

**PART TERCERA: APARTAT MOSTRAL I  
ANALÍTIC**



## 6. EL CONJUNT MOSTRAL

La realització del treball d'investigació *Tecnologia del treball del ferro al nord-est peninsular en l'ibèric antic i ple (s. VIII- III a.C.)* precisava de l'existència d'una base empírica a partir de la qual establir-ne el corresponent discurs vers característiques i interpretació. Amb aquest precepte, fou necessària l'articulació d'un conjunt mostral adequat pels objectius a assolir.

Per a organitzar el conjunt mostral calgué definir uns criteris tècnics bàsics. Havia d'estar compost per un ventall prou ampli de materials, provinents de més d'una àrea geogràfica i de jaciments de naturalesa diversa, de datació i origen ben definit, representatius de la varietat tipològica i funcional existent en aquelles cronologies i amb un nivell de conservació suficient per a procedir al seu estudi.

El conjunt mostral havia d'ésser prou extens per a representar una aproximació a la realitat, si no del total dels objectes de ferro i acer de la corresponent cronologia trobats al nord-est peninsular, si d'àrees més localitzades i tipologies ben conegudes. Amb la intenció d'establir un conjunt mostral format per un ventall ben ampli de materials, havien de documentar-se bona part del total d'estris fèrrics existents en els museus i dipòsits catalans. Amb aquest motiu, es portà a terme un recull bibliogràfic de tota troballa en els jaciments preibèrics i ibèrics del nord-est entre el s. VIII i III a.C., paral·lelament al buidatge i inventari dels fons d'estris de ferro de l'esmentada cronologia del Museu d'Arqueologia de Catalunya <sup>271</sup>.

El coneixement d'un ampli nombre de materials existents possibilitava el parametritzà les característiques dels elements que formarien el conjunt mostral. En primer terme fou necessari acotar dues àrees de procedència ben diferenciades, distants geogràficament i amb pròpia evolució històrica, dins les

---

<sup>271</sup> El major nombre dels materials en dipòsit al Museu d'Arqueologia de Catalunya corresponen a excavacions arqueològiques de caire històric, realitzades per l'Institut d'Estudis Catalans o per institucions i particulars precedents a l'establiment de l'actual Servei d'Arqueologia de la Generalitat de Catalunya. El MAC actuà, per tant, com a compilador de materials de cronologia i procedència diversa, possibilitant una àmplia visió del conjunt d'objectes de ferro preibèric i ibèric dels territoris catalans, valencians i aragonesos.

L'inventari d'aquests fons fou becat pel propi MAC i facultà la redacció de la Tesi de Llicenciatura de l'autor:

AULADELL, J. (1992) *Origen i estudi ...*, op.cit. 168

quals, alhora, el conjunt mostral s'havia de nodrir de procedències i cronologies heterogènies, emmarcades en els objectius d'investigació, amb contextos representatius de món funerari, d'espais habitacionals i d'àrees de caire industrial, militar o agrícola. La multiplicitat de característiques dels materials permetria la seva comparació entre les múltiples variables existents, localització geogràfica – tipologia – tecnologia – adscripció cronològica, fent possible l'argumentació en línies evolutives i factors comuns i diferenciadors en el procés d'implantació i desenvolupament de la tecnologia del ferro.

Per a que el conjunt mostral pogués ésser considerat una base fiable, fou necessari contextualitzar cronològica i espacialment de forma individualitzada cadascun dels objectes. Aquesta premissa *sine qua non* limità extraordinàriament la incorporació de materials al conjunt mostral; en bona part dels jaciments ibèrics d'habitació, dins l'entorn geogràfic d'estudi, existí una continuïtat d'ocupació que arribà a cronologies posteriors a inicis del s. III a.C., quan el contacte socioeconòmic amb els conqueridors romans era un fet, circumstància que podia alterar els resultats de l'estudi de la tecnologia pròpiament desenvolupada en la cultura protohistòrica indígena. Altrament, la implantació de la metodologia estratigràfica, amb l'obtenció de cronologies relatives a partir del registre i la seqüència dels estrats, ha estat relativament recent, restant alienes bona part de les intervencions de caràcter històric. Només la sistemàtica individualitzada d'alguns investigadors permeté diferenciar diversos materials del mateix jaciment per cronologies, apart de l'hiatus temporal genèric del jaciment<sup>272</sup>.

