

**Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia**

**Programa de Doctorat:**

**Ciències de l'Antiguitat (bienni 2003 – 2005)**

**Caracterització Arqueomètrica de la  
Ceràmica Vidrada Decorada de la Baixa  
Edat Mitjana al Renaixement als Centres  
Productors de la Península Ibèrica**

**Javier Garcia Iñáñez**

**Tesi Doctoral dirigida per:**

**Dr. Jaume Buxeda i Garrigós**

**Professor agregat d'Arqueologia**

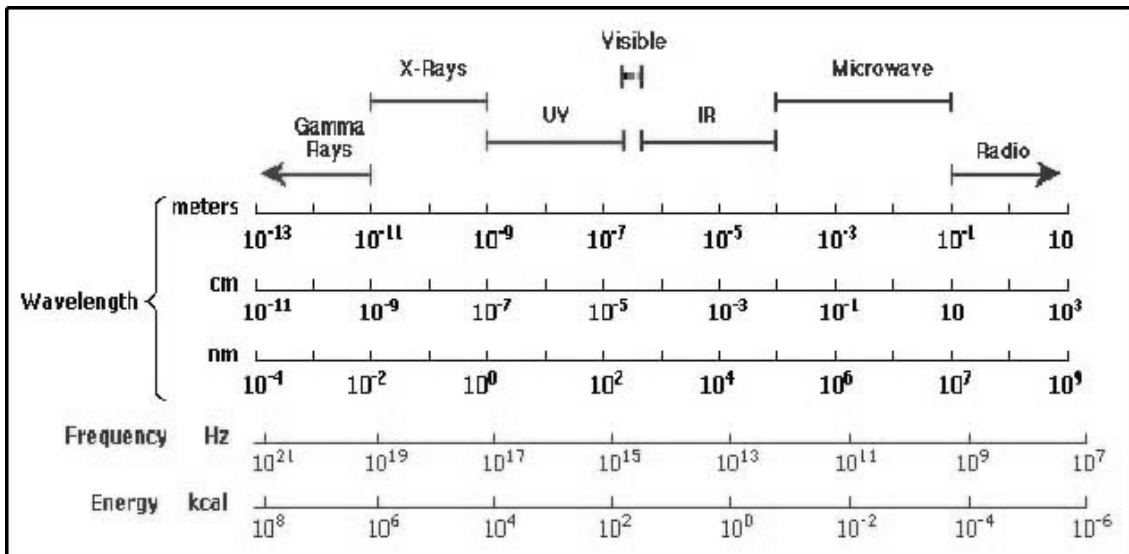
## **6 Tècniques analítiques**



## 6.1 Els Raigs X

### 6.1.1 Les ones electromagnètiques

Les ones electromagnètiques constitueixen una sèrie contínua de radiacions que varia en la seva longitud d'ona des de les més llargues pertanyent a les de ràdio (de l'ordre de fins milers de m) fins a les dels raigs còsmics que són de l'ordre de  $10^{-12}$  m (Figura 11).



**Figura 11.** Espectre electromagnètic amb les diferents radiacions expressades segons les seves corresponents longituds d'ona.

Totes les radiacions electromagnètiques tenen certes propietats en comú, com la propagació en línia recta a una velocitat d'aproximadament  $3 \times 10^8$  km/s en el buit, la difracció, la reflexió i la refracció segons la llei de Snell:

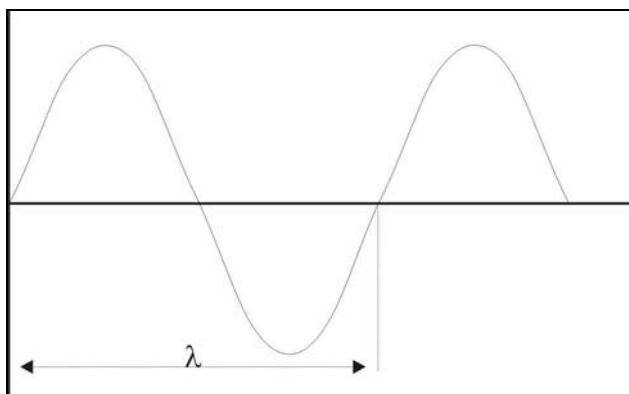
$$n_{r, \text{aire}} \sin \theta_{\text{aire}} = n_{r, \text{cristall}} \sin \theta_{\text{cristall}}$$

on  $n_r$  és l'índex de refracció i  $\theta$  l'angle de la llum incident i refractada respectivament.

Einstein va determinar la relació entre energia i longitud d'ona de les radiacions electromagnètiques:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

on  $E$  és l'energia,  $h$  la constant de Planck,  $\nu$  la freqüència d'ona,  $c$  la velocitat de propagació de la llum i  $\lambda$  la longitud d'ona. D'aquesta manera es demostra que existeix una relació inversament proporcional entre l'energia i la longitud d'ona, per tant quan més curta sigui la longitud d'ona més energètica serà i més poder de penetració tindrà (Figura 12).



**Figura 12.** Esquema d'una longitud d'ona.

### **6.1.2 La naturalesa dels Raigs X**

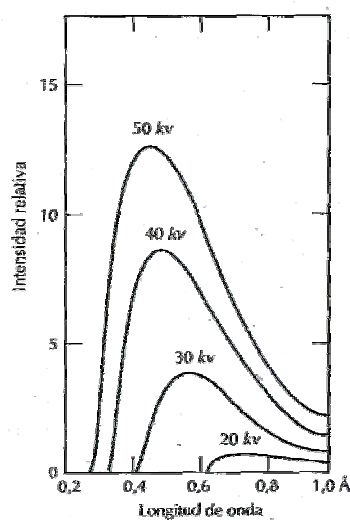
Els raigs X són una forma de radiació electromagnètica d'una longitud d'ona de 0.1 a 100 Å (Ångströms), equivalent 1 Å a  $10^{-10}$  m. Els raigs X es produeixen quan els electrons, que es mouen a gran velocitat, xoquen amb els àtoms d'un element alliberant gran part de la seva energia. Aquests raigs X donen lloc a dos tipus diferents d'espectres: el continu i el característic.

La font més comuna de generació de raigs X és el tub de Coolidge. En un tub generador de raigs X modern existeix el buit quasi absolut. Aquest tub de Coolidge està normalment dotat d'un filament de tungstè com a càtode que proporciona la font d'electrons. L'ànode, el qual té un sistema de refrigeració d'aigua per tal d'aguantar les altíssimes temperatures que pot assolir, està format per metalls com el Mo, Cu, Co, Fe o Cr, els quals actuen com a blanc per als electrons. Quan el filament s'escalfa en passar un corrent elèctric de 15 a 60 kV, s'emeten electrons que són accelerats cap al càtode gràcies a l'alta tensió aplicada a través del tub. Els raigs X són generats quan els electrons bombardegen el blanc. La naturalesa dels raigs X depenen del metall que es faci servir com a blanc i del voltatge que s'ha aplicat. Cal dir que no es produeixen raigs X fins que el voltatge assoleix un valor mínim, el qual depèn del material que forma l'ànode metàl·lic. És en aquest moment quan el produeix un espectre continu de raigs X.

Aquests raigs X generats són emesos en totes direccions, sortint a l'exterior un feix d'aquests a través d'una finestra que el focalitza (Martín i Sanz 1990).

### 6.1.3 Espectre continu de Raigs X

L'espectre continu de raigs X és format quan el feix d'electrons generat pel càtode xoca amb els àtoms del metall que forma l'ànode. Aquest espectre continu, també anomenat radiació blanca, radiació contínua o bremsstrahlung, és degut a la pèrdua discreta (a salts) de l'energia dels electrons que bombardegen l'ànode. La possibilitat que un electró perdi tota la seva energia en un únic xoc és petitíssima. Almenys tots els electrons del feix bombardejant xocaran més d'un cop amb un camp elèctric i perdran una quantitat d'energia  $\Delta E$  cada cop. Un feix de milions d'electrons que van perdent la seva energia cinètica en diferents etapes produeix un rang continu de longituds d'ona (al voltant del 98% d'aquesta energia es convertida en energia calorífica). Quan un electró s'atura instantàniament, perd tota la seva energia i emet una radiació X de longitud d'ona més curta. Les pèrdues discretes d'energia d'un feix d'electrons produeix un espectre continu de longituds d'ones, en funció de la seva intensitat (Figura 13). Aquest espectre continu ve definit per un rang estret de longitud d'ones, les quals són inversament proporcional al voltatge que passa a través del tub de raigs X. D'aquesta manera, quan més alt és el voltatge, més curtes i energètiques seran les longituds d'ona dels raigs X a l'espectre de radiació blanca (Moore i Reynolds 1997). Cal dir que la distribució de les longituds d'ona de la radiació blanca és independent del material que es faci servir com a ànode o blanc.

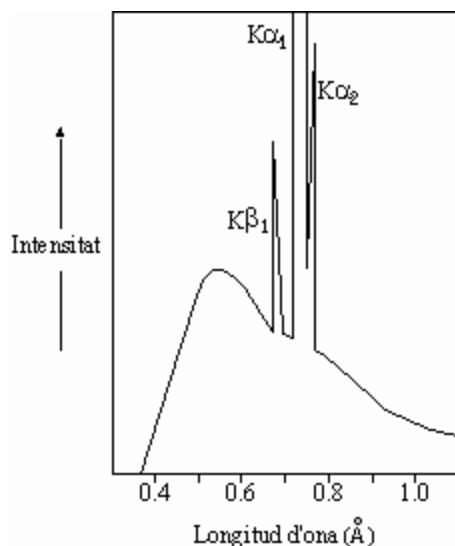


**Figura 13.** Espectre continu generat per un tub de raigs X amb ànode de W.

#### 6.1.4 Espectre característic de Raigs X

L'espectre característic de raigs X es produeix quan els electrons utilitzats per a bombardejar el blanc metàl·lic tenen suficient energia com per a alliberar electrons de les capes més internes dels àtoms que formen aquest blanc. Quan els electrons de les capes internes de l'àtom són expulsats com a conseqüència de la col·lisió electrònica, les seves vacants han d'ésser ocupades pels electrons dels orbitals electrònics de les capes superiors de l'àtom. Les transicions electròniques de les capes externes cap a les internes venen acompanyades per l'emissió de raigs X amb longituds específiques per a cada element. L'energia produïda per aquesta transició electrònica apareix com un fotó amb una freqüència determinada. La diferència entre els orbitals atòmics ve determinada pel nombre de protons de cada nucli atòmic, el qual és diferent per a cada element. D'aquesta manera, aquest raig X secundari és característic i periòdic per a cada element atòmic (Figura 14). Així, quant més gran sigui el número de protons del nucli, més fortament agafats estaran els electrons, i per tant major haurà de ser l'energia de l'electró incident per a aconseguir desplaçar un electró d'aquest àtom (Moore i Reynolds 1997)

Les transicions electròniques de la capa  $L$  a la capa  $K$  produeix radiació anomenada  $K\bar{\alpha}$  (que és el valor mitjà de les radiacions  $K\alpha_1$  i  $K\alpha_2$ ) i les transicions de la capa  $M$  a la  $K$  produeix radiació anomenada  $K\beta$ . Aquest últim pic pot ésser eliminat mitjançant un filtre, donant així una sola longitud d'ona anomenada radiació X monocromàtica. D'aquesta manera, quan l'electró expulsat pertanyia a un dels nivells  $L$ , les radiacions X originades per l'ocupació de la vacant electrònica pels electrons més externs, serà anomenada la sèrie  $L$  ( $L\alpha$ ,  $L\beta$ , etc.), i així successivament (Martín i Sanz 1990).



