaO durante el enterramiento de la cerámica.
- Los cristales de silimanita (englobados en plagioclasas) observados en la cerámica ibérica hecha a mano "M-1" pueden corresponder a una gneis de silimanita de metamorfismo regional.

Por otra parte, en el "Mapa Geológico de España" (IGME, Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria), hoja n^o 76 (Córdoba) las rocas de origen a las que pudieran pertenecer los minerales "Índice" observados en las cerámicas "M" (anfíbol, granate y silimanita) se encuentran situadas: a) a unos 70 Km al E-NE de Lora del Río, en la zona del río Guadiato y a \approx 4 Km al N de Santa María de la Tras-Sierra (complejo ígneo); b) al N (\approx 4 Km) de Lora del Río (esquistos y gneis).

Concretamente, en la hoja n^o 942, p. 24, del Mapa Geológico de España está descrito un nivel, perteneciente al tramo medio del cámbrico basal, que contiene micaesquistos y, en menor proporción, anfibolitas y gneises silimaníticos, situado al N de Lora del Río y atravesado por varios arroyos de la zona ("Churri", "del Gato", etc.).

Como los contornos de los clastos observados son muy angulosos hay que descartar la procedencia a) cuya lejanía de Lora del Río implicaría el arrastre de los clastos durante un largo trecho, con el consiguiente redondeado de cantos. El origen b), más probable, establecería la procedencia de la arcilla de las cerámicas "M" en alguno de los arroyos próximos a Lora del Río.

5.4. DISCUSION DE RESULTADOS

5.4.1. Origen o procedencia de las cerámicas.

Observamos que, de los parámetros Mössbauer obtenidos para las cerámicas estudiadas, el H_{ef} es el que diferencia más claramente los grupos arqueológicos establecidos, a saber:

	H_{ef} (KG)	
cerámica ática	511 ± 3	
cerámica suritálica	502 ± 6	(grupo "A")
	501 ± 5	(grupo "B")
cerámica ibérica "P"	509 ± 4	
cerámica ibérica "G"	499 ± 2	
cerámica ibérica "M"	491 ± 4	

Según CH. JANOT y col. (99) el valor del H_{ef} varía con el grado de sustitución del Fe por Al en la hematita $-(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3-$ y valores diferentes de H_{ef} indicarían, en principio, arcillas diferentes.

Sin embargo, en contradicción con los resultados de CH. JANOT, en las pruebas de cocción realizadas hemos observado que el valor del H_{ef} varía con la atmósfera del horno y con la temperatura de cocción. Así, en la prueba de cocción a $1000^{\circ}C$ de la cerámica P-2 (Figura 27) los valores de H_{ef} obtenidos para las muestras resultantes fueron:

		<u>H_{ef} (KG)</u>
	P-2 original	515 ± 1
(B)	P-2 { recocida en atmósfera reductora	507 ± 1
(C)	P-2 { recocida de nuevo en atmósfera oxidante	522 ± 1

En la cocción a 850°C de la misma cerámica el valor del H_{ef} de la muestra obtenida en la cocción oxidante (correspondiente a la C de la secuencia anterior) fue H_{ef} = 512 ± 1 KG.

Como veremos en el apartado siguiente, tenemos motivos para pensar que fueron próximos los parámetros de cocción de las cerámicas "P" y "M". Por ello, la diferencia entre los H_{ef} de estos dos grupos no podemos atribuirlos únicamente a las condiciones de la cocción. Esto nos lleva a sugerir el empleo de arcillas y/o desengrasantes diferentes en la fabricación de las cerámicas "P" y "M".

Por otra parte, como hemos citado en el apartado 3.4.2., en la cerámica los valores de los parámetros Mössbauer correspondientes a la parte no magnética de los espectros (Fe²⁺ y/o Fe³⁺) varían con las condiciones de la cocción realizada. Estos parámetros, por tanto, no aportan ningún dato a la hora de discutir la procedencia de la arcilla.

Las consideraciones anteriores nos llevan a suponer que si un grupo determinado de cerámicas presenta parámetros Mössbauer similares, es muy probable que dichas cerámicas hayan sido fabricadas con la misma arcilla e idénticas condiciones de cocción. Pero en modo alguno los

espectros Mössbauer servirían para identificar cerámicas del mismo origen que hubiesen sido fabricadas con diferentes técnicas de cocción. El hecho de que el espectro Mössbauer de una de las muestras de cerámica "P", justo la de mayor contenido en iones ferrosos, ajuste, al igual que el grupo "G", a dos especies de Fe^{2+} (Figura 23), es un dato a favor de un origen común y diferente técnica de cocción para las cerámicas "P" y "G".

Hemos visto en el apartado 5.1.2. que los espectros Mössbauer de siete de las diecinueve muestras de cerámica suritálica, presentaron dos dobletes correspondientes a dos especies distintas de Fe^{3+} paramagnético. Por otra parte A. SIMOPOULOS y col. (172), en un estudio sobre las transformaciones inducidas en la arcilla por la cocción, observaron que a medida que aumentaba la temperatura de cocción se transformaba el Fe^{3+} estructural de la arcilla original en otro de mayor QS. Sólo en el intervalo de temperatura de 500-700°C coexistían ambas especies de Fe^{3+} (la original y la formada).

Caben, pues, dos posibles interpretaciones para las dos especies de Fe^{3+} estructural constituyentes de las cerámicas suritálicas "B": a) temperatura de cocción inferior a los 700°C; b) arcilla con dos especies de Fe^{3+} paramagnético. La hipótesis a), basada en el trabajo de A. SIMOPOULOS (172), implicaría, por comparación de las intensidades relativas de los dos dobletes de Fe^{3+} , que la temperatura de cocción apenas habría sobrepasado los 500°C. La textura y acabado de las vasijas "B" no corresponden a tan bajas temperaturas de cocción, por lo que nos inclinamos por la hipótesis b). Esto nos lleva a establecer orígenes distintos para los grupos "A" y "B" de cerámica suritálica,

resultado en franca contradicción con las evidencias arqueológicas.

Por otra parte, como ya hemos mencionado, los resultados del análisis elemental, realizado por espectrometría de absorción atómica (Tablas XII y XIII), concuerdan con las especies arqueológicas establecidas. Como se comentó en el apartado 5.2. la dispersión en los resultados de las cerámicas ibéricas hechas a mano es atribuible a la abundancia de desengrasante.

Por último, del análisis mineralógico se puede deducir:

- El contenido en minerales micáceos separa, sin ningún género de dudas, la cerámica ibérica "M" de los demás grupos.
- La calcita, que aparece sólo en dos de los grupos de la cerámica ibérica, diferencia los grupos "P" y "G" del resto de las cerámicas estudiadas.
- Los difractogramas de Rayos X de las cerámicas ática y suritálica no acusan diferencias significativas para distinguir los dos grupos entre sí.

Como hemos comprobado en las pruebas de cocción realizadas (Figura 33), la calcita se descompone para dar CO_2 y CaO (P de disociación del CaCO_3 : 381 mm/Hg a 852°C y 760 mm/Hg a 898°C (196)) y desaparece, por tanto, de la cerámica sobre los $850\text{-}900^\circ\text{C}$, aun en atmósfera reductora. La ausencia de este mineral en una cerámica no descarta, pues, su posible existencia en la arcilla original. En nuestro caso, sin embargo, podemos asegurar que no formaba parte de la arcilla utilizada en la fabricación de las cerámicas "M", puesto que los difracto-

gramas de estas muestras presentan picos correspondientes a la illita y a otros minerales micáceos que pasan a la fase de óxido tipo espine-la a, aproximadamente, 850°C (30, 77) y que desaparecieron en la prueba de cocción realizada entre 850 y 950°C (Figura 35).

Recíprocamente, si los minerales micáceos hubiesen formado parte de la arcilla utilizada para fabricar las cerámicas "P" y "G" en proporción análoga a los de la "M", en los difractogramas de rayos X de estas muestras aparecerían los picos correspondientes a los mismos, puesto que aparecen los de calcita y la destrucción de ambos minerales por el calor ocurre, prácticamente, a la misma temperatura.

En cambio, tanto la mica como la calcita podrían haber sido constituyentes de las arcillas de las cerámicas ática y suritálica y haberse transformado durante la cocción. No obstante, además de los picos correspondientes a las micas y a la calcita, permiten distinguir las cerámicas ática y suritálica de la ibérica algunas ligeras diferencias entre los difractogramas, concernientes a la forma del espectro y a los picos asignados a la wollastonita y a la dolomita (ver la Tabla XIV y el Apéndice II).

En resumidas cuentas, la difracción de rayos X no diferencia las cerámicas ática y suritálica y separa, en cambio, en dos grupos la cerámica ibérica: a) pintada y gris ("P" y "G") y b) hecha a mano ("M").

Finalmente, como hemos discutido en el apartado 5.3.2., el análisis petrográfico efectuado permite sugerir un origen local para la cerámica ibérica hecha a mano.

De la confrontación de los resultados obtenidos con los datos arqueológicos se puede constatar lo siguiente:

- a) Nuestros resultados son consistentes con los datos arqueológicos en cuanto al diferente origen de las tres especies arqueológicas estudiadas.
- b) Los espectros Mössbauer de las cerámicas suritálicas permiten clasificarlas en dos grupos y, en base a ellos, afirmar que la procedencia de la arcilla, la preparación de la pasta o la técnica de cocción fue diferente en las muestras de los dos grupos. Este resultado contradice la hipótesis arqueológica que supone una procedencia única (Paestum) para las diecinueve vasijas, e incluso su fabricación en el mismo taller. A fin de contar con otras evidencias que apoyen el establecimiento de dos clases de cerámica suritálica se está realizando el análisis por activación neutrónica y tenemos programado el análisis por absorción atómica de las cerámicas "B" *.
- c) Los valores de los parámetros Mössbauer obtenidos para la cerámica ática son comparables a los obtenidos por A. KOSTIKAS y col. (108) para cerámicas griegas tipo ático del periodo clásico (500 a. de J.C.).
- d) Las evidencias acumuladas acerca de la cerámica ibérica permiten afirmar que las cerámicas pintadas y grises tienen una mis

* Por una desafortunada casualidad, en la selección de muestras de cerámica para el análisis elemental por espectrometría de absorción atómica, no se incluyó ninguna muestra "B". Cuando obtuvimos los resultados de la espectroscopía Mössbauer nos fue imposible, por razones técnicas, realizar el análisis de las cerámicas "B".

ma procedencia y que su diferente color fue producido por la utilización de distintas técnicas de cocción. Por otra parte, el contenido y abundancia de desengrasantes diferencia las cerámicas hechas a mano de las pintadas y grises.