A les característiques pròpies de l'origen i característiques dels materials susceptibles a formar part del conjunt mostral, calia afegir-hi l'estat de conservació en el qual es trobava l'estri. Les singularitats químiques del ferro pressuposen l'oxidació inevitable dels objectes arqueològics, per bé que les característiques del subsòl i la seva posterior conservació en unes condicions ambientals inadequades, pogueren accelerar-ne el procés degradador. Amb aquestes circumstàncies, el procés mineralitzador podia afectar en graus diversos als estris en referència a les seves particularitats físiques o

---

<sup>272</sup> Entre els investigadors històrics de primera meitat de s. XX, són destacables els treballs de Josep de Calassanç Serra Ràfols.

tipològiques, al seu gruix, a l'existència d'un cos format per làmines, de fissures prèvies o de fractures, etc.

La detecció, sense intervenció física directa, del grau d'oxidació i, per tant, de la conservació de la matriu metàl·lica original en els objectes fou una tasca basada en apreciacions subjectives i no sempre suficientment eficient. Tanmateix, s'utilitzà com a filtre bàsic per definir el conjunt, alienant aquells materials a la pràctica excessivament degradats que no podien aportar la informació metal·logràfica necessària.

Definits els criteris que delimitaven el conjunt material, la darrera i cabdal premissa consistí en la disponibilitat museística dels objectes. Els criteris de conservació adoptats per les direccions dels museus no sempre foren compatibles amb l'afectació, majoritàriament minsa, que podia suposar l'extracció i posterior reintegració de les mostres. Altrament, restaren alienes al treball d'investigació la major part d'aquelles peces catalogades com a singulars o, directament, amb finalitat expositiva, amb les quals no fou viable aconseguir el préstec i el posterior estudi metal·logràfic; cal destacar que entre el material exposable que no es cedí, s'inclouen tan materials profundament restaurats <sup>273</sup> com objectes en bon estat i d'anàlisi factible.

Com a darrer grup de materials indisponibles, cal afegir aquelles peces, normalment corresponents a jaciments individualitzats, que es troben en procés d'estudi i, per tant, excloses de qualsevol tipus de préstec. En aquestes circumstàncies es troben diferents grups d'objectes de ferro que, en el marc d'una més àmplia catalogació de materials arqueològics, resten en dipòsit durant anys a l'espera d'una decisió d'estudi del seu investigador o d'altres col·laboradors annexes.

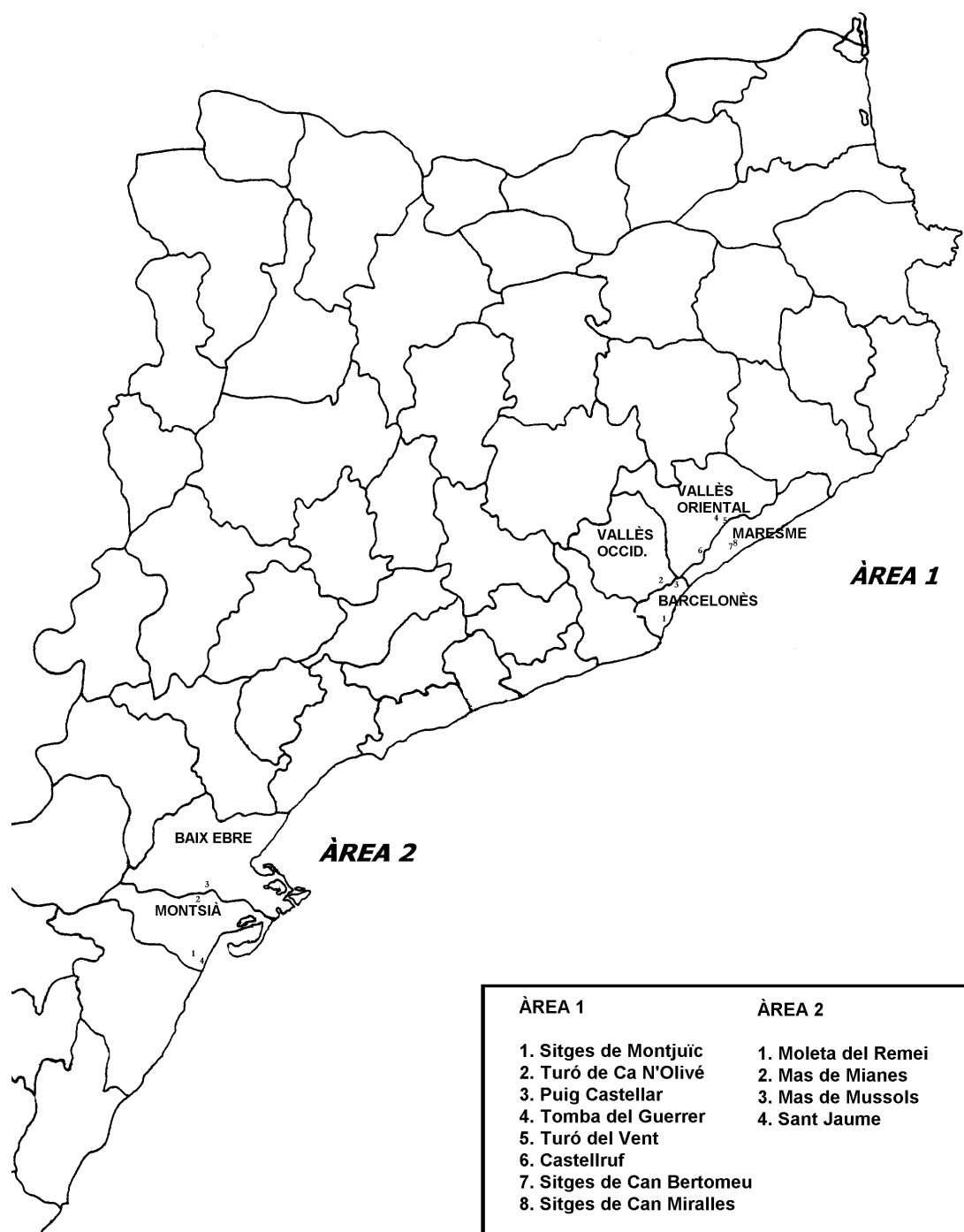
Aquests darrers filtres limitaren de forma important l'extensió del conjunt mostral.