**Figura 14.** Espectre característic emès pel Mo.

## 6.2 Fluorescència de Raigs X

### 6.2.1 Principis físics de la Fluorescència de Raigs X

La fluorescència de raigs X és una tècnica espectroscòpica que fa servir l'emissió secundària o fluorescent de radiació X característica de cada element generada en excitar una mostra amb una font de radiació X. La radiació en la regió dels raigs X de l'espectre electromagnètic sorgeix de la transició d'un nivell electrònic d'energia a un altre amb un nombre quàntic  $n$  de 1, 2 o 3 (o sigui, els que contenen els enllaços dels electrons més energètics dels àtoms). Els orbitals denominats  $K$ ,  $L$  i  $M$  donen nom a aquests nivells quàntics. Degut a que cada element té una energia de transició característica, la longitud d'ona de la radiació emesa s'utilitza per a identificar els elements presents; i la intensitat de l'emissió s'utilitza per a quantificar la quantitat present.

Un raig X monocromàtic d'alta energia pot desprendre un electró de les capes internes de l'àtom. D'aquesta manera es produirà una vacant a l'orbital intern corresponent. Aquest forat tendeix a ser ocupat per un electró dels orbitals més externs i, si la diferència d'energies entre ambdós nivells s'allibera en forma de radiació, aquesta tindrà una freqüència característica per a cada element atòmic.

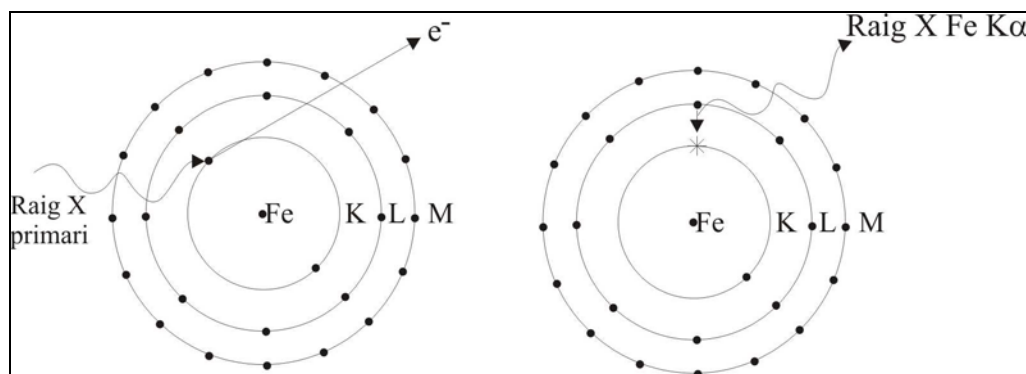
$$E = E_{\text{exterior}} - E_{\text{interna}}$$



$$v_0 = \frac{\Delta E}{h \cdot s}$$

a on  $h$  és la constant de Planck. Si l'electró que ha ocupat el lloc de l'electró primari dispersat pertany a les capes intermèdies de l'àtom, aquest deixarà igualment un forat que també passarà a ser ocupat per un altre electró procedent de les capes més externes i així pot ocórrer successivament. Per exemple, si un electró de la capa  $K$  és sostret mitjançant el bombardeig amb partícules d'alta energia (com són els raigs X), s'haurà creat una vacant en aquesta capa  $K$ , deixant l'àtom elèctricament inestable. Per tal d'arribar a l'estabilitat elèctrica de nou, un electró de les òrbites restants ( $L$  o  $M$  en aquest cas) es desplaçarà cap a la capa més interna que ha perdut l'electró. En aquesta transició electrònica, es produeix un raig X amb una energia característica de la diferència entre els dos nivells orbitals, anomenat també fluorescència, el qual serà característic de cada element (Figura 15).

Degut a les limitacions experimentals inherents, els elements que poden ésser quantificats per XRF han d'ésser més pesants que el Ne. També, com gairebé tots els elements produeixen raigs X en condicions experimentals, el contrast dels elements en aquest tipus d'anàlisi no és gaire alt. Per tant, la fluorescència de Raigs X està limitada a nivells superiors a 1 ppm (part per milió) de concentració.



**Figura 15.** Esquema del procés de Fluorescència a nivell atòmic.

En comparació amb altres tècniques analítiques la fluorescència de raigs X presenta una variació previsible en les energies de les emissions de raigs X de cada àtom. Aquesta observació va ser formulada per Moseley, el qual va descobrir que la longitud d'ona d'un raig X ( $\lambda$ ) podia ser relacionada amb el número atòmic de cada element ( $Z$ ) segons la fórmula:

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2$$

on  $k$  és una constant per a la sèrie de línies particulars ( $K, L, M\dots$ ) i  $\sigma$  és una constant d'apantallament. La determinació de les diferents longituds d'ona permet la identificació dels elements presents en la mostra analitzada.

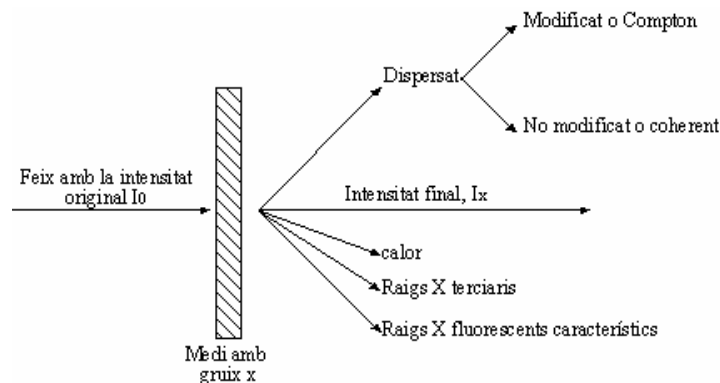
Quant més gran sigui el número atòmic ( $Z$ ) de l'element, més difícil serà treure-li electrons interns com a conseqüència del bombardeig amb partícules altament energètiques. Això significa a la pràctica que el potencial d'acceleració mínim requerit en el tub de Coolidge per a la generació de radiació fluorescent augmenta amb el número atòmic. Per exemple, no hi haurà dislocació d'electrons de les capes més internes de l'àtom amb el subsegüent salt electrònic i, per tant, emissió de radiació fluorescent, si la tensió (V) < 20 kV pel Mo ( $Z = 42$ ).

### 6.2.2 Absorció dels Raigs X i efecte matriu

La intensitat d'un feix de raigs X monocromàtic és reduïda quan aquest travessa un material degut a l'absorció (efecte fotoelèctric) i a la dispersió. Si un feix monocromàtic de raigs X passa a través d'un material amb un gruix determinat, la intensitat del feix de raig X que es transmet estarà relacionada amb la intensitat original segons la següent equació, anàloga a la llei de Beer utilitzada en la resta de zones de l'espectre electromagnètic:

$$I = I_0 e^{-\mu m \rho x}$$

a on  $I$  és la intensitat del feix de raigs X transmès,  $I_0$  és la intensitat inicial,  $\mu m$  és el coeficient d'absorció màssic (independent de l'estat físic de l'element),  $\rho$  és la densitat de l'element i  $x$  és el gruix de la mostra (Figura 16).



**Figura 16.** Interacció d'un raig X amb la matèria que compon la mostra i els seus efectes.

L'absorció màssica generalment s'incrementa amb l'augment de la longitud d'ona, és a dir, quan més gran sigui la longitud d'ona, més fàcilment absorbible podrà ésser pel material sobre el que incideix. No obstant, per a cada element i en longituds d'ona específiques, el coeficient d'absorció canvia amb salts bruscs. Aquestes irregularitats s'anomenen discontinuïtats d'absorció. Aquestes discontinuïtats es donen en les longituds d'ona en les que el fotó de raigs X incident és suficientment energètic com per a arrencar un electró fora de la seva òrbita atòmica, produint-se posteriorment l'ocupació del buit aparegut per un electró de les capes superiors i el ja esmentat raig X secundari o fluorescent.

Si la matriu que es pretén analitzar té un coeficient d'absorció màssica més gran o més petit que l'element a determinar, aquesta pot absorbir o transmetre les longituds d'ona procedents del feix de raigs X primari, els quals haurien estat suficientment energètics com per a produir un efecte fluorescent en aquest element. Això es coneix amb el nom d'Absorció Primària.

La matriu també pot absorbir la radiació fluorescent secundària emesa per un element si aquesta té un coeficient d'absorció màssica més gran o més petit que l'element a analitzar. Aquest efecte és conegut amb el nom d'Absorció Secundària.

Els elements de la matriu també poden emetre les seves línies de fluorescència característica quan són excitats per un raig X primari. Algunes d'aquestes radiacions fluorescents poden tenir longituds d'ona iguals o molt semblants a la longitud d'ona del límit d'absorció d'un element que ens interessi determinar. En aquest cas, l'element que ens interessa determinar pot ésser excitat, emetent radiació secundària que incrementarà la produïda per l'excitació original dels raigs X primaris, donant així un senyal més fort del que en realitat existeix. Aquest efecte és conegut com a Efecte de Reforç (Martín i Sanz 1990).

### **6.2.3 L'efecte Auger**

La tècnica de la Fluorescència de Raigs X es basa en excitar la mostra amb un feix de raig X primaris de gran energia per tal d'estudiar els raigs X fluorescents (secundaris) característics de cada element que compona la mostra. Així, en alliberar-se un electró de les capes més internes de l'àtom i ésser ocupada la seva vacant per un altre electró de nivells més elevats, s'allibera l'energia de transició en forma de fotó de raigs X. D'aquesta manera, aquest fotó (per exemple de  $K$ ) pot interaccionar fàcilment amb un electró d'un orbital més extern (per exemple de la capa  $L$ ), arrencant aquest segon

electró de la seva capa. Aquest segon electró és conegut com electró Auger (Martín i Sanz 1990).