- e) Por último, sólo podemos aportar pruebas de origen local para las cerámicas hechas a mano

5.4.2. Técnicas de cocción.

Hemos visto en el apartado 3.4.2. la interrelación existente entre las transformaciones inducidas en la arcilla por la cocción y los espectros Mössbauer correspondientes, relación que se manifiesta en la presencia y abundancia de determinadas especies de Fe en los espectros, según sean las condiciones de la cocción (temperatura y atmósfera del horno), así como en los valores de los parámetros Mössbauer de la cerámica obtenida. Esta dependencia de los espectros Mössbauer con los parámetros de la cocción ha quedado claramente reflejada en los ensayos realizados (Figuras 26 a la 31), cuyos resultados hemos expuesto en el apartado 5.1.4. También hemos puesto de manifiesto, mediante el análisis por difracción de rayos X, la influencia de la cocción sobre las diferentes fases minerales existentes en las cerámicas (apartado 5.3.1.).

Los resultados de la espectroscopía Mössbauer y de la difracción de rayos X, obtenidos para las especies cerámicas estudiadas, sirven de base a las siguientes consideraciones:

Cerámica ática.

La ausencia de iones ferrosos en las muestras de cerámica ática indica que fueron cocidas en atmósfera oxidante (37).

Los parámetros Mössbauer correspondientes al Fe^{3+} paramagnético ($QS = 0,91 \pm 0,04 \text{ mm.s}^{-1}$; $IS = 0,31 \pm 0,05 \text{ mm.s}^{-1}$) indican temperaturas de cocción superiores a los 1000°C (100, 118).

En los difractogramas de rayos X de las muestras de este grupo las fases minerales observadas son compatibles con temperaturas del orden de los 1000°C . De hecho, la dolomita fija en 1000°C el límite superior de la temperatura de cocción (81i).

Concluimos, pues, que la cerámica ática fue cocida en atmósfera oxidante y a temperatura del orden de los 1000°C .

Cerámica suritálica.

Los valores de QS e IS correspondientes al Fe^{3+} paramagnético calculados de los espectros Mössbauer de las cerámicas suritálicas (se prescinde del segundo sitio de Fe^{3+}) indican temperaturas de cocción del orden de los 1000°C . La existencia de iones ferrosos, aun en pequeñas proporciones, sugiere atmósferas algo reductoras, o quizás dos cocciones sucesivas: reductora — la primera— y una segunda cocción oxidante que no fue capaz de reoxidar a Fe^{3+} todo el Fe^{2+} producido en la primera cocción. Los valores del H_{ef} (algo más bajos que los de la cerámica ática) son compatibles con cualquiera de estas dos hipótesis: at

mósfera ligeramente reductora o dos cocciones —reductora, oxidante— sucesivas.

Por otra parte, las fases minerales existentes en estas muestras, al igual que en las cerámicas áticas, no excluyen que la cocción fuese realizada a temperaturas del orden de los 1000°C.

En resumen, atmósfera del horno ligeramente reductora y temperatura de alrededor de los 1000°C son las condiciones de cocción más probablemente empleadas en la fabricación de la cerámica suritálica estudiada.

Cerámica ibérica.

La presencia de iones ferrosos en las muestras de los tres grupos de cerámica ibérica ("P", "G" y "M") indica que la cocción fue efectuada en atmósfera reductora. Las dos especies de Fe^{2+} y la elevada relación Fe^{2+}/Fe^{3+} obtenidas para el grupo "G" son índices de atmósferas de cocción fuertemente reductoras (27) que, obviamente, fueron producidas intencionadamente para obtener el color gris característico de estas muestras.

En las muestras "P" (color cuero claro, decoradas con franjas pintadas), sin embargo, la atmósfera reductora probablemente fue producida por la conjunción: fuego rico en humos, mala ventilación del horno y temperatura de cocción no muy elevada (inferior a los 900°C), circunstancias que, junto a los posibles restos orgánicos existentes en la arcilla, pudieron originar el "núcleo oscuro" que observamos en tres muestras de este grupo (121, 164).

La cuantía de iones ferrosos y, en alguna manera, la diferencia de color existente entre la corteza y el núcleo de algunas muestras "M" (no llegan a constituir núcleos oscuros típicos) hace extensivo a las cerámicas "M" lo dicho respecto a las condiciones de cocción de las cerámicas "P".

Según Y. MANIATIS y col. (120) el contenido en Ca de la arcilla influye sobre la evolución del QS correspondiente al Fe^{3+} de la cerámica con la temperatura de cocción, y no son comparables, por tanto, los resultados obtenidos para arcillas con diferente grado calcáreo. Este hecho explica la diferencia entre los valores del QS (Fe^{3+}) del grupo "M" y de los grupos "P" y "G" ($\text{QS} = 1,13 \pm 0,08 \text{ mm.s}^{-1}$, para la cerámica "M", y $\text{QS} = 1,00 \pm 0,06 \text{ mm.s}^{-1}$, para las "P" y "G"), cuando, según los resultados de la difracción de rayos X, la temperatura de cocción de los tres grupos debió ser semejante. Los valores del QS del Fe^{3+} de las cerámicas "M" corresponden a temperaturas de cocción ligeramente inferiores a los 900°C (27, 118). Asimismo, los QS del Fe^{2+} octaédrico de las cerámicas de los tres grupos ($\text{QS} = 2,20-2,36 \text{ mm.s}^{-1}$) corresponden a los obtenidos por M. TAKEDA y col. (186) empleando atmósfera reductora y temperaturas de cocción comprendidas entre $780-850^{\circ}\text{C}$.

Por otra parte, no hemos encontrado magnetita en las cerámicas grises, a diferencia de otros autores que la identifican en los revestimientos vidriados negros de vasijas etruscas (115) o áticas (116) y en cerámicas grises producidas por la cocción en atmósfera reductora en el intervalo de temperatura de cocción de 600 a 850°C (37).

Las fases minerales observadas en los difractogramas de las muestras de cerámica ibérica —calcita o minerales micáceos— (apartado 5.3.1.) limitan a 850°C la cota superior de temperatura alcanzada

en la cocción de la cerámica ibérica (196, 30, 77).

En suma, la temperatura a que fue cocida la cerámica ibérica estudiada no sobrepasó, en ningún caso, los 850°C y la atmósfera del horno fue ligeramente reductora para las cerámicas "P" y "M" y fuertemente reductora para la cerámica "G".

5.4.3. Cronología.

Hemos citado en el apartado 2.2.4.3. los trabajos de N.H. GAN GAS y col. (74) y J. DANON y col. (48, 49) que ponen de manifiesto la relación cuantitativa existente entre superparamagnetismo de la cerámica y edad de la misma.

En los espectros Mössbauer que hemos efectuado a la temperatura de nitrógeno líquido no hemos encontrado especies superparamagnéticas. Para poder asegurar que las muestras no contienen especies de este tipo sería necesario realizar los espectros a temperaturas inferiores a 77 K.

5.4.4. Comparación de los métodos utilizados.

Espectroscopia Mössbauer.

Esta técnica suministra una información valiosa acerca de la técnica de cocción de la cerámica, tanto de la atmósfera del horno co-

mo de la temperatura de cocción. En cambio, para establecer la procedencia de cerámicas, contando sólo con los resultados Mössbauer, habría que recurrir al estudio de un gran número de muestras, y aun así, dado que las diferencias entre los espectros de cerámicas fabricadas con arcillas diferentes suelen ser pequeñas, en muchos casos no se obtendría la necesaria diferenciación.

Una ventaja que presenta la espectroscopía Mössbauer aplicada al estudio de la cerámica es la facilidad de preparación de las muestras. Por el contrario, el tiempo requerido para la obtención del espectro Mössbauer de una cerámica (cuarenta horas, en nuestro caso) constituye un inconveniente.

Sin embargo, a nuestro juicio, la más seria desventaja para la aplicación rutinaria del método es el proceso de datos. La falta de acceso directo al ordenador del M.E.C. nos impidió seguir personalmente la evolución de cada ajuste para poder variar sobre la marcha, en caso de divergencia, los valores de los parámetros de entrada. Por esta circunstancia, unida a la dificultad de ajuste inherente a los espectros Mössbauer de cerámicas (especies químicas mal definidas), los ajustes nos resultaron largos, laboriosos y no siempre fructíferos (no hemos conseguido ajustar alguno de los espectros de las pruebas de cocción).

No obstante, pensamos que si se dispone de un sistema de proceso de datos acoplado al espectrógrafo que facilite esta etapa del estudio, la espectroscopía Mössbauer es un método de elección en la investigación de técnicas de cocción en la cerámica.

Espectrometría de absorción atómica.

Tal y como esperábamos este método es excelente para determinar el origen de la arcilla de las cerámicas. La confianza en la clasificación de cerámicas, realizada en base a los resultados del análisis, aumenta, naturalmente, con el número de elementos determinados. Y, en contraste, como los elementos se analizan uno a uno, el número de elementos incrementa el tiempo de realización de los análisis.

Un inconveniente del método es la preparación de muestras. En nuestro caso hemos tenido que fundir las cerámicas para poder disolverlas.

Difracción de rayos X.

El método se nos ha mostrado muy aceptable para, por el procedimiento de la "huella digital", clasificar las cerámicas según su origen y excelente, en algunos casos, para determinar las temperaturas de cocción.

En cuanto a la parte técnica se refiere, el método no tiene inconvenientes: las muestras se preparan fácilmente, el tiempo necesario para la obtención de un difractograma de rayos X es corto (una hora, máximo) y la interpretación de los resultados es fácil y no precisa de proceso de datos.

Microscopía petrográfica.

Proporciona una buena información para esclarecer el origen de la cerámica. La preparación de muestras es muy laboriosa y requiere la destrucción de una gran cantidad de cerámica (en términos arqueológicos) y, por último, el examen de las muestras sólo puede realizarlo un especialista en la materia.

VI. CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

Las conclusiones de nuestro trabajo son de dos clases: de naturaleza físico-química unas, de índole arqueológica otras. Entre ellas destacan:

1. La espectroscopía Mössbauer como técnica de caracterización aplicada al estudio de objetos de cerámica proporciona una buena información sobre la técnica de cocción y la procedencia de la cerámica.
2. La espectroscopía Mössbauer realizada sobre cerámicas ibéricas sometidas a diferentes cocciones nos ha permitido determinar: a) la reducción a Fe^{2+} o Fe metálico del Fe^{3+} presente en la cerámica por cocción en atmósfera reductora, b) la reoxidación del Fe^{2+} o Fe metálico a Fe^{3+} paramagnético y a óxidos férricos por cocción en atmósfera oxidante y c) el incremento en la proporción de óxidos férricos observado en la cerámica bajo la influencia de la temperatura de cocción en el intervalo 850-1000°C.

Estos resultados aportan datos de gran valor para el conocimiento de la técnica de cocción de la cerámica.