---

<sup>273</sup> Poguèrem advertir que en nombrosos objectes restaurats resultava improductiu obtenir-hi mostres. Per una part, el treball mecànic superficial eliminava la major part de les superfícies exfoliades, que podien informar sobre possibles tractaments superficials o sobre la utilització de làmines i soldadures defectuoses; altrament, la utilització de resines per a la reintegració volumètrica, i de pigments minerals i resines acríliques com a consolidants, penetrava per les esclatxes existents i podia modificar-ne el volum.

Complint els criteris establerts i les premisses de disponibilitat, es reuní un conjunt mostral a partir de vuitanta objectes, posteriorment limitada a setanta vuit, dels quals s'obtingueren cent set mostres diferenciades sobre les que es portà a terme l'estudi.

Els materials esmentats s'articularen a partir de dues àrees diferenciades de procedència, amb característiques d'evolució històrica ben diferenciades (**fig. 27**).



**Figura 27.** Localització de les àrees geogràfiques representades en el conjunt mostral.

Com àrea 1 es definí una zona concreta de la costa central catalana, caracteritzada per una alta densitat demogràfica d'establiments habitacionals en la cronologia d'estudi <sup>274</sup> i que, geogràficament, es circumscriu a la plana litoral i la depressió prelitoral limitades per la xarxa hidrogràfica del riu Llobregat al sud i el curs del Tordera al nord, als territoris compresos per les actuals comarques del Barcelonès, Vallès Occidental i Oriental, i el Maresme.

Els jaciments de l'àrea 1 que han aportat materials al conjunt mostral han estat vuit emplaçaments diferents: les sitges del Port de Montjuïc, a l'actual terme municipal de Barcelona, el turó de Ca N'Olivé, a Collserola dins el terme de Cerdanyola del Vallès, el Puig Castellar, a Sta. Coloma de Gramenet, la Tomba del Guerrer, a Llinars del Vallès, el Turó del Vent, a la serralada litoral en el mateix terme de Llinars, Castellruf, enturonat en el terme de Sta. Maria de Martorelles, les sitges de Can Bartomeu, a la vall de Cabrera de Mar, i les sitges de Can Miralles – Can Modolell, a l'esmentada vall de Cabrera, molt properes a les anteriors.

Complint el criteri de representar característiques ben diverses, essent presents hàbitats, necròpolis i zones productives, els jaciments que aporten materials a l'àrea 1 del conjunt mostral presenten un ampli ventall cronològic d'entre finals del s. VII a.C. i inicis del s. II a.C., essent alguns d'evolució sincrònica i d'altres identificatius de moments puntuals de la protohistòria de l'indret. En el mateix sentit, els objectes inclosos pretenen identificar diverses fàcies cronològiques del mateix punt d'origen, a fi d'establir variables en igual o diferent datació entre els grups tipològics estudiats.

El dipòsit d'aquest grup dins el conjunt mostral restava al Centre d'Arqueologia de la Ciutat (Barcelona), al Museu Municipal de Cerdanyola del Vallès, al Museu Torre Balldovina (Sta. Coloma de Gramenet), al Museu de Granollers i al Museu de Mataró.