L'efecte Auger demostra que no totes les vacants electròniques que es produeixen en bombardejar la mostra amb un feix primari de gran energia produeixen l'emissió de fotons de raigs X fluorescents o secundaris. Així cal determinar el rendiment de la fluorescència ( $\omega$ ):

$$\omega = n_f / n$$

a on  $n$  és el número de fotons secundaris emesos inicialment i  $n_f$  és el número de fotons secundaris que abandonen l'àtom efectivament.

El rendiment de la fluorescència augmenta segons augmenta el número atòmic de l'element. Igualment, el rendiment de la fluorescència depèn de la capa atòmica considerada, ja que  $\omega_K$  és més gran que  $\omega_L$ , i així successivament. El valor d'  $\omega$  és un dels factors que determina la intensitat final de l'espectre de la Fluorescència de Raigs X i, per tant, es troba molt relacionat amb la sensibilitat del mètode. L'efecte Auger és molt més pronunciat en els elements lleugers. Això vol dir que és més difícil arribar a una excitació eficient de la fluorescència per als elements lleugers, el que es tradueix en emissions de raigs X poc intenses (Martín i Sanz 1990).

#### **6.2.4 La mida de la partícula**

La mida de la partícula que presenti la mostra a analitzar per Fluorescència de Raigs X revela certa importància que, potser a primer cop d'ull, pot passar desapercibuda. Cal recordar que la Fluorescència de Raigs X és una tècnica de superfície i, com a tal, només serà efectiva en gruixos no superiors a uns micròmetres. En general, la mida de les partícules que componen la mostra és inversament proporcional a la intensitat de la fluorescència emesa per l'analit excitat pels Raigs X primaris, fins a arribar a una mida de partícula determinat en que la intensitat roman constant.

Això és degut a que la penetració de la radiació incident a la mostra pot no ésser total si la mida de les partícules és massa gran. D'aquesta manera, podria quedar-se sense excitar part de la mostra. Igualment, si la mida de les partícules és massa gran, la radiació fluorescent emesa pels àtoms més interns de la mostra pot ésser absorbida per aquesta, obtenint-se d'aquesta manera una intensitat menor de la que es podria esperar.

Per aquest motiu és necessària, especialment en el cas de les ceràmiques, una molturació prèvia de la ceràmica a analitzar per tal d'obtenir una homogeneïtat de la mateixa, així com un gra suficientment fi. A fi d'evitar qualsevol tipus d'interferència per la mida de la partícula, es realitza el mètode de la fossa per a la quantificació dels elements majors presents en l'analit.

### **6.2.5 Instrumental per a FRX**

Un aparell de Fluorescència de Raigs X consta essencialment de tres parts:

- ❖ Una font de radiació primària.
- ❖ Un analitzador.
- ❖ Un detector.

#### **6.2.5.1 La font de Radiació Primària**

La font de radiació primària més utilitzada és el tub de raigs X basat en el tub de Coolidge. Els raigs X més eficients a l'hora de produir radiació fluorescent són aquells que tenen la seva longitud d'ona ( $\lambda$ ) lleugerament inferior a la  $\lambda$  d'absorció de la màxima energia de l'element que es pretén analitzar. A la pràctica és impossible disposar d'un tub de raigs X que generi longituds d'ona lleugerament inferiors al màxim d'absorció de cada element que compona la mostra, especialment si aquesta és desconeguda. D'aquesta manera s'utilitza l'espectre continu del tub de raigs X com a radiació incident. Es poden emprar diferents tipus de tub, diferenciats segons el metall que compona l'ànode (blanc). Així, és comú emprar tubs amb ànode de Cr per a caracteritzar elements lleugers, mentre que serà d'Au o de W en els ànodes triats per a excitar els àtoms dels elements pesants. Actualment, tot i que existeixen tubs de doble ànode (Cr/Au i Sc/Mo), els tubs més emprats són els que tenen el Rh com a ànode, ja que presenta una bona excitació tan per a elements lleugers com per a pesants, tot i que no és tant eficient com els anteriors per separat (Martín i Sanz 1990).

#### **6.2.5.2 L'Analitzador**

L'analitzador serveix per a aïllar les diferents longituds d'ona del feix de raigs X fluorescent, produïdes pel bombardeig de la mostra amb raigs X primaris, i transmetre-la cap al detector. El sistema emprat per l'analitzador es basa en la difracció de raigs X i, per tant, en la llei de Bragg. Els raigs X secundaris o fluorescents són conduïts cap al cristall a través d'una sèrie de col·limadors. Aquests consten de diverses plaques

metàl·liques distanciades entre si de tal manera que només deixin passar els raigs X paral·lels cap el detector (per tal de complir la llei de Bragg), mentre que la resta són absorbits (la gran majoria). Si les condicions analítiques romanen constants, les intensitats dels raigs X difractats per aquest cristall (de material i propietats conegudes) dependran dels raigs X fluorescents i estaran en relació amb la concentració de cada element químic que compon la mostra.

### **6.2.5.3 El Detector**

El detector transforma l'energia i intensitat de la radiació d'una longitud d'ona determinada en un senyal analític. Aquest pot ser posteriorment representat gràficament. Existeixen tres tipus de detectors: els de gas (basats en la ionització d'un gas a partir dels fotons de raigs X), els d'estat sòlid o pampallugueig (basats en la propietat dels raigs X de produir centelleig de llum visible) i els semiconductors.

### **6.2.6 Procediment analític**

Als Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona la intensitat de fluorescència és mesurada amb un espectrofotòmetre Philips PW 2400, emprant com a font d'excitació un tub de Raigs X amb ànode de Rh. La quantificació dels elements es realitza tenint en compte el seu ajustament a una recta de calibració confeccionada amb 56 mostres geològiques de referència internacional (taula 1) i segons les condicions analítiques donades en la (Taula 2).

La precisió i exactitud són dos conceptes molt importants per a les tècniques d'anàlisi quantitatives. La precisió és la capacitat de donar resultats que es puguin repetir o molt semblants per a la mateixa mostra o mostres amb la mateixa composició. Els paràmetres de la precisió són la desviació estàndard absoluta, la desviació estàndard relativa, la desviació estàndard relativa de la mitjana, el coeficient de variació i la variància. L'exactitud d'un mètode analític és la capacitat per a determinar la concentració d'un element químic el més proper possible del seu valor real, d'aquesta manera també es pot dir que mesura l'error sistemàtic o determinat d'un mètode analític. L'exactitud és definida per la següent equació:

$$exactitud = \mu - x_i$$

a on  $\mu$  és la mitjana de la població per a la concentració d'una mostra, la concentració vertadera de la qual és  $x_i$  (Skoog i Leary 1994).

A més a més, els conceptes de límit de detecció i de regressió són vitals per a una tècnica d'anàlisi quantitativa, ja que segons aquests, entre d'altres, permeten destriar entre les diferents tècniques analítiques d'acord a les necessitats i voluntats d'anàlisi d'una mostra. Cada tècnica analítica té els seus límits de detecció inherent a la mateixa i deguts a les propietats i efectes físics i químics en que es basa. D'aquesta manera, si un element químic presenta una concentració inferior a aquests límits, no es detectarà. A més a més, cal tenir present que els límits de regressió establerts per a cada element químic estan configurats mitjançant unes rectes de calibratge fetes amb patrons interns o materials estàndards internacionals a cada laboratori. D'aquesta manera, els límits de regressió poden variar segons el laboratori, ja que poden emprar-se patrons interns diferents. D'aquesta manera, quan un element químic present a la mostra analitzada presenta unes concentracions per sota o per sobre dels límits de regressió, aquestes concentracions no poden ésser degudament detectades ni corregides i, per tant, no són fiables.

La precisió i exactitud de les dades químiques obtingudes amb la utilització d'aquesta tècnica ha estat estimada comparant els resultats obtinguts sobre mostres preparades a partir de l'estàndard geològic internacional MONTANA SOIL (2711 NIST) amb els valors certificats i recomanats donats per aquest mateix estàndard del National Institute of Standards and Technology dels Estats Units.

### ***6.2.7 Preparació de les mostres: perles i pastilles***

#### ***6.2.7.1 Elements majoritaris i minoritaris (Perla fosa)***

Per a l'anàlisi d'elements majors s'acostuma a utilitzar la preparació de mostres mitjançant la fusió. La fusió de les mostres i la seva conversió en perles vítries elimina completament els problemes associats al mida de les partícules presents a la mostra. Aquestes elements són l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  i el  $\text{MgO}$ .

Per a aquestes preparacions s'utilitza 0.3 g de mostra degudament molturada, la qual ha estat dipositada prèviament durant un mínim de 12 hores a una estufa a  $100^\circ\text{C}$  per tal d'eliminar l'aigua ambiental durant el procés de pesada de la mostra. Posteriorment es barreja la mostra amb 5.7 g de tetraborat de liti ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), el qual actua com a fonent. Aquesta dilució 1/20 de la mostra amb el tetraborat de liti es realitza per tal de minimitzar l'efecte matriu. Posteriorment, 5 ml de iodur de liti són afegits a la

mescla, actuant com a factor tensoactiu. La mescla homogeneïtzada és posada en un gresol de Pt-Au (95:5) i fosa a uns 1150°C en un forn d'inducció per radiofreqüència. Posteriorment, la fosa és abocada a un plat del mateix material que el gresol i refredada ràpidament per tal d'obtenir un vidre de la mateixa mida que el portamostres de l'espectròmetre. Aquest procediment es realitza per duplicat en cada mostra.

Els Serveis Científico-tècnics de la Universitat de Barcelona disposen d'una perladora Perl'X-2 per obtenir perles de fossa de 30 mm de diàmetre. Igualment, l'Equip de Recerca Arqueomètrica de la Universitat de Barcelona (ERAUB) disposa d'un molí Spex Mixer de boles amb cel·la de carbur de tungstè per tal de realitzar la molturació prèvia de les ceràmiques.

#### **6.2.7.2 Elements traces (Pastilles)**

Aquests són el Ba, Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Th, Pb, Sn, Ce, Ga, Zn, W, Cu, Co, Ni i el V. El sodi (Na), tot i que és un element minoritari en les nostres mostres, és mesurat a partir de la pastilla per tal d'evitar una molt possible contaminació que alteri sensiblement els nivells de sodi en la mostra, degut a la manipulació de les perles.