3. Los datos sobre la temperatura de cocción de la cerámica obtenidos por espectroscopía Mössbauer son poco precisos debido a que las variaciones de los parámetros Mössbauer de la arcilla en relación con la temperatura del proceso de cocción son pequeñas.
4. La espectroscopía Mössbauer es un procedimiento útil para excluir muestras dudosas de una determinada especie cerámica.
5. Los valores de los parámetros Mössbauer obtenidos en el análisis de vasijas de cerámica ática procedentes de excavaciones españolas han resultado ser comparables con los de cerámicas helénicas, tipo ático, de otras procedencias.
6. Los resultados de la espectroscopía Mössbauer permiten afirmar que la procedencia, la preparación de la pasta o la técnica de cocción de siete de las diecinueve vasijas suritálicas estudiadas fue diferente de las doce restantes. Ello hace improbable, como sostienen los arqueólogos, que la totalidad de las muestras examinadas haya sido fabricada en el mismo taller.

7. El análisis de las cerámicas ibéricas pintadas y grises, por espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y absorción atómica, nos autoriza a establecer una procedencia común para todas ellas y dar así respuesta a una de las principales cuestiones arqueológicas planteadas.
8. Los resultados del análisis petrográfico permiten asegurar que las cerámicas ibéricas hechas a mano están fabricadas con materiales propios de la zona donde fueron encontradas.
9. Entre las cerámicas ibéricas fabricadas con torno y las hechas a mano hemos advertido ciertas diferencias estructurales. La dispersión de los resultados obtenidos en el análisis por absorción atómica y las diferencias observadas en los difractogramas de rayos X, espectros Mössbauer y cortes petrográficos de las muestras, sugieren que tales diferencias pueden ser debidas a la adición de desengrasantes o a la falta de tamizado de la arcilla.
10. Los resultados obtenidos en el presente trabajo y los publicados por otros autores hacen posible afirmar que la espectroscopía Mössbauer es un método muy valioso para el estudio de la cerámica que debe, no obstante, ser utilizado en conjunción con otros procedimientos de análisis para extraer información concluyente sobre la naturaleza de las muestras examinadas.

VII. BIBLIOGRAFIA

VII. BIBLIOGRAFIA

- (1) ABRAGAM, A.; "L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes", p. 24-34. Gordon and Breach Pub., Nueva York (1964).
 - a) ibídem; p. 38.
- (2) AITKEN, M.J.; *Archaeometry* 1, 16 (1958)
- (3) AITKEN, M.J.; "Physics and Archaeology", p. 121-153 (cap. 7). Interscience Publishers Ltd., Londres (1961).
 - a) ibídem, p. 164.
- (4) AITKEN, M.J. y WEAVER, G.H.; *Archaeometry* 5, 4 (1962).
- (5) AITKEN, M.J., TITE, M.S. y REID, J.; *Archaeometry* 6, 11 (1963).
- (6) AITKEN, M.J., TITE, M.S. y REID, J.; *Nature* 202, 1032 (1964)
- (7) AITKEN, M.J. y HAWLEY, N.H.; *Archaeometry* 10, 129 (1967).
- (8) AITKEN, M.J., ZIMMERMAN, D.W. y FLEMING, S.J.; *Nature* 219, 442 (1968).
- (9) AITKEN, M.J. y FLEMING, S.J.; "Thermoluminescence dosimetry in archaeological dating", en "Topics in radiation dosimetry",

- p. 2-74. F.H. Attix (editor). Academic Press, Nueva York-Londres (1972).
- (10) AITKEN, M.J.; Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A269, 77 (1970).
- (11) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS; "Index to the X-ray powder data file" (1957).
- (12) BANCROFT, G.M., MADDOCK, A.G. y BURNS, R.G.; Geochim. Cosmochim. Acta 31, 2219 (1967).
- (13) BANCROFT, G.M., BURNS, R.G. y MADDOCK, A.G.; Am. Mineralogist 52, 1009 (1967).
- (14) BANCROFT, G.M.; "Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemist and geochemist", p. 7. McGraw-Hill Company (UK) Lim., Londres (1973).
- a) ibídem; p. 11 y sig.
- b) ibídem; p. 40.
- c) ibídem; p. 44.
- d) ibídem; p. 58.
- e) ibídem; p. 155 y sig.
- (15) BANERJEE, S.K., O'REILLY, W. y JOHNSON, C.E.; J. Appl. Phys. 38, 1289 (1967).

- (16) BANKS, M. y HALL, E.T.; *Archaeometry* 6, 31 (1963).
- (17) BECKER, J., ERIKSON, L., MOBERG, L.C. y CHO, Z.H.; *Nucl. Instrum. Methods* 123, 199 (1975).
- (18) BECKER, K.; "Dosimetric applications of track etching", en "Topics in radiation dosimetry", p. 79-132. F.H. Attix (editor). Academic Press, Nueva York-Londres (1972).
- (19) BENT, M.F., COOK, D.D. y PERSSON, B.I.; *Phys. Rev.* c3, 1419 (1971).
- (20) BIEBER, A.M. Jr., BROOKS, D.W., HARBOTTLE, G. y SAYRE, E. V.; *Archaeometry* 18, 59 (1976).
- (21) BIMSON, M.; *The Antiquaries J.* 36, 200 (1956).
- (22) BIMSON, M.; *Stud. Conserv.* 14, 83 (1969).
- (23) BINNS, CH.F. y FRASER, A.D.; *Amer. J. Archaeol.* 33, 1 (1929).
- (24) BIRAN, A., YAROM, A., MONTANO, P.A., SCHECHTER, H. y SHIMONY, I.; *Nucl. Instrum. Methods* 98, 41 (1972).
- (25) BOAR, P.L. e INGRAM, L.K.; *Analyst* 95, 124 (1970).
- (26) BOUCHARD, A.; *Geol. Rundschau.* 55, 113 (1966).

- (27) BOUCHEZ, R., COEY, J.M.D., COUSSEMENT, R., SCHMIDT, K.P., Van ROSSUM, M., APRAHAMIAN, J. y DESHAYES, J.; J. Phys. 35, C-6, 541 (1974).
- (28) BOWER, N.W., BROMUND, R.H. y SMITH, R.H.; J. Field Archaeology 2, 299 (1975).
- (29) BOYLE, R.; "Experiments and considerations upon colours with observations on a diamond that shines in the dark". H. Herringham, Londres (1664).
- (30) BRADLEY, W.F. y GRIM, R.E.; "Mica clay minerals", en "The X-ray identification and crystal structures of clay minerals", p.208-241. G. Brown (editor). Jarrold and Sons Ltd., Norwich (1961).
- (31) CATLING, H.W., BLIN-STOYLE, A.E. y RICHARDS, E.E.; Archaeometry 4, 31 (1961).
- (32) CATLING, H.W.; Archaeometry 6, 1 (1963).
- (33) CATLING, H.W., RICHARDS, E.E. y BLIN-STOYLE, A.E.; Ann. Br. School Archaeol. Athens 58, 94 (1963).
- (34) CATLING, H.W. y MILLET, A.; Ann. Br. School Archaeol. Athens 60, 212 (1965).
- (35) CATLING, H.W. y MILLET, A.; Archaeometry 8, 3 (1965).

- (36) CATLING, H.W. y MILLET, A.; *Archaeometry* 11, 3 (1969).
- (37) CHEVALIER, R., COEY, J.M.D. y BOUCHEZ, R.; *J. Phys.* 37, C-6, 861 (1976).
- (38) CHOW, H.K., WEISE, R.F. y FLINN, P.A.; "Mössbauer effect spectrometry for analysis of iron compounds". U.S. At. Energy Comm. Rept. NSEC-4023-1 (1969).
- (39) CHRISMAN, B.L. y TUMOLILLO, T.A.; "Computer analysis of Mossbauer spectra". Rep. AD-654929 U. S. Dep. of Commerce, Springfield, Virginia (1967).
- (40) CLARK, G.L. y ANDERSON, H.V.; *Ind. Eng. Chem.* 21, 781 (1929).
- (41) COTTIER-ANGELI, F.; "La cerámica", p. 62. Ed. Torres, Barcelona (1975).
- (42) COTTON, E.; *J. Phys. Radium* 21, 265 (1960).
- (43) COUSINS, D.R. y DHARMAWARDENA, K.G.; *Nature* 223, 733 (1969).
- (44) CRANSHAW, T.E.; *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 7, 497 (1974).
- (45) DANIELS, F., BOYD, C.A. y SAUNDERS, D.F.; *Science* 117, 343 (1953).

- (46) DANIELS, J.M. y ROSENCWAIG, A.; J. Phys. and Chem. Solids 30, 1561 (1969).
- (47) DANON, J.; "Lectures on the Mössbauer effect", p. 66. Gordon and Breach, Sc. Pub. Inc., Nueva York (1968)
- a) ibídem; p. 74.
- (48) DANON, J., ENRIQUEZ, C.R., MATTIEVICH, E. y COUTINHO, M.C.M.; J. Phys. 37, C-6, 866 (1976).
- (49) DANON, J. y ENRIQUEZ, C.R.; Libro de Resúmenes de "International Conference on Mössbauer Spectroscopy", C8-10, p. 198. Portorož, Yugoslavia (1979).
- (50) DAVIS, J.C. Jr.; Chemistry 48, 5 (1975).
- (51) DEBRUNNER, P.G. y FRAUENFELDER, H.; "Introduction to the Mössbauer effect", en "An introduction to Mössbauer spectroscopy", p. 1-16. L. May (editor). Plenum Press, Londres (1971).
- (52) DIAZ PEÑA, M. y ROIG MUNTANER, A.; "Química Física" Vol. 2, p. 722. Editorial Alhambra, S.A., Madrid (1976).
- (53) DUHAMEL, P.; Les Dossiers de l'Archéologie 6, 54 (1974).
- (54) DUNLOP, D.J. y WEST, S.; Rev. Geophys. 7, 709 (1969).

- (55) EISSA, N.A., SALLAM, H.A. y KESZTHELYI, L.; J. Phys. 35, C-6, 569 (1974).
- (56) ELIAS, D.J. y LINNETT, J.W.; Trans. Faraday Soc. 65, 2673 (1969).
- (57) EMELEUS, V.M. y SIMPSON, G.; Nature 185, 196 (1960).
- (58) FLEISCHER, R.L. y PRICE, P.B.; J. Geophys. Res. 69, 331 (1964).
- (59) FLEMING, S.J.; Archaeometry 9, 170 (1966).
- (60) FLEMING, S.J.; Archaeometry 12, 133 (1970).
- (61) FLEMING, S.J. y STONEHAM, D.; "New techniques of thermoluminescent dating of ancient pottery: I. the subtraction method". Dan. A.E.C. Risoe Report N^o 249, Part.III, p.880-894. V. Mejdahl (editor) (1971).
- (62) FLEMING, S.J.; "New techniques of thermoluminescent dating of ancient pottery: II. the predose method". Dan. A.E.C. Risoe Report N^o 249, Part.III, p.895-929. V. Mejdahl (editor) (1971).
- (63) FLEMING, S.J.; Archaeometry 17, 122 (1975).
- (64) FLEMING, S.J.; "Dating in Archaeology", p. 110-132 (cap.5). J. M. Dent and Sons Ltd., Londres (1976).
- a) ibídem; p. 163-180 (cap. 8).

- (65) FOLGHERAITER, G.; Archs. Sci. Phys. Nat. 8, 5 (1899).
- (66) FOWLER, J.F. y ATTIX, F.H.; "Solid state integrating dosimeters", en "Radiation dosimetry" Vol.II, p. 241-283, F.H. Attix y W.C. Roesch (editores). Academic Press, Nueva York - Londres (1966).
- (67) FRANKEL, D., HEDGES, R. y HATCHER, H.; Report of the Department of Antiquities Cyprus, p. 35-43. Nicosia-Chipre (1976).
- (68) FREEMAN, I.L. y RAYMENT, D.L.; Trans. Br. Ceram. Soc. 67, 611 (1968).
- (69) FREMLIN, J.H. y SRIRATH, S.; Archaeometry 7, 58 (1964).
- (70) FRIEDLANDER, G., KENNEDY, J.W. y MALCOLM, J.; "Nuclear and Radiochemistry", p. 176, 2ª ed. John Wiley and Sons, Inc., Nueva York-Londres (1964).
- (71) FRIERMAN, J.D.; "Physical and chemical properties of some Medieval near Eastern glazed ceramics", en "Scientific methods in Medieval Archaeology", p. 382. R. Berger (editor). University of California Press. Berkeley (1970).
- (72) GANCEDO, J.R., MARTINEZ, M.L. y OTON, J.M.; An. Fis. 74(1), 40 (1978).
- (73) GANGAS, N.H., KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A. y VOKOTOPOULOU, J.; Nature 229, 485 (1971).

- (74) GANGAS, N.H., SIGALAS, I. y MOUKARIKA, A.; J. Phys. 37, C-6, 867 (1976).
- (75) GONSER, U., WIEDERSICH, H. y GRANT, R.W.; J. Appl. Phys. 39, 1004 (1968).
- (76) GREENWOOD, N.N. y GIBB, T.C.; "Mössbauer spectroscopy", p.33. Chapman and Hall Ltd., Londres (1971).
- a) ibídem; p. 59.
- b) ibídem; p. 246-253.
- c) ibídem; p. 292.
- (77) GRIN, R.E.; "Clay Mineralogy", p. 334-336. McGraw Hill, Nueva York (1968).
- (78) GRITTON, V. y MAGALOUSIS, N.M.; "Atomic absorption spectroscopy of archaeological ceramic materials", en "Archaeological Chemistry II" (Advances in Chemistry Series 171), p. 258-270. G.F. Carter (editor). American Chemical Society, Washington (1978).
- (79) GRÖGLER, N., HOUTERMANS, F.G. y STAUFFER, H.; Helv. Phys. Acta 33, 595 (1960).
- (80) HÄGGSTRÖM, L., WÄPPLING, R. y ANNERSTEN, H.; Chem. Phys. Lett. 4, 107 (1969).

- (81) HAMER, F.; "The Potter's dictionary of materials and techniques", p. 10-11, Pitman Pub., Londres (1975).
- a) *ibídem*; p. 23.
 - b) *ibídem*; p. 26.
 - c) *ibídem*; p. 58.
 - d) *ibídem*; p. 117-118.
 - e) *ibídem*; p. 121-124.
 - f) *ibídem*; p. 188.
 - g) *ibídem*; p. 248.
 - h) *ibídem*; p. 265-272.
 - i) *ibídem*; p. 340.
- (82) HALL, E.T.; Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A269, 135 (1970).
- (83) HALL, E.T.; "Two examples of the use of chemical analysis in the solution of archaeological problems", en "Science and Archaeology", p. 156-164. R.H. Brill (editor). The MIT Press, Massachusetts (1971).
- (84) HALL, E.T.; Nature 257, 335 (1975).
- (85) HEDGES, R.E.M. y MOOREY, P.R.S.; Archaeometry 17, 25 (1975).
- (86) HENNESSY, J.B. y MILLET, A.; Archaeometry 6, 10 (1963).

- (87) HERTZENBERG, C.L.; "Mössbauer spectrometry as an instrumental technique for determinative mineralogy", en "Mössbauer effect methodology" Vol 5., p. 209-229. I.J. Gruverman (editor). Plenum Press, Nueva York (1970).
- (88) HESSE, J. y RÜBARTSCH, A.; J. Phys. E, 7, 526 (1974).
- (89) HOFMANN, U.; Angewandte Chemie 1, 341 (1962).
- (90) HOGG, C.S. y MEADS, R.E.; Mineral. Mag. 37, 607 (1970).
- (91) HORNBLLOWER, A.P.; Archaeometry 5, 108 (1962).
- (92) HUGHES, M.J., COWELL, M.R. y CRADDOCK, P.T.; Archaeometry 18, 19 (1976).
- (93) HURST, J.G.; Archaeometry 9, 198 (1966).
- (94) IAEA, Bibliographical Series n^a 16; "The Mössbauer effect", p. XIII. International Atomic Energy Agency, Viena (1965).
- (95) ICHIKAWA, Y.; Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 43, 1 (1965).
- (96) INGAMELLS, C.O.; Anal. Chim. Acta, 52, 323 (1970).
- (97) ISOZUMI, Y., LEE, D.I. y KADAR, I.; Nucl. Instrum. Methods 120, 23 (1974).

- (98) JACOB, J.P. y LEREDDE, H.; Les Dossiers de l'Archéologie 6, 43 (1974).
- (99) JANOT, CH., GIBERT, H. y TOBIAS, C.; Bull. Soc. Fr. Min.Crist. 96, 281 (1973).
- (100) JANOT, CH. y DELCROIX, P.; J. Phys. 35, C-6, 557 (1974).
- (101) JOHNSON, D.P.; Solid State Commun. 7, 1785 (1969).
- (102) KALVIUS, M.; "Mössbauer effect methodology" Vol 1, p. 163. I. J. Gruverman (editor). Plenum Press, Nueva York (1970).
- (103) KANKELEIT, E.; Rev. Sci. Instrum. 35, 194 (1967).
- (104) KEISCH, B.; Nucl. Instrum. Methods 104, 237 (1972).
- (105) KEISCH, B.; "Mössbauer effect spectroscopy without sampling : application to Art and Archaeology", en "Archaeological Chemistry" (Advances in Chemistry Series 138), p. 186-206. C. W. Beck (editor). American Chemical Society, Washington (1974).
- (106) KENNEDY, G.C. y KNOPF, L.; Archaeology 13, 147 (1960).
- (107) KINGERY, W.D.; Archaeometry 16, 109 (1974).
- (108) KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A. y GANGAS, N.H.; J. Phys. 35, C-1, 107 (1974).

- (109) KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A. y GANGAS, N.H.; J. Phys. 35, C-6, 537 (1974).
- (110) KOSTIKAS, A. y SIMOPOULOS, A.; European Spectroscopy News 1, 10 (1976).
- (111) KRUPYANSKII, Y.F. y SUZDALEV, I.P.; J. Phys. 35, C-6, 407 (1974).
- (112) KÜNDING, W., BÖMMEL, H., CONSTABARIS, G. y LINDQUIST, R.H. ; Phys. Rev. 142, 327 (1966).
- (113) LAGMYHR, F.J. y PAUS, P.E.; Anal. Chim. Acta, 43, 397 (1968).
- (114) LARK, P.D., CRAVEN, B.R. y BOSWORTH, R.C.L.; "The handling of chemical data", p. 125. Pergamon Press, Oxford (1969).
- (115) LONGWORTH, G. y WARREN, S.E.; Nature 255, 625 (1975).
- (116) LONGWORTH, G. y TITE, M.S.; J. Phys. 40, C-2, 460 (1979).
- (117) MCKERREL, H., MEJDAHL, V., FRANÇOIS, H. y PORTAL, G.; Antiquity XLVII, 265 (1974).
- (118) MAEDA, Y., SAKAI, H., ONOYAMA, S. y YOSHIDA, E.; J. Phys. 40, C-2, 485 (1979).
- (119) MALDEN, P.J. y MEADS, R.E.; Nature 215, 844 (1967).

- (120) MANIATIS, Y., SIMOPOULOS, A. y KOSTIKAS, A.; Libro de Resúmenes de "International Conference on Mössbauer Spectroscopy", C8-1, p. 189. Portorož, Yugoslavia (1979).
- (121) MATSON, F.R.; "Some aspects of ceramic technology", en "Science in Archaeology", p. 592-602. D. Brothwell y E. Higgs (editores). Thames and Hudson, Londres (1969).
- (122) MATSON, F.R.; "A study of temperatures used in firing ancient Mesopotamian pottery", en "Science and Archaeology", p.65-79. R.H. Brill (editor). The MIT Press, Massachusetts (1971).
- (123) MAZESS, R.B. y ZIMMERMAN, D.W.; Science 152, 347 (1966).
- (124) MELLOR, J.W.; "A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry" Vol. VI, p. 467. Longmans Green and Co.Ltd., Londres (1953).
- a) ibídem; p. 471.
 - b) ibídem; p. 513.
 - c) ibídem; p. 516.
- (125) MICHELS, J.W.; "Dating methods in Archaeology", p. 134-145 - (cap. 8). Seminar Press Inc., Nueva York (1973).
- a) ibídem: p. 189-200 (cap. 12).
- (126) MOELLER, T.; "Química Inorgánica", p. 651. Ed. Reverté, S.A., Barcelona (1959).

- (127) MÖSSBAUER, R.L.; Z. Physik 151, 124 (1958).
- (128) NÉEL, L.; Compt. Rend. 228, 664 (1949).
- (129) NÉEL, L.; Adv. Phys. 4, 191 (1955).
- (130) NISHIMURA, S.; Nature 230, 242 (1971).
- (131) NOBLE, J.V.; "The techniques of Attic painted pottery", p. 31-33. Faber and Faber, Londres (1966).
- (132) OMAN, S.H.; Anal. Chim. Acta 46, 225 (1969).
- (133) OP DE BEECK, J., PUTMAN, J., GIBELS, R., HOSTE, J. y DE DONDER, J.; "Similarity analysis of pottery, basen of neutron activation analysis data", en "International Conference on the application of nuclear methods in the field of works of art, Roma-Venecia (1973).
- (134) OTON, J.M.; Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid (1976).
- (135) PALMER, L.R.; "Mycenaeans and Minoans", p. 167-170. Faber and Faber, Londres (1961).
- (136) PASCAL, P.; "Traité de Chimie Minérale" Tome IX, p. 642. Masson et Cie, París (1933).