Per a la seva realització es fa una pastilla comprimida amb 5g de mostra degudament triturada i seca, barrejada en un morter d'àngata amb 2 ml d'una solució al 20% de l'aglutinant Elvacite 2044 (reïna sintètica) dissolt amb acetona. Les pastilles, de 40 mm de diàmetre, es realitzen addicionant a una càpsula d'alumini un fons d'àcid bòric i la mostra, compactant-se posteriorment amb una premsa Herzog aplicant una pressió de 200kN durant 60s. L'àcid bòric és emprat per tal d'ajudar a obtenir una bona compactació de la pastilla. Aquesta substància no presenta problemes de lectura ni d'absorció en la mostra, ja que el bor (B) es troba sota dels límits de detecció de la tècnica de la Fluorescència de Raigs X al ser un element més lleuger que el sodi (Na).

Finalment, i per tal de completar les dades analítiques, es calcula la Pèrdua al Foc (PAF) a partir de calcinacions de 0.3 g de la mostra a 950°C durant 3 h. Així es pot mesurar el total dels elements volàtils (aigua intersticial, CO<sub>2</sub>, alguns carbonats i elements orgànics principalment) que es perden durant la preparació de les perles.

### **6.3 Anàlisi per Activació Neutrònica**

#### **6.3.1 El Mètode d'AAN**

L'anàlisi per Activació Neutrònica (AAN) és una tècnica analítica molt sensible i útil per tal de realitzar mesures multi-elementals tan qualitatives com quantitatives



d'elements majors, menors i traces de les mostres. L'AAN ofereix, per a molts elements, sensibilitats de detecció que són superiors en molts casos a aquelles aconseguides mitjançant altres tècniques, trobant-se aquests en el rang de parts per milió (ppm) a part per bilió (ppb). D'aquesta manera, l'AAN ha estat amplament emprada per a analitzar elements traça, especialment pel que respecta a les terres rares (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb i Lu), però també Sc, Co, Cr, Cs, Hf, Ta, Th, U i d'altres (Potts 1987). Degut a les aventatges que presenta sobre d'altres tècniques analítiques, així com per tradició històrica d'estudi, ha estat amplament emprada per l'arqueologia, especialment l'americana, en l'estudi de ceràmiques (Glascock 1992, Glascock i Anderson 1993, Glowacki *et al.* 1995, Herrera *et al.* 1999, Descantes *et al.* 2001, Glascock 2002, Gomez *et al.* 2002, Rodríguez-Alegria *et al.* 2003, Descantes *et al.* 2004, Hill *et al.* 2004, Little *et al.* 2004, Menninga *et al.* 2005, Garcia Iñañez *et al.* 2006a, Garcia Iñañez *et al.* 2006c, McClure *et al.* 2006), obsidians (Glascock *et al.* 1994, Glascock *et al.* 1999, Kuzmin *et al.* 2002a, Kuzmin *et al.* 2002b, Tabares *et al.* 2005) i altres artefactes arqueològics, tant inorgànics com orgànics (Glascock *et al.* 1985, Hoard *et al.* 1995, Neff i Glascock 1995, Cackler *et al.* 1999, Glascock 2000, Lyons *et al.* 2003, Glascock 2004, Cogswell *et al.* 2005, Roll *et al.* 2005).

Els principis de la tècnica d'anàlisi per Activació Neutrònica es fonamenta en el bombardeig de la mostra amb un feix de neutrons. La seqüència de successos que ocorren durant la majoria de les reaccions nuclears més comunes emprades per AAN s'anomenen captura de neutrons o reacció gamma. D'aquesta manera, quan un neutró interactua amb el nucli d'un àtom mitjançant una col·lisió inelàstica, el qual forma part de la mostra que s'ha irradiat, aquest forma un nou nucli compost en un estat excitat. L'energia d'excitació del nucli compost es deguda a l'energia d'unió del neutró amb el nucli. El nucli compost serà gairebé instantàneament desexcitat a una configuració atòmica més estable a través de l'emissió d'un o més raigs gamma característics de cada element. Sovint, aquesta nova configuració comporta un nucli radioactiu, el qual també es refreda (o desexcita) a través de l'emissió d'un o més raigs gamma retardats, però a una raó molt més lenta segons la vida mitjana del nucli radioactiu. Depenent de cada tipus radioactiu, les seves vides mitjanes poden estar en el rang de fraccions de segons fins a diversos anys.

D'aquesta manera, en principi, segons el moment en que es fa la lectura, AAN es podria subdividir en dues categories: (1) Prompt Gamma-Ray Neutron Activation (PGNAA), a la qual la medició es realitza durant la irradiació; o (2) Delayed Gamma-

Ray Neutron Activation Analysis (DGNAA), a la qual les lectures es realitzen després de la irradiació. Aquesta darrera opció és actualment la manera més comuna aplicada a les anàlisis per AAN.

### **6.3.2 Neutrons**

Tot i que hi ha diversos tipus de fonts de neutrons que poden ésser emprades per AAN (reactors, acceleradors i emissors radioisotòpics de neutrons), els reactors nuclears amb alts fluxos de neutrons procedents de la fissió d'urani són els que ofereixen la sensibilitat més alta per a la majoria dels elements químics. Tot i que pot variar en funció del reactor, la majoria de les distribucions d'energia dels neutrons són força amples i consisteixen en tres tipus principals: tèrmics, epitérmics i ràpids.

Els neutrons tèrmics presenten una energia baixa (per sota 0.5 eV) en equilibri tèrmic amb els àtoms del moderador del reactor i constitueixen el 90-95% dels neutrons que bombardegen la mostra. Els neutrons epitérmics (energies de 0.5 eV a 0.5 MeV) són aquells que han estat parcialment moderats. Una fulla de cadmi d'1 mm de gruix absorbeix tots els neutrons tèrmics, permetent que els neutrons epitérmics i ràpids passin a través d'aquesta. Els fluxos de neutrons epitérmics representa al voltant del 2% del flux total de neutrons. Cal apuntar que ambdós tipus de neutrons, tèrmics i epitérmics, produeixen reaccions gamma en els nuclis sobre els que incideixen. Per últim, els neutrons ràpids (energies per sobre de 0.5 MeV) són els neutrons primaris de la fissió nuclear, els quals encara tenen la majoria de la seva energia original. Els neutrons ràpids tenen una contribució molt petita en la reacció gamma, però en canvi provoquen reaccions nuclear a on prevalen l'expulsió d'una o més d'una partícula nuclear. Normalment, aquests neutrons són responsables del 5% del total de neutrons que constitueixen un flux.

La DGNAA (convencionalment anomenada NAA) és útil per a la gran majoria d'elements químics que produeixen nuclis radioactius. Aquesta darrera tècnica és flexible pel que respecta al temps i sensibilitat dels radionuclis amb vida mitjana llarga que pateixen una interferència per part dels radionuclis amb vida mitjana curta. Per tal de millorar la sensibilitat dels primers només cal esperar el refredament dels radionuclis amb vida mitjana curta. Això, tot i que augmenta el temps d'anàlisi, suposa un clar avantatge sobre d'altres tècniques analítiques, ja que disminueix considerablement les possibles interferències entre elements.

### 6.3.3 Mesurant els raigs gamma

La instrumentació emprada per a mesurar raigs gamma procedent de mostres radioactives consisteix generalment en un detector semiconductor associat a un analitzador multicanal computeritzat. La majoria de laboratoris operen amb un o més d'un detector coaxial de germani hiperpur (HPGe), el qual opera a temperatura de nitrogen líquid (77 °K) mitjançant una cambra de buit criogènic tèrmicament connectada a una vareta de coure o "dit fred", i mesurant els raigs gamma amb energies per sobre de 60 KeV a 3.0MeV.

### 6.3.4 Utilització de les comptes de raigs gamma per a calcular les concentracions elementals

El procediment que s'empra generalment per a calcular la concentració (per exemple, ppm d'un element) a una mostra desconeguda és irradiar alhora la mostra i un estàndard comparatiu que contingui una quantitat coneguda dels elements d'interès. Si la mostra desconeguda i l'estàndard són ambdós mesurats amb el mateix detector, el primer necessita d'ésser corregides les diferències entre el segon. Una desexcitació usualment corregeix les comptes mesurades (o activitat) a ambdues mostres emprant les vides mitjanes dels isòtops mesurats. L'equació utilitzada per a calcular la massa d'un element d'una mostra desconeguda relativa a l'estàndard comparatiu és:

$$\frac{A_{sam}}{A_{std}} = \frac{m_{sam}}{m_{std}} \frac{(e^{-\lambda T_d})_{sam}}{(e^{-\lambda T_d})_{std}}$$

a on  $A$  = activitat de la mostra ( $_{sam}$ ) i de l'estàndard ( $_{std}$ ),  $m$  = massa de l'element,  $\lambda$  = constant de desexcitació per a l'isòtop i  $T_d$  = temps de desexcitació (*decay*). Quan es realitzen irradiacions curtes, llavors la irradiació, la caiguda i els temps de lectures són normalment fixats els mateixos per a totes les mostres i estàndards, cancel·lant així el temps a l'equació. Així, aquesta es simplifica:

$$C_{sam} = \frac{W_{std}}{W_{sam}} \frac{A_{sam}}{W_{sam}}$$

a on  $C$  = concentració de l'element i  $W$  = pes de la mostra i estàndards.

### **6.3.5 Sensibilitat de l'AAN**

La sensibilitat de l'AAN depèn dels paràmetres d'irradiació (ex. flux de neutrons, temps d'irradiació i de refredament), condicions de lectura (ex. temps de lectura, eficiència del detector), paràmetres nuclears dels elements que es mesuren (abundància isotòpica, secció transversal del neutró, vida mitjana i abundància dels raigs gamma). La precisió de la determinació d'un individu mitjançant AAN normalment es troba en el rang de 1 a 10% del valor.

### **6.3.6 Rutina analítica**

La preparació i anàlisi de les mostres seleccionades mitjançant AAN es va dur a terme a l'*Archaeometry Laboratory of the Missouri University Research Reactor* (MURR) (USA). El procediment analític per AAN al MURR consisteix en un doble procés per a cada individu ceràmic analitzat. Per una banda es pesaren 150 mg de mostra molturada i prèviament assecada a 100 °C durant 24 h en recipients nets de polietilè d'alta densitat emprats per a les irradiacions curtes. Alhora, es pesaren 200 mg de cada mostra en recipients de quars de gran puresa emprats per a les irradiacions llargues. Ambdós envasos foren segellats adequadament abans de les seves respectives irradiacions. Conjuntament amb les mostres desconegudes es prepararen de manera semblant estàndards de materials de referència certificats per el National Institute of Standards and Technology (NIST) de SRM-1633a (cendres de carbó) i SRM-688 (roca basàltica). A més a més, van ésser preparats d'igual manera mostres de control de qualitat, com el SRM-278 (obsidiana) i l'argila vermella d'Ohio (estàndard desenvolupat per a usos interns). Les dades obtingudes de les mostres de referència de control de qualitat proporcionen un mitjà per a determinar la precisió de les mesures per a cada element. En general, l'error analític a les dades analitzades mitjançant AAN al MURR és relativament petit (1-2% entre sèries) (Glascock 1992).