- (137) PEACOCK, D.P.S.; *Archaeometry* 10, 97 (1967).
- (138) PEACOCK, D.P.S.; *Proc. Prehist. Soc.* 34, 414 (1968).
- (139) PEACOCK, D.P.S.; *Antiquity* 43, 145 (1969).
- (140) PEACOCK, D.P.S.; *Wld. Archaeol.* 1, 375 (1970).
- (141) PERINET, G.; "Contribution de la diffraction des rayons X à l'évaluation de la température de cuisson d'une céramique". *Trans. 7th Intern. Ceram. Congress*, p. 371-376 (1960).
- (142) PERKIN-ELMER; "Analytical methods for atomic absorption spectrometry". Perkin Elmer Ltd., Norwalk, U.S.A. (1973).
- (143) PERLMAN, I. y ASARO, F.; "Deduction of provenience of pottery from trace element analysis". Report UCRL-17937. Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley (1967).
- (144) PERLMAN, I. y ASARO, F.; *Archaeometry* 11, 21 (1969).
- (145) PERLMAN, I. y ASARO, F.; "Pottery analysis by neutron activation", en "*Science and Archaeology*", p. 182-195. R.H. Brill (editor). The MIT Press, Massachusetts (1971).
- (146) PERRIN, M.; *Les Dossiers de l'Archéologie* 6, 110 (1974).
- (147) POOLE, A.B. y FINCH, L.R.; *Archaeometry* 14, 79 (1972).

- (148) PRAG, A.J.N.W., SCHWEIZER, F., WILLIAMS, J.LL.W. y SCHUBIGER, P.A.; *Archaeometry* 16, 153 (1974).
- (149) PRATS, I.; "La cerámica", p. 21. Ed. De Vecchi, S.A., Barcelona (1978).
- (150) PRICE, P.B. y WALKER, R.M.; *J. Geophys. Res.* 68, 4847 (1963).
- (151) RALPH, E.K. y HAN, M.C.; *Nature* 210, 245 (1966).
- (152) RANDALL, J.T. y WILKINS, M.H.F.; *Proc. Roy. Soc.* A184, 366 (1945).
- (153) REMESAL, J.; *Archivo Español de Arqueología* 50-51, 87 (1978).
- (154) RICHARDS, E.E.; *Archaeometry* 2, 23 (1959).
- (155) RICHARDS, E.E. y HARTLEY, K.F.; *Nature* 185, 194 (1960).
- (156) RICHARDS, E.E.; *Archaeometry* 3, 25 (1960).
- (157) ROBERT, J.P.; *Archaeometry* 6, 21 (1963).
- (158) ROSSEL, J.; "Física General", p. 667. Editorial AC, Madrid (1974).
- (159) ROURA, F.; "Lozas, porcelanas y esmaltes", p. 14. Ed. Sintés, Barcelona (1953).

- (160) SAVAGE, G.; "Pottery and porcelain", en "Encyclopaedia Britannica" Tome 18, p. 337 (1971).
- (161) SAYRE, E.V. y DODSON, R.W.; Am. J. Archaeol. 61, 35 (1957).
- (162) SAYRE, E.V., CHAN, L.H. y SABLOFF, J.A.; "High resolution gamma -ray spectroscopic analysis of fine orange pottery", en "Science and Archaeology", p. 165-181. R.H. Brill (editor). The MIT Press, Massachusetts (1971).
- (163) SAYRE, E.V.; "Activation analysis applications in art and Archaeology", en Advan. Activ. Anal. 2, p. 155-184. J.M.A. Lenham, S.J. Thomson y V.P. Guinn (editores). Academic Press, Londres (1972).
- (164) SCOTT, L.; "Pottery", en "A history of technology" Vol. I., p. 376-412. C. Singer, E.J. Holmyard y A.R. Hall (editores). Oxford Press, Oxford (1954).
- (165) SHENBERG, C. y BOAZI, M.; J. Radioanal. Chem. 27(2), 457 (1975)
- (166) SCHNEIDER, G. y HOFFMAN, B.; Ber. Dtsch. Keram. Ges. 53, 417 (1976).
- (167) SHEPARD, A.O.; "Rio Grande paint ware, a study illustrating the place of ceramic technological analysis in archaeological research". Carnegie Institute, Washington (1942).

- (168) SHEPARD, A.O.; "Rio Grande glaze-paint pottery: a test of petrographic analysis", en "Ceramics and man", p. 62-87. F. T. Matson (editor). Methuen and Co. Ltd., Londres (1966)
- (169) SHIMONY, U.; Nucl. Instrum. Methods 37, 350 (1965).
- (170) SHIRANE, G., COX, D.E. y RUBY, S.L.; Phys. Rev. 125, 1158 (1962).
- (171) SCHUELE, W.J., SHTRIKMAN, S. y TREVES, D.; J. Appl. Phys. 36, 1010 (1965).
- (172) SIMOPOULOS, A., KOSTIKAS, A., SIGALAS, I. y MOUKARIKA, A.; - Clays and Clay Minerals 23, 393 (1975).
- (173) SNYDER, H.S. y WICK, G.C.; Phys. Rev. 120, 128 (1960).
- (174) SPIJKERMAN, J.J.; "Instrumentation", en "Introduction to Mössbauer spectroscopy", p. 23-44. L. May (editor). Plenum Press, Nueva York (1971).
- (175) SPIJKERMAN, J.J.; Am. Laboratory 3, 29 (1971).
- (176) STACEY, F.D.; Adv. Phys. 12, 45 (1963).
- (177) STERN, W.B. y DESCOEUDRES, J.P.; Archaeometry 19, 73 (1977).
- (178) STEVENS, J.G. y BOWEN, L.H.; Anal. Chem. 50, 176R (1978).

- (179) STONE, A.J. (apéndice a: BANCROFT, G.M., MADDOCK, A.G., ONG, W.K., PRINCE, R.H. y STONE, A.J.); J. Chem. Soc. A, 1966 (1967).
- (180) STONE, A.J.; Chem. Phys. Lett. 6, 331 (1970).
- (181) STONE, A.J., AAGAARD, H.J. y FENGER, J.; Risø-M-1348 Rep. (1974).
- (182) SUGDEN, J.A. y COBB, J.W.; Trans. Ceram. Soc. (England) 29(5), 217 (1930).
- (183) SUHR, N.H. e INGAMELLS, C.O.; Anal. Chem. 38, 730 (1966).
- (184) SWANSON, K.R. y SPIJKERMAN, J.J.; J. Appl. Phys. 41, 3155 (1970).
- (185) TAKEDA, M., KAWAKAMI, O. y TOMINAGA, T.; J. Phys. 40, C-2, 472 (1979).
- (186) TAKEDA, M., KAWAKAMI, O., KOBAYASHI, H. y TOMINAGA, T.; J. Phys. 40, C-2, 483 (1979).
- (187) TITE, M.S.; "Methods of physical examination in Archaeology", p. 114-133 (cap.4). Seminar Press Ltd., Londres (1975).
- a) *ibidem*; p.134-150 (cap. 5).
 - b) *ibidem*; p.215-230 (cap. 8).
 - c) *ibidem*; p. 250.

d) *ibidem*; p. 256-305 (cap. 9).

- (188) TITE, M.S.; *Archaeometry* 9, 155 (1966).
- (189) TITE, M.S.; *Archaeometry* 11, 131 (1969).
- (190) TITE, M.S.; *Nature* 222, 81 (1969).
- (191) TITE, M.S. y MANIATIS, Y.; *Nature* 257, 122 (1975).
- (192) TRAVESI, A.; "Análisis por activación neutrónica", p. 450. *Publicaciones científicas de la J.E.N., Madrid* (1975).
- (193) TUMOLILLO, T.A.; *Nucl. Phys.* 78, A143 (1970).
- (194) VELAYOS, S.; "Introducción al magnetismo", p. 60. *Universidad de Madrid. Facultad de Ciencias, Madrid* (1974).
- (195) VON MEERWALL, E.; *Comput. Phys. Commun.* 9, 117 (1975).
- (196) WEAST, R.C., SELBY, S.M. y HODGMAN, CH.D. (editores); "Handbooks of Chemistry and Physics", p. F-49, 46^a ed. *The Chemical Rubber Co., Ohio* (1965).
- (197) WEAVER, G.H.; *Archaeometry* 5, 93 (1962).

- (198) WEINBERG, G.H. y SCHUMAKER, J.A.; "Statistics. An intuitive approach", p. 33 y sig. Wadsworth Publishing Company, Inc., California (1962).
- (199) WEST, D.; Prog. Nucl. Phys. 3, 18 (1953).
- (200) WIDEMANN, F., PICON, M., ASARO, F. MICHEL, H.V. y PERLMAN, I.; Archaeometry 17, 45 (1975).
- (201) WILSON, B.J. (editor); "Manual de Radioquímica" (The Radiochemical Centre Amersham), p. 160. Editorial Alhambra, Madrid (1974).
- (202) YAGNIK, C.M., MAZAK, R.A. y COLLINS, R.L.; Nucl. Instrum. Methods 114, 1 (1974).
- (203) YOUNG, W.J. y WHITMORE, F.E.; Far East. Ceram. Bull. 9, 1 (1957).
- (204) ZIMMERMAN, D.W.; Archaeometry 10, 26 (1967).
- (205) ZIMMERMAN, D.W.; Archaeometry 13, 29 (1971).

APENDICE I: DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS

A.I. DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS

A.I.1. CERAMICA ATICA

(Del 400 al 375 a. de J.C., aproximadamente)

- NO 11. Crátera de Campana; Pintor de la Gryfomaquia de Oxford.
Procedencia: necrópolis ibérica de Galera (Granada).
IQ M.A.N.*: nQ 3.567
Gloria Trías: "Cerámicas Griegas de la Península Ibérica",
pag. 459, lams. CCVII y CCVIII,1.
- NO 12. Crátera de Campana; Pintor de Toya.
Procedencia: Toya (Peal de Becerro, Jaén).
IQ M.A.N.: sin número
Gloria Trías: "Cerámicas Griegas de la Península Ibérica",
pag. 470, lams. CCXXIV,2 y CCXXV.
- NO 13. Crátera de Campana; Pintor "Reported Painter" (Beazly).
Procedencia: Toya (Peal de Becerro, Jaén).
IQ M.A.N.: nQ 32710
Gloria Trías: "Cerámicas Griegas de la Península Ibérica",
pag. 467, lams. CCXVII,2 y CCXVIII.

NQ 14. Crátera de Campana (Gal-T-83); Pintor del Tyrsos Negro.
Procedencia: necrópolis ibérica de Galera (Granada)
IQ M.A.N.: sin número
Gloria Trías: "Cerámicas Griegas de la Península Ibérica",
pag. 461, lams. CCX y CCXI,1.

NQ 15. Crátera de Campana; Pintor: próximo al Pintor de Toya.
Procedencia: Toya (Peal de Becerro, Jaén).
IQ M.A.N.: sin número
Gloria Trías: "Cerámicas Griegas de la Península Ibérica",
pags. 470-471, lams. CCXXVII.

A.I.2. CERAMICA SURITALICA

(Taller de Paestum. Fecha aproximada: 360-320 a. de J.C.)

NQ 16. Hydria; Grupo de Asteas y Python.
IQ M.A.N.: nQ 11.139
Leroux, 420. Tr, 76; pag. 49 y fig. 38.

NQ 17. Anfora de cuello; Grupo de Asteas y Python.
IQ M.A.N.: nQ 11.231
Leroux, 399 y Suplemento, 81. Tr, 94.

NQ 18. Anfora de cuello; Grupo de Asteas y Python.
IQ M.A.N.: nQ 11.420
Leroux, 403. Tr, PP, 212.

- NQ 19. Anfora de cuello; Grupo de Asteas y Python.
IQ M.A.N.: nQ 11.235
Leroux, 396. Tr,98 y Suplem., 83.
- NQ 20. Anfora de cuello; Pintor de Altavilla; Grupo de Asteas y Pyt.
IQ M.A.N.: nQ 11.232
Leroux, 400. Tr,95 y Suplem., 82.
- NQ 21. Lekythos; Pintor de Nápoles (tema: cisne).
IQ M.A.N.: nQ 11.542
- NQ 22. Hydria; Pintor de Nápoles (tema: adolescente corriendo).
IQ M.A.N.: nQ 11.151
- NQ 23. Hydria; Pintor de Nápoles (tema: adolescente ante un altar).
IQ M.A.N.: nQ 11.145
- NQ 24. Anfora de cuello; Pintor de Nápoles (tema: cara a) mujer sen-
tada y cara b) adolescente)
IQ M.A.N.: nQ 11.236
- NQ 25. Lekythos; Grupo de Asteas y Python (tema: mujer con corona
una caja)
IQ M.A.N.: nQ 11.529
- NQ 26. Lekythos; Grupo de Asteas y Python (tema: mujer junto a un a-
tar)
IQ M.A.N.: nQ 11.539

- NQ 27. Lekythos; Grupo de Asteas y Python (tema: adolescente entre
IQ M.A.N.: nQ 11.523 dos altares)
- NQ 28. Hydria; Pintor de Nápoles (tema: adolescente junto a un altar)
IQ M.A.N.: nQ 11.222
- NQ 29. Lekythos; Grupo de Asteas y Python (tema: mujer corriendo).
IQ M.A.N.: nQ 11.519
- NQ 30. Lekythos; Grupo de Asteas y Python (tema: Eros junto a un al-
IQ M.A.N.: nQ 11.526 tar)
- NQ 31. Pelike; Grupo de Asteas y Python (tema: cara a) mujer sentada
IQ M.A.N.: nQ 11.205 cara b) joven de pie)
- NQ 32. Kylix; Pintor de Nápoles (tema: mujer sentada).
IQ M.A.N.: nQ 11.294
- NQ 33. Kotyle; Pintor de Nápoles (tema: mujer sentada (ambas caras))
IQ M.A.N.: nQ 11.391
- NQ 34. Anfora de cuello; Pintor de Nápoles; (tema: cabezas femeninas
IQ M.A.N.: nQ 11.261 (ambas caras))

A.I.3. CERAMICA IBERICA

Número de muestras: quince trozos de cerámica
Procedencia: Lora del Río (Sevilla)
Datación: siglo IV a. de J.C.
Referencia del estrato de la excavación: Castillo 75; 18/8; A-B-C-1 -
250-270; A-B-C-7.

A.I.3.1. Cerámica ibérica pintada ("P").

(cinco muestras: P-1, P-2, P-3, P-4 y P-5)

Características:

Trabajadas con torno. Color cuero claro. Decoración: franjas pintadas en la superficie externa en colores rojizos y pardos. Matriz de grano arcilloso fino con inclusiones cristalinas. Se observa "núcleo oscuro" en tres de las muestras (P-2, P-3 y P-4).

A.I.3.2. Cerámica ibérica gris ("G").

(cinco muestras: G-1, G-2, G-3, G-4 y G-5)

Características.

Trabajadas con torno. Color gris. Superficies lisas y pulidas. Matriz de grano arcilloso muy fino con pocas inclusiones cristalinas.

A.I.3.3. Cerámica ibérica hecha a mano ("M").

(cinco muestras: M-1, M-2, M-3, M-4 y M-5)

Características.

Moldeadas a mano. Color grisáceo: muestras M-1, M-2, M-3 y M-4; color naranja: muestra M-5. Superficies muy toscas y rugosas. Matriz arcillosa de grano muy grueso con abundantes inclusiones cristalinas y pétreas de hasta ≈ 2 mm de diámetro. En la sección transversal de las muestras M-1, M-2, M-3 y M-4 se observa un estrato interno de color diferente al de las superficies, aunque no está tan bien delimitado como el "núcleo oscuro" de las cerámicas "P".

APENDICE II: RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO

RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA CERAMICA ATICA

n° 11		n° 12		n° 13		n° 14		n° 15		Mineral asignado
d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	
4,21	24	4,26	31	4,21	25	4,23	28	4,23	38	Cuarzo
3,98	8	-	-	4,00	6	-	-	4,00	5	Plagioclasa
3,70	6	3,70	6	3,67	8	3,69	7	3,69	9	Plagioclasa
3,44	7	3,45	7	-	-	3,46	6	-	-	Feldes.potásico
3,32	100	3,34	100	3,34	100	3,34	100	3,33	100	Cuarzo
-	-	3,26	7	3,26	8	3,28	13	3,29	38	Woll. o silim.(15)
3,21	16	3,23	15	3,22	20	3,23	15	3,22	19	Feldes.potásico
3,17	22	3,20	17	3,18	22	3,20	15	3,18	18	Plagioclasa
-	-	3,02?	8	-	-	3,01?	10	3,02?	5	Wollastonita ?
2,98	13	3,00	10	2,98	16	2,99	15	2,98	9	Woll. o Plagiocl.
2,87	10	2,84	7	2,82	8	2,88?	8	2,86?	9	Dolomita
2,66	4	2,69	6	2,68	5	2,68?	4	2,69	6	-
2,59?	4	-	-	-	-	2,55?	5	-	-	-
2,51	15	2,51	11	2,51	12	2,51	11	2,51	11	Wollastonita
2,45	12	2,45	12	2,45	10	2,45	12	2,45	13	Cuarzo

(d = espaciado interplanar; I_{obs} = intensidad observada)

RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA CERAMICA SURITALICA

n° 16		n° 17		n° 18		n° 19		n° 20		n° 21		Mineral asignado
d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	
4,21	23	4,23	23	4,23	19	4,25	18	4,26	22	4,23	23	Cuarzo
3,98	8	4,00	6	-	-	4,04	9	4,00	6	-	-	Plagioclase
3,67	10	3,69	9	3,67	7	3,70	11	3,72	10	3,67	9	Plagioclase
3,45	8	3,45	6	3,45	7	3,46	8	3,48	8	3,45	9	Feldes.potásico
3,34	100	3,34	100	3,33	100	3,34	100	3,34	100	3,34	100	Cuarzo
3,25	10	3,26	9	3,24	10	3,27	13	3,28?	9	3,25	11	Wollastonita
3,21	22	3,22	19	3,21	15	3,23	25	3,24	21	3,22	21	Feldes.potásico
3,17	23	3,17	24	3,17	22	3,20	27	3,21	21	3,18	18	Plagioclase
3,12?	5	3,12?	4	3,11?	6	-	-	-	-	-	-	-
2,98?	7	3,00?	6	2,98?	6	2,98?	8	3,02	8	3,00	8	Woll. o Plagiocl.
2,07	10	2,86	7	2,85?	6	2,86?	6	2,88	7	2,88	7	Dolomita
-	-	2,68?	2	2,68?	4	2,69	7	-	-	2,68	6	-
2,53	5	-	-	-	-	2,55?	5	-	-	-	-	-
2,51	6	2,51	5	2,50	6	2,51	11	2,51	6	2,50	8	Wollastonita
2,45	10	2,45	11	2,44	8	2,45	11	2,45	13	2,45	11	Cuarzo

(d = espaciado interplanar; I_{obs} = intensidad observada)

RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA CERAMICA SURITALICA (Continuación)

n° 22		n° 23		n° 24		n° 25		n° 26		n° 27		Mineral asignado
d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	
-	-	4,53?	3	4,47	8	4,48	10	-	-	4,50	8	Mica
4,23	25	4,23	19	4,23	25	4,23	26	4,23	26	4,25	25	Cuarzo
-	-	-	-	4,02	22	4,02?	10	4,00	12	-	-	Plagioclasa
-	-	-	-	3,78	37	-	-	3,80	12	-	-	Plagioclasa
3,67	9	3,67	15	3,67	7	3,66	11	3,69	15	-	-	Plagioclasa
3,42	12	-	-	3,46	8	-	-	3,47	14	3,48	11	Feldes. potásico
3,31	100	3,35	100	3,32	100	3,33	100	3,34	100	3,34	100	Cuarzo
3,28?	12	3,29?	9	3,25?	9	3,27?	10	3,27?	16	3,28?	10	Wollastonita ?
3,21	21	3,22	22	3,22	20	3,23	16	3,22	23	3,23	20	Feldes. potásico
3,17	27	3,17	16	3,17	25	3,17	17	3,18	28	3,20	16	Plagioclasa
-	-	-	-	3,02	11	3,01?	8	-	-	-	-	Calcita ?
2,98?	8	2,98?	8	2,95?	6	2,94	10	-	-	2,94 ?	9	Woll. o Plagiocl.
2,88?	8	2,86?	9	-	-	-	-	2,88	12	2,88?	8	Dolomita
-	-	-	-	2,84?	8	2,85	10	-	-	-	-	Cianita
2,67	5	2,67?	3	2,71?	3	-	-	2,69?	6	2,70	6	-
2,50	12	2,51	11	2,51	5	2,50	6	2,51	10	2,51	7	Wollastonita
2,44	9	2,45	12	2,46	10	2,45	9	2,45	15	2,45	11	Cuarzo

RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA CERAMICA SURITALICA (Continuación)

n° 28		n° 29		n° 30		n° 31		n° 32		n° 33		n° 34		
d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	
-	-	4,48	8	4,48	9	-	-	-	-	-	-	-	-	Mica
4,23	22	4,25	19	4,23	29	4,25	24	4,25	24	4,25	21	4,25	27	Cuarzo
-	-	4,00?	7	4,00?	9	4,02	11	4,00	8	4,02	10	3,93?	9	Plagioclasa
3,72	9	3,67	10	3,67	11	3,69	10	3,70	10	3,70	10	3,69	14	Plagioclasa
-	-	3,49	10	3,48	9	3,45	9	3,46	8	3,45	7	3,45	11	Feldesp. potásico
3,34	100	3,33	100	3,34	100	3,34	100	3,35	100	3,34	100	3,34	100	Cuarzo
3,28	13	3,25?	14	3,25?	9	3,28?	6	3,28	9	3,28	9	3,26	12	Wollastonita ?
3,23	20	3,21	17	3,22	19	3,23	18	3,23	24	3,23	20	3,24	21	Feldesp. potásico
3,21	20	3,18	22	3,18	17	3,20	25	3,20	25	3,20	24	3,18	14	Plagioclasa
-	-	3,02	9	3,01?	7	3,06	9	-	-	3,05?	4	3,02?	9	Calcita ?
2,99	7	-	-	-	-	2,98?	4	2,96	7	3,00	5	-	-	Woll. o Plagiocl.
2,86	9	2,86?	10	2,86?	8	2,88	14	2,88	8	2,87	19	2,88?	7	Dolomita
-	-	-	-	-	-	2,85	17	-	-	-	-	-	-	Cianita
2,69?	5	-	-	2,69?	3	-	-	2,70	4	-	-	-	-	-
-	-	2,59?	7	-	-	-	-	-	-	-	-	2,60?	5	-
2,51	7	2,51	7	2,51	7	2,52	10	2,51	6	2,51	7	2,51?	5	Wollastonita
2,45	14	2,45	11	2,44	13	2,45	8	2,45	7	2,45	17	2,44	9	Cuarzo

RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA CERAMICA IBERICA "P"

P-1		P-2		P-3		P-4		P-5		Mineral asignado
d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	
-	-	-	-	16,35	3	-	-	16,35	7	Montmorillonita
-	-	-	-	-	-	11,47	3	-	-	-
9,82	5	9,71	6	9,93	9	9,93	1	10,16	8	Mica
-	-	-	-	4,50	6	-	-	4,53	3	Mica
4,27	27	4,27	19	4,27	31	4,25	26	4,29	33	Cuarzo
4,05	5	4,05	6	-	-	4,04	10	-	-	Plagioclase
3,72	8	3,73	6	3,78	5	3,71	12	-	-	Plagioclase
-	-	-	-	-	-	3,63	3	-	-	Plagioclase
3,48	3	3,47	5	3,51	5	3,46	1	-	-	Feldesp. potásico
3,35	100	3,35	100	3,35	100	3,34	100	3,35	100	Cuarzo
-	-	-	-	3,31	1	-	-	3,31	1	Mica
3,25	12	3,24	10	3,24	7	3,23	15	3,25	12	Feldesp. potásico
3,20	23	3,20	28	3,20	5	3,20	40	3,21	11	Plagioclase
-	-	3,12	16	-	-	-	-	-	-	Plagioclase
-	-	3,04	5	3,04	22	3,03	8	3,04	12	Calcita
3,01	4	3,00	9	-	-	3,00	8	-	-	Woll. o Plagiocl.
2,86	5	2,86	5	-	-	2,85	11	-	-	Dolomita
2,53	4	-	-	2,52	3	2,51	8	-	-	Wollastonita
2,47	6	2,46	6	2,46	10	2,45	13	2,46	12	Cuarzo

(d = espaciado interplanar; I_{obs} = intensidad observada)

RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA CERAMICA IBERICA "G"

G-1		G-2		G-3		G-4		G-5		Mineral asignado
d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	
-	-	11,40	4	-	-	-	-	-	-	-
9,93	5	9,93	5	10,16	13	9,82	6	9,93	8	Mica
-	-	6,50	4	-	-	6,55	1	6,55	1	Feldes. potásico
-	-	-	-	5,01	1	-	-	5,06	2	Mica
4,50	3	4,53	1	4,51	9	4,50	1	4,50	5	Mica
4,27	20	4,29	32	4,27	34	4,27	27	4,27	33	Cuarzo
-	-	4,06	5	-	-	4,06	4	4,05	2	Mica
3,86	2	-	-	3,87	9	3,87	4	-	-	Calcita
-	-	-	-	-	-	-	-	3,80	7	Plagioclasa
-	-	3,74	1	-	-	3,74	5	-	-	-
-	-	3,52	1	3,52	3	3,52	1	3,52	4	Mica
3,35	100	3,35	100	3,35	100	3,35	100	3,35	100	Cuarzo
3,25	3	3,25	27	3,25	5	3,25	9	3,24	17	Feldes. potásico
3,20	4	3,21	15	3,20	8	3,20	19	3,20	12	Plagioclasa
3,04	20	3,04	6	3,04	43	3,05	17	3,04	18	Calcita
2,89	7	2,87	5	-	-	2,86	6	-	-	Dolomita
2,53?	1	2,53	4	2,54	4	2,53	4	2,53	3	Wollastonita
2,46	8	2,47	18	2,46	10	2,46	9	2,46	6	Cuarzo

(d = espaciado interplanar; I_{obs} = intensidad observada)

RESULTADOS DEL ANALISIS MINERALOGICO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA CERAMICA IBERICA "M"

M-1		M-2		M-3		M-4		M-5		Mineral asignado
d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	
9,98	97	9,98	100	10,10	88	10,10	94	9,98	67	Mica
-	-	-	-	8,46	26	-	-	-	-	Anfibol (tremolita-actinolita)
-	-	-	-	-	-	6,48	4	-	-	Feldesp.potásico ?
6,41	4	6,41	5	6,41	4	-	-	6,41	4	Plagioclasa ?
5,39	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,99	20	5,03	4	5,02	4	5,01	12	-	-	Mica
4,51	3	4,51	4	4,51	4	4,51	4	4,45	21	Mica
4,27	43	4,25	48	4,27	17	4,27	38	4,27	17	Cuarzo
-	-	4,05	5	4,05	10	-	-	4,06	8	Plagioclasa
-	-	-	-	3,89	4	-	-	3,90	2	-
3,74	5	-	-	3,75	7	-	-	3,77	7	-
-	-	3,67	6	3,66	10	-	-	3,67	7	Plagioclasa
3,47	15	3,46	6	-	-	3,49	4	-	-	Feldesp.potásico

.... / sigue

/Continuación

<u>M-1</u>		<u>M-2</u>		<u>M-3</u>		<u>M-4</u>		<u>M-5</u>		Mineral asignado
d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	d(Å)	I _{obs} (%)	
3,42	13	-	-	-	-	3,40	4	-	-	Plagioclasa
3,34	100	3,35	100	3,35	100	3,35	100	3,35	100	Cuarzo
-	-	3,31	28	3,31	1	-	-	-	-	Mica
-	-	-	-	3,28	9	3,29	13	3,28	1	Wollastonita ?
3,25	30	3,25	17	3,24	13	3,24	55	3,25	11	Feldes. potásico
-	-	-	-	-	-	-	-	3,22	38	-
3,20	39	3,20	35	3,20	31	3,19	20	3,19	58	Plagioclasa
3,15	6	3,15	10	3,16	9	-	-	3,15	13	Plagioclasa
-	-	-	-	3,13	18	-	-	-	-	Anfibol (tremolita-actinolita)
-	-	-	-	-	-	-	-	3,02	4	Wollastonita ?
-	-	2,92	6	2,94	5	-	-	2,95	6	Plagioclasa
-	-	-	-	-	-	2,90	5	2,86	3	Woll. o Dolomita ?
2,68	5	-	-	-	-	-	-	2,66	6	-
2,46	5	2,46	13	2,47	5	2,46	15	2,46	7	Cuarzo

(d = espaciado interplanar; I_{obs} = intensidad observada)

APENDICE III: BIBLIOGRAFIA GENERAL

A. III. BIBLIOGRAFIA GENERAL

A.III.1. TECNOLOGIA DE LA CERAMICA (ARQUEOLOGICA Y GENERAL)

FRANCHET, L.; "Ceramic primitive". Geuthner, París (1911).

RICHTER, G.M.A.; "The craft of Athenian pottery". Metropolitan Museum of Art. Yale University Press, New Haven (1923).

HEINRICH, R.; "Clays, their occurrence, properties and uses". John Wiley and Sons, Inc. 3ª ed., Nueva York (1927).

WU, G.D.; "Prehistoric pottery in China". University of London, Courtauld Institute of Art. Kegan Paul, Londres (1938).

PARMELEE, C.W.; "Ceramics glazes". Industrial Publications, Chicago (1948).

LEACH, B.; "A potter's book". Faber and Faber, 2ª ed., Londres (1953).

ROURA, F.; "Lozas, porcelanas y esmaltes". Ed. Sintés, Barcelona (1953).

ROSENTHAL, E.; "Pottery and ceramics (from common brick to fire China)". Penguin Books, Londres (1954).

SINGER, C., HOLMYARD, E.J. y HALL, A.R. (editores); "A history of technology" Vol I. Oxford Press, Oxford (1954).

- HAMILTON, D.; "Manual of pottery and ceramics". Thames and Hudson, London (1954).
- NORTON, F.H.; "Ceramics for the artist potter". Addison-Wesley Pub. Co., Cambridge-Massachusetts (1956).
- BODIN, V.; "Technologie des produits de terre cuite". Gauthiers-Villar Paris (1956).
- RHODES, D.; "Clay and glazes for the potter". Greenberg, Nueva York - (1957).
- KINGERY, W.D.; "Introduction to ceramics". John Wiley and Sons, Inc., Nueva York (1960).
- ARREDONDO, F.; "Cerámica y vidrio". Instituto Eduardo Torroja de la construcción y del cemento, Madrid (1960).
- LLORENS ARTIGAS, J.; "Formulario y prácticas de cerámica". Ed. Gustav Gili, S.A., Barcelona (1961).
- SHEPARD, A.O.; "Notes from a ceramic laboratory". Carnegie Inst. Wash. Pub., Washington (1962).
- SHEPARD, A.O.; "Ceramics for the archaeologist". Carnegie Inst. Wash. Pub. 906, 5ª ed., Washington (1968).
- LUCAS, A. y HARRIS, J.R.; "Ancient Egyptian materials and industries" Edward Arnold Ltd., 4ª ed., Londres (1962)

- RADA, P.; "Book of ceramics". Spring Books, Londres (1962).
- HODGES, H.W.M.; "Artifacts". John Baker, Londres (1964).
- ROSENFELD, A.; "The inorganic raw materials in Antiquity". Weindenfeld and Nicolson, Londres (1965).
- NOBLE, J.V.; "The techniques of Attic painted pottery". Faber and Faber, Londres (1966).
- MATSON, F.R. (editor); "Ceramics and man". Methuen and Co. Ltd., Londres (1966).
- HODGES, H.; "Technology in the ancient world". Penguin Press, Londres (1970).
- HENCH, L.L. y GOULD, R.W.; "Characterization of ceramics". Dekker, Nueva York (1971).
- GRIMSHAW, R.W.; "Chemistry and Physics of clays and other ceramic materials". E. Benn, Londres (1971).
- HAMER, F.; "The potter's dictionary of materials and techniques". Pitman Publishing, Londres (1975).
- COTTIER-ANGELI, F.; "La cerámica". Ed. R. Torres, Barcelona (1975).