L'anàlisi per AAN de ceràmica al MURR consisteix en dues irradiacions, una curta i una altra de llarga, i en un total de tres lectures de raigs gamma, determinant un total de 33 elements químics. La irradiació curta es realitza mitjançant un sistema pneumàtic de tubs. Així, les mostres que es troben dins dels recipients són irradiades de dos en dos cada vegada durant 5 s per un flux de neutrons de  $8 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . La posterior lectura de 720 s proporciona espectres gamma que contenen pics per a 9 elements de vida mitjana curta: Al, Ba, Ca, Dy, K, Mn, Na, Ti i V. D'altra banda, la

irradiació llarga es realitza sobre les mostres encapsulades en els envasos de quars de gran puresa durant 24 h amb un flux de neutrons de  $5 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Aquesta irradiació llarga es pot considerar anàloga a la irradiació única emprada en la majoria de laboratoris. Després de la irradiació, les mostres han de “refredar-se” durant 7 dies, realitzant-se posteriorment una lectura de 2000 s (anomenada lectura mitjana) en un detector d’alta resolució de Ge hiperpur unit a un canviador automàtic de mostres. Aquesta lectura mitjana proporciona determinacions per a 7 elements amb vida mitjana: As, La, Lu, Nd, Sm, U i Yb. Després de 3 o 4 setmanes de refredament addicional es realitza una lectura final de 8500 s per a cada mostra. Aquesta darrera lectura detecta 17 elements de vida mitjana llarga: Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ni, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zn, Zr.

En total, gràcies a les anàlisis realitzades al MURR s’han obtingut dades per a 33 elements químics. No s’ha tingut en compte en el tractament de les dades el Co, ja que les ceràmiques analitzades foren prèviament molturades en una molí de boles amb cel·la de carbur de tungstè, el qual pot incorporar traces de Co a la mostra, afegint un valor incorregible al resultat final. Igualment tampoc pot ésser tingut en compte el Ni, ja que en les ceràmiques analitzades es troba sovint en continguts per sota del límit de detecció.

## **6.4 Difracció de Raigs X**

### **6.4.1 Cristal·lografia**

Un cristall és qualsevol sòlid homogeni que posseeix un ordre intern tridimensional de llarg abast, una estructura atòmica (d’àtoms, ions o molècules) ordenada que és dóna repetitivament en l’espai. Els cristalls es formen a partir de dissolucions, foses i vapors. Els àtoms que es troben en aquestes disposicions presenten una distribució aleatòria, no obstant, en canviar la temperatura, pressió i/o concentració poden agrupar-se en una disposició ordenada, la qual és característica d’un estat cristal·lí. Aquelles substàncies que presenten una estructura interna desordenada són anomenades *amorfes*. També hi són presents a la natura les substàncies *mineraloides* que són aquelles que poden presentar una part de la seva estructura ordenada i una altra desordenada (Hurlbut i Klein 1989) La ciència que estudia aquests sòlids cristal·lins és anomenada cristal·lografia.

Les substàncies cristal·lines es divideixen en tres categories: *macrocrystal·lines*, *microcrystal·lines* i *criptocrystal·lines*. Mentre la matèria macrocrystal·lina es pot observar a ull nu, les substàncies microcrystal·lines reben el seu nom degut a que només es pot determinar la seva naturalesa cristal·lina amb un microscopi. Les criptocrystal·lines només es poden identificar perquè presenten un patró de difracció de raigs X.

#### **6.4.2 Cel·la Unitat**

Com ja s'ha apuntat, un cristall consisteix en un ordre tridimensional d'àtoms, ions o molècules. Això implica la repetició a l'espai, de manera tridimensional, d'una estructura bàsica anomenada *cel·la unitat*. D'aquesta manera podem dir que una cel·la unitat és la unitat més petita d'una estructura cristal·lina, i que pot repetir-se indefinidament per a generar un sistema. El primer científic que encunyà el concepte de cel·la unitària va ser Haüy (Klein i Hurlbut 2001)

Els diferents tipus de cel·les unitat que formen els sistemes cristal·lins venen determinats per la disposició dels diferents àtoms que la conformen. Si una cel·la unitat presenta el mateix àtom només a les cantonades de la mateixa s'anomenarà *cel·la primitiva*. Les cel·les unitat en les que el mateix tipus d'àtom ocupa les cantonades i les interseccions diagonals del cos de la cel·la són anomenades *cel·les unitat de cos centrat*. Aquelles en que les cantonades i les interseccions diagonals de totes les cares de la cel·la són ocupades pel mateix tipus d'àtom, són anomenades *cel·les unitat de cara centrada*. Per últim, les *cel·les unitat centrades a la base* són totes aquelles en que el mateix tipus d'àtom es situa a les cantonades i a les diagonals de les cares de dues cares oposades de la cel·la (Lawes i James 1987, Mangonon 2001)

Hi ha només 14 categories de cel·les unitàries, segons el tipus de cel·la unitat i el sistema cristal·lí en el qual s'enmarquen. Aquestes 14 categories són conegudes com les 14 xarxes de Bravais.

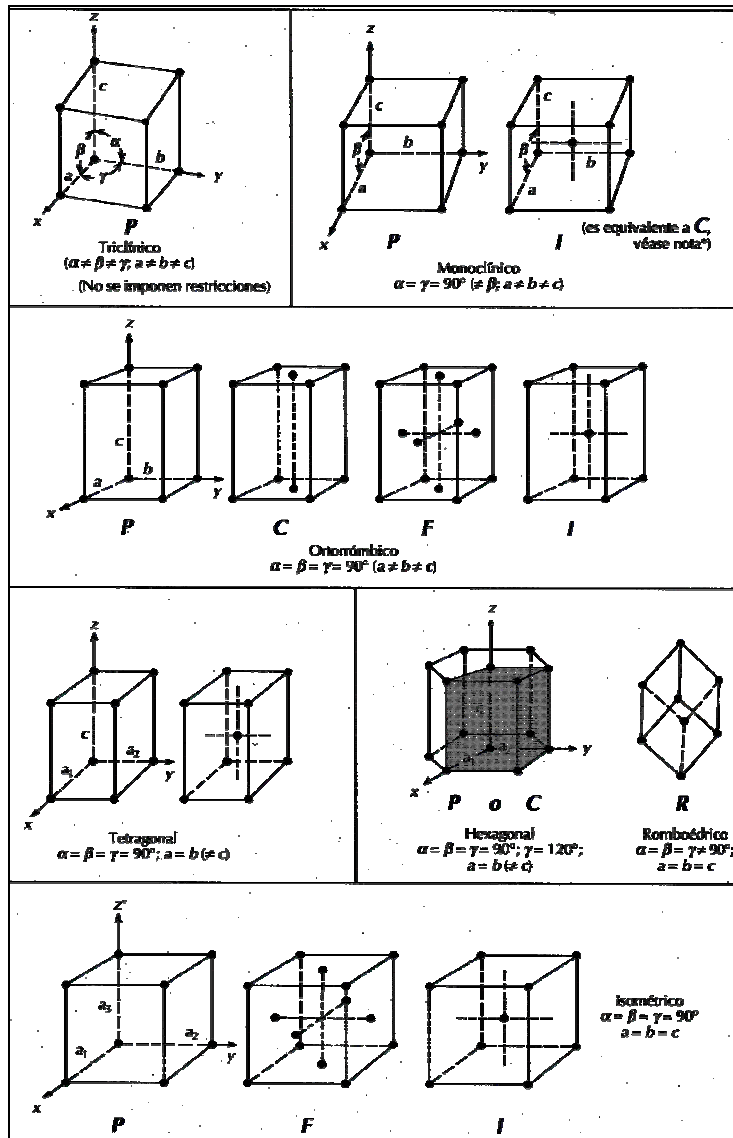


Figura 17. Xarxa de Bravais amb les 14 categories de cel·la unitària (Klein i Hurlbut 2001).

### 6.4.3 Sistemes Cristal·lins

Matemàticament només hi ha 7 (o 6 si contem com a isomètrics els romboèdrics i cúbics) formes possibles per a una cel·la unitat d'un cristall, les quals venen determinades en funció dels seus costats i angles respectius, formant el que es coneix com els 7 sistemes cristal·lins (Lawes i James 1987, Klein i Hurlbut 2001). El número possible de formes d'un cristall depèn de les combinacions dels elements de simetria que regeixen els cristalls. Aquests elements de simetria consisteixen en els eixos de simetria (1, 2, 3, 4 i 6), els eixos de rotoinversió ( $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$  i  $\bar{6}$ ), un centre de simetria (*i*) i els plans de simetria (*m*). El número total d'elements de simetria i de les seves combinacions no és il·limitat. A la Natura només es donen 32 tipus, els quals equivalen

per tant a les 32 possibles classes de cristalls classificats segons la seva morfologia o la seva distribució atòmica interna (Klein i Hurlbut 2001)

#### **6.4.4 Família de plans cristal·lins**

En un cristall, cada plà és idèntic al següent i, per tant, hi ha una distància repetida definida entre els plans del cristall, anomenada distància interplanar. Tot i que es poden descriure infinits números de família de plans cristal·lins, només són de significància cristal·logràfica aquells que contenen tots o la majoria dels àtoms que el componen. Aquests tipus de plans tenen l'habilitat de difractar un feix de raigs X segons la llei de Bragg (veure següent punt).

Les famílies de plans cristal·lins són identificades pels índexs de Miller, els quals venen significats per les lletres  $hkl$ , que poden prendre només valors enters. Aquests valors corresponen al número de vegades que una família de plans travessa les cares  $a$ ,  $b$  i  $c$  d'una cel·la unitat (Whiston 1987). Les distàncies entre els diferents plans cristal·lins es poden calcular segons l'equació:

$$d_{klm} = \frac{a_0}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

a on  $a_0=a=b=c$ , és a dir, cadascuna de les unitats cristal·lines i  $d_{klm}$  és la distància entre els diferents plans cristal·lins.