NORTON, F.H.; "Cerámica fina (tecnología y aplicaciones)". Ed. Omega, Barcelona (1975).

SERRANO, A.; "Manual de la cerámica indígena". Ed. Assandri, 3ª ed., - Córdoba, Argentina (1976).

FERNANDEZ CHITTI, J.; "Manual de esmaltes cerámicos" (3 tomos). Ediciones del taller Condorhuasi, Buenos Aires (1976).

FERNANDEZ CHITTI, J.; "Curso práctico de cerámica" (3 tomos). Ediciones del taller Condorhuasi, 3ª ed., Buenos Aires (1977).

FERNANDEZ CHITTI, J.; "El libro del ceramista". Ediciones del taller Condorhuasi, Buenos Aires (1978).

PRATS, I.; "La cerámica". Ed. de Vecchi, S.A., Barcelona (1978).

VITTEL, C.; "cerámica: pastas y vidriados". Ed. Paraninfo, Madrid (1978)

COOPER, E.; "Cerámica". Ed. Lepanto, Barcelona (1978).

A.III.2. METODOS FISICO-QUIMICOS APLICADOS A LA ARQUEOLOGIA

ZEUNER, F.E.; "Dating the Past, an introduction to Geochronology". Methuen and Co. Ltd., Londres (1946).

BOWEN, R.N.C.; "The exploration of time". Newes, Londres (1958).

HEIZER, R.F. y COOK, S.F. (editores); "The application of quantitative methods in Archaeology". Quadrangle Books, Chicago (1960).

AITKEN, M.J.; "Physics and Archaeology". Interscience Publishers Ltd., Londres (1961).

HALL, E.T.; "Recent advances in conservation". Butterworths, Londres (1961).

TYLECOTE, R.F.; "Metallurgy in Archaeology". Edward Arnold, Londres (1962).

PYDDOKE, E.; "The scientist and Archaeology". Roy Publishers, Nueva York (1963).

OAKLEY, K.P.; "Framework for dating fossil man". Weidenfeld and Nicolson, Londres (1964).

CALEY, E.R.; "Analyses of ancient metals". MacMillan Co., Nueva York (1964).

CALEY, E.R.; "Analyses of ancient glasses". Pub. by the Corning Museum of glass, Nueva York (1972).

LIBBY, W.; "Radiocarbon dating". The University of Chicago Press, Chicago (1965).

CLARKE, D.L.; "Analytical Archaeology". Methuen and Co. Ltd., Londres (1968).

- BROTHWELL, D. y HIGGS, E.S. (editores); "Science in Archaeology". Thames and Hudson, 2^a ed., Londres (1969).
- COLES, J.M. y HIGGS, E.S.; "The Archaeology of early man". Faber and Faber, Londres (1969).
- RIETH, A.; "Archaeological fakes". Praeger Publishers, Nueva York (1970).
- BERGER, R. (editor); "Scientific methods in Medieval Archaeology". University of California Press, Berkeley (1970).
- ALLIBONE, T.E., WHEELER, M., EDWARDS, I.E.S., HALL, E.T. y WERNER, A. E.A.; "The impact of the Natural Sciences on Archaeology". Oxford University Press, Londres (1970).
- YOUNG, W.J. (editor); "Application of Science in the examination of works of art". Museum of Fine Arts, Boston, Massachusetts (1970).
- BRILL, R.H. (editor); "Science and Archaeology". The MIT Press, Massachusetts (1971).
- GOODYEAR, F.H.; "Archaeological Site Science". Heinemann, Londres (1971).
- MICHAEL, H.N. y RALPH, E.K. (editores); "Dating techniques for the archaeologist". The MIT Press, Cambridge-Massachusetts (1971).
- MICHEL, J.W.; "Dating methods in Archaeology". Seminar Press Inc., - Nueva York (1973).

BECK, C.W. (editor); "Archaeological Chemistry I" (Advances in Chemistry Series 138). American Chemical Society, Washington (1974).

BISHAY, A. (editor); "Recent advances in science and technology of materials". Plenum Press, Nueva York (1974).

TITE, M.S.; "Methods of physical examination in Archaeology". Seminar Press Ltd., Londres (1975).

FLEMING, S.J.; "Authenticity in Art. Scientific detection of forgery". Crame Russak and Company - Publishers, Nueva York (1975).

FLEMING, S.J.; "Dating in Archaeology (a guide to scientific techniques)". J.M. Dent and Sons Ltd., Londres (1976).

CARTER, G.F. (editor); "Archaeological Chemistry II" (Advances in Chemistry Series 171). American Chemical Society, Washington (1978).

A.III.2.1. Textos complementarios.

LIEBHAFSKY, H.A., PFEIFFER, H.G., WINSLOW, E.H. y ZEMANY, P.D.; "X-ray absorption and emission in analytical chemistry". John Wiley and Sons Inc., Nueva York (1960).

ANGINO, E.E. y BILLINGS, G.R.; "Atomic absorption spectroscopy in Geology". Elsevier Scientific Pub. Co., Nueva York (1967).

PRICE, W.J.; "Analytical atomic absorption spectrometry". Hayden and Sons, Londres (1974).

IAEA; "Conf. Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry". Int. Atomic Energy Agency, Viena (1962).

MOSES, A.J.; "Nuclear techniques in analytical chemistry". MacMillan Co., Nueva York (1964).

LENIHAN, J.M.A. y THOMSON, S.J.; "Activation Analysis". Academic Press Nueva York (1965).

TRAVESI, A.; "Análisis por activación neutrónica". Publicaciones Científicas de la J.E.N., Madrid (1975).

KLUG, H.P. y ALEXANDER, L.E.; "X-ray diffraction procedures". John Wiley and Sons Inc., Nueva York (1954).

BROWN, G. (editor); "The X-ray identification and crystal structures of clay minerals". Jarrold and Sons Ltd., Norwich (1961).

CAILLÈRE, S. y HENIN, S.; "Minéralogie des argiles". Masson et C^{ie}, París (1963).

ZUSSMAN, J. (editor); "Physical methods in determinative mineralogy". Academic Press, Londres (1967).

GRIN, R.E.; "Clay mineralogy". McGraw-Hill, Nueva York (1968).

ROUBAULT, M.; "Determination des minéraux des roches au microscope polarisant". Lamarre-Poinat, Paris (1963).

HARTSHORNE, N.H. y STUART, A.; "Crystals and the polarizing microscope". Edward Arnold, Londres (1970).

STRENS, R.A.J. (editor); "The Physics and Chemistry of minerals and rocks". John Wiley and Sons, Londres (1976).

McDOUGALL, D.J. (editor); "Thermoluminescence of geological materials". Academic Press Inc., Nueva York (1968).

ATTIX, F.H. (editor); "Topics in radiation dosimetry" (Thermoluminescence dosimetry in archaeological dating, p. 2-74; y Dosimetric applications of track etching, p. 79-132). Academic Press Inc., Nueva York (1972).

STRANGWAY, D.W.; "History of the Earth's magnetic field". McGraw-Hill Inc., Nueva York (1970).

THORNTON, P.R.; "Scanning electron microscopy". Chapman and Hall, Londres (1968).

MacKENZIE, R.C.; "The differential thermal investigation of clays". Mineralogical Soc. London, Londres (1957).

MacKENZIE, R.C. (editor); "Differential thermal analysis, Vol. I Fundamental aspects". Academic Press Inc., Nueva York (1970).

A.III.3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

FRAUNFELDER, H.; "The Mössbauer effect". W.A. Benjamin Inc., Nueva York (1962).

ABRAGAM, A.; "L'effet Mössbauer et ses applications a l'étude des champs internes". Gordon and Breach Pub., Nueva York (1964).

WERTHEIM, G.K.; "Mössbauer effect: principles and applications". Academic Press, Londres-Nueva York (1964).

IAEA, Bibliographical series n° 16; "The Mössbauer effect". International Atomic Energy Agency, Viena (1965).

HERBER, R. (editor); "The Mössbauer effect and its applications in Chemistry". American Chemical Society, Washington (1967).

GOLDANSKI, V.I. y HERBER, R.H.; "Chemical applications of Mössbauer - spectroscopy". Academic Press, Londres-Nueva York (1968).

DANON, J.; "Lectures on the Mössbauer effect". Gordon and Breach Sc. Pub. Inc., Nueva York (1968).

GRUVERMAN, I.J. (editor); "Mössbauer effect methodology, Vol. 1 - 10" Plenum Press, Nueva York (1965 - 1976).

MAY, L. (editor); "Introduction to Mössbauer spectroscopy". Plenum Press Nueva York (1971).

- GREENWOOD, N.N. y GIBB, T.C.; "Mössbauer Spectroscopy". Chapman and Hall Ltd., Londres (1971).
- JANOT, CH.; "L'effet Mössbauer et ses applications". Masson et Cie., Paris (1972).
- BANCROFT, G.M.; "Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemist and geochemist". McGraw-Hill Company (UK) Lim., Londres (1973).
- GONSER, U. (editor); "Topics in Applied Physics. Vol.5: Mössbauer spectroscopy". Springer-Verlag, Nueva York (1975)
- COHEN, R.L. (editor); "Applications of Mössbauer spectroscopy" Vol.I, Academic Press, Nueva York (1976).
- GIBB, T.C.; "Principles of Mössbauer spectroscopy", en "Spectroscopy. Vol.I". B.P. Straughan y S. Walker (editores). Chapman and Hall, A Halsted Press Book, Londres (1976).
- SHENOY, G.K. y WAGNER, F.E. (editores); "Mössbauer isomer shifts" . North-Holland Publishing Co., Nueva York (1977).
- STEVENS, J.G. y STEVENS, V.E. (editores); "The Mössbauer data index". IFI/Plenum, publicación anual (1970 - 1977).
- STEVENS, J.G., STEVENS, V.E. y GETTYS, W.L. (editores); "Mössbauer - Effect Reference and Data Journal". Pub. Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina, U.S.A. (publicación periódica) Vol 1 (1978).

2

STEVENS, J.G. y BOWEN, L.H.; Analytical Chemistry (Review). Revisión
bianual.



BIBLIOTECA