#### **6.4.5 Principis físics de la Difracció de Raigs X**

Els cristalls tenen una estructura ordenada tridimensional. Quan un feix de raigs X incideix contra aquesta estructura fa que els electrons que es troben en la seva trajectòria vibrin amb una freqüència de la radiació X incident. Aquests electrons absorbeixen part de l'energia dels raigs i la dispersen com a radiació X de la mateixa freqüència i longitud d'ona. Gran part d'aquestes ones interfereixen destructivament (interferència destructiva), és a dir, no hi ha reflexió. No obstant, n'hi ha d'altres que, en algunes direccions específiques es reforcen entre sí i produeixen un efecte de dispersió cooperatiu que rep el nom de *difracció* (Klein i Hurlbut 2001).

Bragg va demostrar que aquesta difracció només es dona en certes condicions, que deuen complir l'equació coneguda com llei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$



a on  $n$  és un nombre enter (1, 2, 3, ...,  $n$ ),  $\lambda$  la longitud d'ona del raig X incident,  $d$  la distància entre els plans del cristall i  $\theta$  l'angle d'incidència i reflexió dels raigs X. D'aquesta manera, per a un espai interplanar determinat  $d$  i una longitud d'ona  $\lambda$ , la difracció només es produeix per a aquells angles  $\theta$  que satisfacin aquesta equació. Quan diem que un raig X és difractat, significa que l'angle del raig X incident és el mateix que l'angle del raig X reflectit. Cada material cristal·lí presenta una difracció característica deguda a les seves distàncies interplanars. Segons l'equació utilitzada per calcular les distàncies interplanars i l'esmentada llei de Bragg es podrien calcular les posicions angulars dels pics de Bragg:

$$\lambda = \frac{2a_0}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \sin \theta$$

a on  $h$ ,  $k$  i  $l$  són els índexs de Miller.

#### **6.4.6 El mètode de la pols**

En una mostra poligènica de matèria cristal·lina l'orientació i formació perfecta dels cristalls no acostuma a ser òptima. D'aquesta manera, l'orientació requerida per a la determinació dels cristalls pot no satisfer-se, quedant gran part dels minerals sense determinar o donant resultats que no s'ajustin a la realitat. Amb el mètode de la pols es corregeixen en gran mesura aquestes deficiències dels mètodes d'anàlisi clàssics. Es polvoritza la mostra molt finament, situant-se en un portamostres circular. Per tal d'assegurar l'orientació totalment a l'atzar d'aquestes partícules respecte del feix de raigs X incident, la mostra generalment es fa girar durant la irradiació. Quan el raig X incideix sobre la mostra, es produeixen totes les difraccions possibles a l'hora. Si l'orientació dels cristalls a la mostra ha estat a l'atzar, per a cada família de plans atòmics amb els seus espais interplanars ( $d$ ), existiran moltes partícules amb orientacions que satisfaran la llei de Bragg, les quals seran determinades pels detectors.

Aquest mètode és altament eficaç en mineralogia, ja que permet identificar minerals sense conèixer prèviament la seva estructura o simetria, ja que cada substància cristal·lina dona lloc al seu propi diagrama de pols característic de cada substància cristal·lina (Klein i Hurlbut 2001). Les característiques cristal·logràfiques de cada mineral (espais interplanars i índexs d'intensitat relatives, sobretot) han estat determinades i es troben en el banc de dades del Joint Committee of Powder Diffraction

Standards (JCPDS), el que, per comparació amb aquest banc de dades, permet identificar substàncies cristal·lines en mostres de composició desconeguda.

El mètode de la pols, tot i ser eminentment un mètode qualitatiu d'anàlisi, també permet la quantificació de cada substància determinada comparant les intensitats relatives d'aquestes amb les intensitats del corindó, mineral utilitzat com a referent, o un altre patró intern addicionalment, emprant el mètode de Chung o de Rietveld.

#### **6.4.7 Procediment analític**

Per tal d'analitzar material ceràmic s'ha emprat el mètode de la pols. En aquest cas, la mostra, prèviament molturada i homogeneïtzada, s'irradia amb un difractòmetre SIEMENS D500, emprant la radiació  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) amb un monocromador de grafit en el feix difractat i una potència de treball d'1.2 kW (40 kV, 30 mA). Les mesures es realitzen entre  $4$  i  $70^{\circ} 2\theta$  amb una mida de pas de  $0.05^{\circ} 2\theta$  i un temps de comptatge de 3s. La quantitat de la mostra necessària és aproximadament 1g, la qual és després recuperable.

### **6.5 Microscòpia electrònica de rastreig**

#### **6.5.1 Funcionament de la tècnica**

Des que va ésser inventat en els anys 60, el Microscopi Electrònic de Rastreig (MER), més conegut per les seves sigles angleses SEM (*Scanning Electron Microscopy*), ha proporcionat una poderosa eina per a l'estudi d'estructures cada cop més petites, les quals no poden ésser vistes amb els microscopis òptics convencionals.

Qualsevol microscopi electrònic de rastreig consta de tres parts principals:

- ❖ Columna òptico-electrònica
- ❖ Sistema de buit
- ❖ Detectores i sistema d'imatge

Necessitem una font d'il·luminació apropiada per a "visualitzar" la mostra. Aquesta no es tracta de fotons de llum visible, sinó d'un feix d'electrons produït amb un canó d'electrons. Un filament de tungstè amb forma de "V" és escalfat a alta temperatura mitjançant una corrent elèctrica (al voltant de 2500 K). Aquesta altíssima temperatura produeix que molts dels electrons del tungstè es tornin suficientment excitats com per a fugir, mitjançant l'emissió termoiònica. Un cop alliberats, els electrons seran ràpidament capturats de nou pel filament, ja que en perdre'ls s'ha tornat

molt elèctricament positiu. Aplicant un alt voltatge negatiu (normalment entre 2 i 25 kV) entre el filament i un disc que actua com a ànode, s'acceleraran els electrons escapant del filament. La seva velocitat dependrà de l'acceleració del voltatge aplicat, el qual és només una fracció de la velocitat de la llum. Com a conseqüència dels alts voltatges aplicats, és necessari un bon aïllament elèctric de l'aparell (Figura 18).

Degut a que els electrons seran dispersats per la col·lisió amb les molècules de qualsevol gas present a l'interior del canó (com l'aire) és necessari que la columna òptico-electrònica del microscopi es trobi connectada a un sistema de buit, el qual extraurà qualsevol gas del seu interior, evitant així qualsevol possible interferència.

Com que els electrons són partícules amb càrrega elèctrica poden ser enfocats i dirigits mitjançant lents electromagnètiques, que serien els equivalents a les lents en un microscopi òptic. D'aquesta manera, un feix d'electrons pot enfocar un diàmetre de fins a 1  $\mu\text{m}$ , permetent així detectar petites característiques de la mostra analitzada, com seria petites inclusions minerals en una ceràmica. Igualment el feix d'electrons produït en el microscopi electrònic permet el rastreig de la superfície de la mostra i la realització d'anàlisis de superfícies de materials.

Els electrons del feix electrònic primari penetren la superfície de la mostra i col·lisionen amb els àtoms que la componen, transferint energia en aquest procés. Una fracció (al voltant del 30%) de les col·lisions que es produeixen són tant violentes que part dels electrons primaris són "rebotats" inelàsticament (retrodispersats). Aquests electrons reben el nom d'electrons retrodispersats (ER) i són els responsables del senyal més important per la imatge en MER (Goldstein *et al.* 1984, Aballe *et al.* 1996).

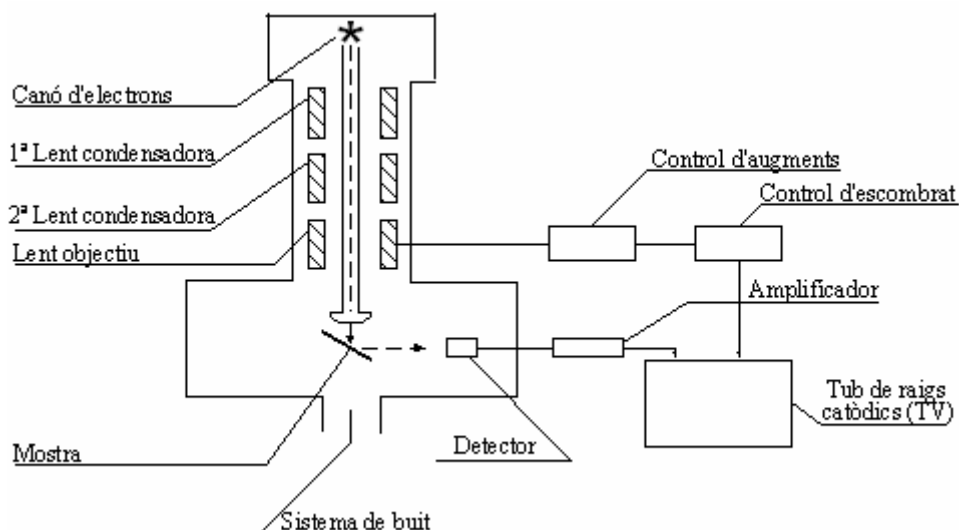
No obstant, la majoria dels electrons segueixen trajectòries a l'interior de la mostra, perdent energia degut a les diverses col·lisions que pateixen, fins quedar finalment "aturats". Això fa que una càrrega elèctrica quedi fixada a la mostra, i és per això que aquesta cal fer-la elèctricament conductora, ja sigui cobrint-la amb una fina capa de carboni o bé d'or per tal d'evitar que la superfície de la mostra que s'analitza quedi electroestàticament afectada.

Els electrons secundaris (ES) són aquells emesos per la mostra amb una energia inferior als 50 eV en ésser excitada pel feix d'electrons primaris incident. Els electrons primaris, altament energètics, però també en menor mesura els ER en sortir rebotats, arrenquen electrons dels orbitals dels àtoms presents a la mostra. Aquests ES, amb una energia cinètica més baixa, es troben fortament atenuats amb pèrdua d'energia durant el seu moviment en el sòlid que compona la mostra. Així, quan aquests ES provinquin

d'àtoms que es trobin més profundament ubicats a la mostra, més difícil els hi serà d'escapar del sòlid i poder ésser detectats (Goldstein *et al.* 1984).

Tant la intensitat del senyal d'emissió dels electrons secundaris (ES) com la dels retrodispersats (ER) es visualitza com a una exploració en un tub de raigs catòdics que, un cop sincronitzat amb el feix electrònic, es pot obtenir una imatge nítida d'escala de grisos en un monitor acoblat als dispositius del microscopi. Això, complementàriament, permet enregistrar imatges digitals a través de la connexió amb un ordinador. A més a més, el MER permet estudiar àrees d'anàlisi sota una gran magnificació, permetent distingir diferents fases segons les seves diferències en el pes atòmic dels elements químics determinats, visualitzant-se els elements segons una raó d'escala de grisos, mostrant-se així els elements amb un pes atòmic més alt de color blanc més brillant, mentre que els més lleugers es mostren més foscos.

Durant la dispersió del feix d'electrons es poden formar raigs X, sobretot com a conseqüència de la interacció del feix electrònic amb l'electró d'un orbital intern de l'àtom. Això pot provocar l'expulsió d'aquest electró de l'àtom, el qual es trobaria en un estat excitat amb una vacant al seus orbitals atòmics. Immediatament es produeix la transició d'un electró d'una capa externa per ocupar aquest buit. Aquesta transició comporta un alliberament d'energia de l'àtom en forma de raigs X característic de cada element químic o un electró Auger.



**Figura 18.** Esquema del funcionament d'un microscopi electrònic de rastreig.

### 6.5.2 Rutina Analítica

Les mostres ceràmiques van ésser estudiades a partir del mètode de seccions polides. Així, les mostres ceràmiques van ésser tallades transversalment a la decoració per tal d'obtenir una secció el més completa possible sobre la coberta vidrada. La peça obtinguda va ésser immersa en un motllo amb reïna sintètica, el qual posteriorment va ésser polit fins a l'obtenció d'una superfície completament llisa apta per al seu estudi per MER. Aquests van ésser adherits a un portamostres amb silicona recoberta amb plata col·loïdal per tal de fer-les conductores amb una capa de carbó en una atmosfera d'alt buit. La finalitat d'aquesta preparació és fer que les mostres siguin bones conductores ja que, en cas contrari, es produeix durant la irradiació una acumulació de càrrega que desvia el feix electrònic i apareixen distorsions en la imatge. El baix nombre atòmic del carboni ho fa pràcticament transparent als ragis X emesos per la mostra i no influirà per tant en la microanàlisi d'aquesta. Les observacions han estat realitzades emprant un aparell Leica Stereoscan S-360 amb Microanalitzador INCA Energy Sèrie 200 d'Oxford Instruments equipat amb un detector d'electrons secundaris (MER-ES) i preparat per a l'adquisició digital d'imatges, treballant, típicament, a 2000 X, amb un voltatge d'acceleració de 20 kV i una distància de treball de 25 mm.

Totes les preparacions i observacions per MER han estat realitzades a les instal·lacions dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

## **6.6 Anàlisi per Espectrometria de Masses de Plasma Acoblat Inductivament per Ablació Làser (LA-ICP-MS)**

Des de les primeres utilitzacions de l'espectrometria de masses de plasma acoblat inductivament (ICP-MS en les seves sigles angleses) a principis dels anys 80, la majoria de les anàlisis emprades requerien de la digestió de la mostra ja sigui bé amb altes temperatures o bé mitjançant forts àcids, com el fluorhídric. No obstant, no seria fins a mitjans dels anys 80 en que s'aplicaria un mètode alternatiu d'introducció de la mostra en el ICP-MS, com és l'ablació per làser (Gray 1985). L'acoblament de l'ablació làser (LA) a ICP-MS ha resultat en el desenvolupament de microsondes de gran sensibilitat, capaces de determinar la majoria dels elements de la taula periòdica. La tècnica d'anàlisi per LA-ICP-MS (en les seves sigles angleses) presenta diversos avantatges sobre d'altres tècniques analítiques, ja que exhibeix una alta precisió i exactitud, uns límits de detecció en general baixos, temps ràpids d'anàlisis, baix cost d'anàlisi per mostra i mínim dany a la mostra (Speakman *et al.* 2002, Larson *et al.*

2005, Speakman i Neff 2005, Speakman *et al.* 2006). Aquesta darrera propietat és especialment útil quan es tracta d'analitzar peces de valor d'interès museístic o artístic.

Les grans possibilitats que ofereix aquesta tècnica, tan a nivell de rapidesa d'anàlisi com d'optimització dels resultats, van conduir a decidir a emprar-la per a caracteritzar químicament les composicions dels vidrats de plom de les majòliques. Un altre factor que determinà l'ús del LA-ICP-MS, va ésser la novetat que suposava l'aplicació d'aquesta tècnica en l'estudi arqueomètric dels vidrats de les ceràmiques majòliques, tot i que recentment s'ha emprat en un altre via per estudiar les difusions de plom de les ceràmiques vidrades (Tunstall i Amarasiriwardena 2002), o també per a caracteritzar pigments (Gratuze *et al.* 1996, Sall *et al.* 2005, Speakman 2005, Vaughn *et al.* 2005), així com jade (Kovacevich *et al.* 2005), comptes de vidre (Popelka *et al.* 2005), obsidians (Glascock *et al.* 2005) o sílex (Roll *et al.* 2005), entre d'altres materials arqueològics.

### **6.6.1 Fonaments de la tècnica**

En la tècnica d'anàlisi per LA-ICP-MS la mostra s'ubica a la cel·la del làser, a on l'ablació de la mostra es durà a terme. Aquesta cambra disposa d'una càmera de vídeo instal·lada, la qual projecta la imatge digital de la cel·la a una pantalla d'ordinador. D'aquesta manera es pot magnificar les àrees de major interès d'analitzar, identificant els llocs a on es cregui més convenient realitzar l'ablació. Utilitzant un software integrat amb el sistema de làser es pot imposar una sèrie de punts d'anàlisi o també una pauta de línies d'anàlisi. A més a més, també es poden ajustar a conveniència els paràmetres del làser, com quants polsos per segon (mesurat en Hz) o com de ràpid el làser escanejarà la superfície de la mostra (Speakman i Neff 2005). L'àrea d'ablació varia en mida depenent de la matriu de la mostra, tot i que l'àrea d'una anàlisi normal és troba al voltant dels 1000x1000 µm amb una profunditat d'uns 30 µm. Durant l'anàlisi el làser vaporitza l'àrea que s'ha triat per a analitzar. Posteriorment, el material extret de la mostra és transportat de la cambra del làser emprant un flux de 0.9/1.5 l/min normalment d'argó a través d'un tub Tygon, introduint-se a la torxa del ICP-MS, a on s'utilitza per a ionitzar la mostra injectada el gas plasma d'argó, el qual és capaç de sostreure electrons a temperatures entre 8000 i 10000 °K. D'aquesta manera, els ions resultants passen a la cambra de buit del sistema del ICP-MS a través d'un connector de dues etapes dissenyat per a habilitar aquesta transició dels ions a pressió atmosfèrica cap a la cambra de buit. Un cop els ions es troben a l'espectròmetre de masses (en aquest

cas un ICP-MS amb sector magnètic d'alta resolució), aquests són accelerats mitjançant alts voltatges per tal de passar a través d'una sèrie d'òptiques iòniques, un analitzador electrostàtic i, finalment, un iman. Variant la força de l'iman, els ions es separen segons la seva raó massa/càrrega i passen a un detector a través d'una finestreta, el qual enregistra només un petit rang de massa atòmica a un temps donat. Per tal d'enregistrar tot el rang de massa només cal variar els ajustaments del iman i dels tubs (Speakman *et al.* 2006).

El senyal obtingut a través de l'anàlisi és corregit segons el mètode Gratuze, pel qual cada element és estandarditzat calculant una raó de les comptes per a cada element, el que s'anomena l'estàndard intern. Després s'aproxima que el conjunt dels elements analitzats es consideren com la representació essencial de tot el material (100%), però considerant-lo com a òxids (Gratuze 1999, Gratuze *et al.* 2001, Neff *et al.* 2003). Això pot suposar petits errors, ja que alguns elements, com el Fe, es poden donar en més d'un estat d'oxidació (ex. FeO i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A més, no es pren en consideració la possible presència d'aigua, així com d'altres elements (clorats o sulfats). Això, com ja ha quedat apuntat per Speakman i Neff (2005), pot contribuir a una petita sobreestimació dels òxids quantificats. D'una altra banda, gràcies a les característiques del plasma per a ionitzar la mostra eficientment, les dades obtingudes es poden considerar com a virtualment lliures d'efectes matriu (Potts 1987).

La majoria de les anàlisis realitzades sobre materials arqueològics mitjançant LA-ICP-MS s'han centrat en les anàlisis elementals de composició d'un conjunt en general homogeni (obsidians, pigments, vidres o metalls, entre d'altres). No obstant, en tractar-se d'una tècnica analítica de superfície, aquesta pot presentar problemes analítics deguts especialment a la topografia de la mostra. Igualment, un altre tipus de problema és aquell que afecta específicament als materials no homogenis, com és el cas de la ceràmica. Degut a que la pasta ceràmica acostuma a ésser un material heterogeni, se'ns planteja un problema de representativitat de la mostra. D'aquesta manera, analitzar amb el làser una àrea que sigui realment representativa de la matriu ceràmica es planteja com un repte gairebé insolucionable en la majoria dels casos. Cal, però, aclarir que aquest aspecte pot ésser teòricament menys acusat quan es tracta amb subjectes ceràmics fins, l'argila dels quals hagi estat molt depurada. En aquest mateix sentit, el tipus d'ablació que es realitza sobre la mostra també es molt important pel que fa referència a la representativitat de la mostra. D'aquesta manera, si enlloc de vaporitzar un punt concret (*spot*) de l'individu que es vol analitzar, es realitza una línia continua d'ablació (*raster*

*patterns*) s'obté una millor representativitat de la composició general del subjecte d'estudi. Un estudi més exhaustiu sobre els beneficis d'emprar línies horitzontals enlloc de punts en l'ablació per làser es pot trobar a Speakman i Neff (2005).

Tot i que d'altres tècniques analítiques (MER, PIXE, FRX) s'empren comunament per tal d'analitzar les composicions químiques de vidres i vidrats, la tècnica de LA-ICP-MS s'ha demostrat com una de les tècniques amb més potencial en la caracterització d'aquest tipus de materials, tot i que no és comparable amb les dades topogràfiques i estructurals que es poden obtenir mitjançant MER, però aquest darrer amb menor exactitud pel que respecta l'anàlisi quantitatiu.

### **6.6.2 Rutina analítica**

Les anàlisis per LA-ICP-MS es van realitzar mitjançant un aparell de ICP-MS d'alta resolució VG Axiom acoblat a una unitat d'ablació làser Merchantek Nd:YAG amb una longitud d'ona de 213 nm. Totes les anàlisis que es presenten en aquest treball foren realitzades a les instal·lacions del *Missouri University Research Reactor Center*.

Els vidrats dels individus que es volia analitzar van ésser escollits segons les diferents decoracions existents en els diversos centres productors caracteritzats en aquest treball. Es van tallar amb tenalles petits fragments d'aproximadament 1-2 cm<sup>2</sup> per a cada color que forma la decoració, així com per al fons opac blanc de cada individu. Aquests fragments foren subjectats adequadament sobre un vidre portamostres de 2x5 cm i introduïts a la cel·la del làser de l'aparell. A través de la imatge digital obtinguda de la mostra ubicada al interior de la cel·la i al software integrat amb el sistema de làser s'imposà una pauta de línies horitzontals d'anàlisi a cada color de cada individu, les quals depenien la seva llargada segons la distribució de les decoracions en el vidrat. Per tal d'evitar possibles contaminacions procedents de la superfície externa del vidrat, s'efectuà una preablació d'uns 200 µm a 20 Hz sobre les línies prèviament marcades, assolint així una superfície d'ablació el més completament neta possible. Posteriorment, l'ablació dels individus es realitzà emprant un feix de làser operant a 200 Hz i a una profunditat d'uns 100 µm. Les dades obtingudes foren corregides i normalitzades segons el mètode Gratuze (veure a dalt). Igualment, la precisió i l'exactitud de les dades obtingudes d'aquestes anàlisis foren comprovades mitjançant un patró intern de silici i l'anàlisi. Conjuntament s'analitzen també estàndards o materials de referència amb composicions certificades, com el SRM-610 i el SRM-612 (vidres de sílice), ambdós del *National Institute of Standards and Technology* (NIST), o el *Glass*



*Buttes (obsidiana d'Oregó)*, així com materials no certificats però de composició coneguda, com el *Brill B*, el *Brill C* i, per últim, el *Brill D* (Brill 1999).

## **6.7 Propietats Mecàniques**

### **6.7.1 Mesurant la duresa d'un material**

La duresa és la resistència d'un material a la deformació plàstica localitzada, normalment per penetració, tot i que també es pot referir a la resistència a la ratllada o al tall (Callister 1995). Hi ha diversos mètodes per a determinar la duresa d'un material, tant qualitatiu com quantitatiu. Dels primers és pot anomenar la coneguda i arbitrària escala de Mohs, que va des d'un extrem tou (1) com és el talc, fins al més dur (10) per al diamant. Actualment disposem de diferents mètodes per a determinar quantitativament la duresa d'un material. Aquests darrers es basen en un petit penetrador que és forçat sobre una superfície del material que es vol assajar en condicions controlades de càrrega i velocitat d'aplicació d'aquesta. En aquests assajos es mesura la profunditat o mida de la marca resultant, relacionant-lo amb una número de duresa. D'aquesta manera, quan més tou és el material, més gran i profunda serà la marca produïda i, per tant, el número de duresa resultant serà menor. Cal, però, esmentar que les dureses mesurades tindran només un valor relatiu (no pas absolut), i per tant les comparacions entre dureses obtingudes mitjançant diferents tècniques han d'ésser realitzades amb molta precaució (Callister 1995).

Actualment, els estudis de les propietats mecàniques de materials arqueològics es centren, sobretot, en l'estudi de les ceràmiques, tot i que encara són una minoria respecte d'altres aproximacions al seu coneixement (Kilikoglou *et al.* 1998, Vekinis i Kilikoglou 1998, Tite *et al.* 2001, Kilikoglou i Vekinis 2002).

### **6.7.2 La força de fractura i la força Hertziana**

Degut a la disponibilitat de fragments de majòlica suficientment grans, així com a les propietats morfològiques de molts d'aquests (parets primes, còncaus, etc.), es va decidir determinar la força de fractura i la força Hertziana de les majòliques, ja que el procediment emprat per a aquest test s'ajustava millor a les disponibilitats materials. La diferència entre aquests processos radica en el seu procediment, ja que la força Hertziana pot ésser relacionada amb la força de fractura d'una ceràmica (Kilikoglou *et al.* 1998, Vekinis i Kilikoglou 1998).

La força de fractura i la força Hertziana es va determinar realitzant una càrrega amb una bola d'acer amb un diàmetre de 25 mm a una raó de desplaçament constant en el mig de les mostres en forma de disc i monitoritzant la càrrega en funció del desplaçament fins a la fractura. Contràriament, per al càlcul de la força de fractura els discs eren emplaçats a sobre d'un disc metàl·lic, mentre que aquells discs emprats per al càlcul de la força Hertziana eren ubicats a sobre d'una superfície plana. Els tests van ésser duts a terme en una 5000N INSTRON universal tester amb un ordinador d'adquisició de dades. La raó de càrrega va ésser fixada en 100µm/min. Per tal d'evitar que la bola d'acer produís petits salts en el material degut, possiblement, a la fricció superficial, la càrrega va ésser programada entre 100 i 1000 N. Les ceràmiques van ésser tallades circularment mitjançant una taladradora cilíndrica de diamant aplicada a una taladradora fixa per tal d'obtenir una peça circular. Les mostres presentaven diferents diàmetres segons la prova a la qual s'havien de sotmetre. Així, les mostres més grans, amb un diàmetre de 25 mm, es van destinar a calcular la força de fractura, mentre que les de diàmetre inferior, aproximadament de 18 mm, van ésser emprades per a la força Hertziana. Aquestes van ésser posteriorment polides mitjançant una polidora Struers DAP-7 amb Pedemin-2 amb paper SiC de diferents gruixos fins a obtenir superfícies completament paral·leles, essent la part inferior completament polida, a excepció de la part superior a on es trobava el vidrat original. Aquest interessava mantenir-lo per tal de determinar la força de fractura Hertziana no només de la peça ceràmica en si mateixa, sinó per tal de determinar aquesta amb el vidrat, ja que aquest és un element indivisible i característic de les majòliques.

La força de fractura és calculada a partir de la següent fórmula (Vekinis i Kilikoglou 1998):

$$\sigma_f = \frac{6W_f}{4\pi t^2} \left[ (1 + \nu) \ln \frac{\alpha}{r} + 1 \right]$$

a on  $\nu$  = la raó de Poisson de l'esfera,  $W$  = és la càrrega aplicada,  $r$  = és el radi de la marca produïda per la bola i  $\alpha$  = és el diàmetre de l'anella. A més, la fórmula per calcular el moment radial és:

$$Mr = \frac{W}{4\pi} \left[ (1 + \nu) \ln \frac{a}{r} + 1 \right]$$

i el màxim punt de pressió en el punt A és:

$$\sigma_f = 6Mr/t^2$$

a on  $t$  = és el gruix de la mostra.

D'altra banda, la força Hertziana és calculada a partir del càlcul de la pressió mitjana (Vekinis i Kilikoglou 1998):

$$P_{mean} \approx 0.38 \left( \frac{wE^2}{r^2} \right)^{1/3}$$

i de la màxima pressió de tensió:

$$\sigma_{max} = (1 - 2\nu)P_{mean}$$

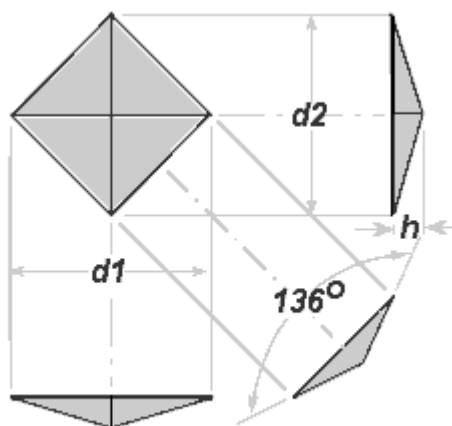
tot i emprant la fórmula del mòdul de Young (assumit en 25 Gpa), el qual no ha pogut ésser calculat realment degut a la falta de mostra:

$$\frac{1}{E} = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2}$$

a on  $E$  = mòdul d'elasticitat.

### 6.7.3 *Microdurezza Vickers*

A l'assaig de microdurezza Vickers s'utilitza un penetrador de diamant (*indenter*) molt petit i amb una geometria piramidal amb un angle de 136° entre les cares, el qual és forçat sobre la superfície de la mostra mitjançant una càrrega de pes petita (entre 1 i 1000 g) a un temps específic (de 10 a 30 s). Per tal de realitzar aquest test es necessita que la superfície de la mostra sigui completament paral·lela i polida, evitant així problemes en la mesura de la marca efectuada com a conseqüència de la no uniformitat de la superfície i danys a l'equip, especialment al diamant. Un cop aplicada la força sobre la mostra mitjançant el penetrador de diamant a un temps determinat, es mesura la longitud de la marca resultant (*indentation*) a través d'un microscopi.



**Figura 19.** Geometria del penetrador de diamant emprat en el test de microdureza Vickers

Es va decidir per determinar la microdureza dels vidrats de les ceràmiques majòliques mitjançant el test Vickers per tal de completar la caracterització tecnològica dels diferents centres productors i, especialment, determinar si aquests presenten diferents dureses que puguin significar l'ús de processos tecnològics diferents en l'artesania dels vidrats.

Els assaigs de microdureza dels vidrats de les ceràmiques majòliques es van dur a terme a l'*Advanced Ceramics Laboratory* i al *Laboratory of Archaeometry, Institute of Materials Science, National Centre for Scientific Research Demokritos*, Atenes (Grècia). Es va confeccionar una mostra representativa amb 40 ceràmiques seleccionades dels següents centres productors en funció de la mida i característiques morfològiques de les peces: Barcelona, Reus, Vilafranca, Terol, Muel, Villafeliche, Paterna, Manises, Puente del Arzobispo, Talavera de la Reina i Sevilla. Degut a les característiques de la tècnica i a la manca de disponibilitat de grans fragments de ceràmiques no tots els tallers es troben igualment representats en nombre d'individus, havent-hi casos extrems, com d'una banda Reus o Talavera, només amb 1 individu cadascun, o de l'altra banda Muel amb el major nombre d'individus representats (7).

Les ceràmiques van ésser tallades circularment mitjançant una taladradora cilíndrica de diamant per tal d'obtenir una peça circular. Aquestes van ésser posteriorment polides mitjançant una polidora Struers DAP-7 amb Pedemin-2 amb paper SiC de diferents gruixos fins a obtenir superfícies completament paral·leles, essent la part inferior completament polida, a excepció de la part superior a on es trobava el vidrat original. Posteriorment van ésser testades emprant un aparell vickers equipat amb un penetrador de diamant de geometria piramidal a una càrrega de 200 g

durant 15 s. Aquest test es va realitzar per duplicat i se'n calculà la mitjana per a cada individu. La longitud de la marca efectuada amb el penetrador va ésser mesurada mitjançant un microscopi a una magnificació de 75X.