Amb la denominació d'àrea 2 es definí una zona geogràfica de gran significació dins la protohistòria del nordest peninsular. Aquesta correspongué al delta de l'Ebre, en les actuals comarques del Montsià i Baix Ebre, en un indret

---

<sup>274</sup> Consultar cap. 9.

caracteritzat per les connotacions com a cabdal via d'accés del riu Ebre, des de la Mediterrània fins l'interior del país, comunicant les influències externes amb els poblements més allunyats de la franja costanera. L'àrea 2 es singularitzà, ja en Ferro I i Ibèric Ple, com a indret de pas i zona densament poblada, amb presència d'importants nuclis de poblament i de contacte comercial <sup>275</sup>.

Els jaciments de l'àrea 2 que aportaren materials al conjunt mostral foren quatre emplaçaments diferents, La Moleta del Remei, al terme d'Alcanar, la necròpolis de Mas Mianes, a Santa Bàrbara, la necròpolis de Mas de Mussols, a Tortosa, i Sant Jaume – Mas d'en Serra, també al terme d'Alcanar.

Els materials de l'àrea 2 provenen de dos tipus de jaciment, hàbitats i necròpolis, i presenten un registre cronològic prou ampli corresponent a la transició entre Preibèric i Ibèric Ple.

Aquest grup de materials estava en dipòsit al Museu del Montsià (Amposta) i pendent d'estudi per part dels equips investigadors de La Moleta del Remei i Sant Jaume – Mas d'en Serra.

---

<sup>275</sup> Consultar cap. 10.



## 7. METODOLOGIA D'INVENTARI I GESTIÓ DOCUMENTAL

El procediment d'inventari i catalogació del conjunt mostral s'articulà a partir de quatre models d'aplicació, el registre documental, el registre gràfic, el registre d'obtenció i/o extracció de mostres i el recull d'informació a partir de l'observació macro-microscòpica i dels estudis annexos.

El registre documental fou elaborat mitjançant les *Fitxes d'Inventari de Materials* (**fig. 28**), on cadascun dels objectes de possible interès per a formar part del conjunt mostral fou catalogat. Aquest model de registre restava informatitzat en una base de dades *Acces*, que permetia disposar de diferents formats i paràmetres de classificació de les característiques entrades en el corresponent formulari, possibilitant-ne una gestió absoluta del volum d'informació adquirit.

Tots els objectes que s'inventariaren reberen un tractament comú estandaritzat, recollint les seves diverses característiques:

- identificació museística i nomenclatura, amb una identificació numèrica pròpia, el número d'identificació del material (N.I.M.) i el codi museístic corresponent (C.M.).
- descripció física, tipològica i funcional;
- adscripció espai – temporal, incloent-hi referències de dipòsit;
- estudis i analítiques efectuades;
- referències bibliogràfiques (amb atenció específica a imatges ja publicades).

L'esmentada compilació de dades es recolzà en la utilització de camps lliures i d'altres d'opció acotada, amb menús desplegable. En aquest sentit, tots els camps relatius a identificació i nomenclatura, adscripció espai-temporal i referències foren oberts a les particularitats dels objectes. Altrament, i amb la finalitat d'homogeneïtzar la interpretació del conjunt, s'indicaren quadres de verificació en relació als estudis i analítiques realitzades i es crearen taules d'opcionals en relació a la classificació tipològica:

Categoria tipus	Categoria subtipus
Bèl·lic	Element defensiu Armament llancívol Armament ofensiu - espases Altres estris bèl·lics
Agrícola	Eines de fulla corba Aixa simple/complexa Altres eines agrícoles
Ramaders	Cavalleries Altre bestiar
Industrial	Elements estructurals i suports Eines Elements de carro Claus i barnilles Panys i claus de pany Altres (anelles)
Personal	Ornaments Ganivets Altres estris personals

Per la pròpia naturalesa de la *Fitxa d'Inventari de Materials*, aquesta fou emprada per la catalogació de tots els estris i objectes de ferro dels jaciments estudiats, amb independència que, posteriorment, s'incloguessin dins el conjunt mostral. En aquest sentit, es segmentà la base de dades en dos grans grups, els materials inventariats i, a partir d'aquest <sup>276</sup>, els materials del conjunt mostral. Cal, alhora, esmentar que en la numeració del conjunt mostral s'inclogueren dues peces que, finalment, no en formaren part; es tractà d'un fragment de clau originari de La Moleta del Remei (N.I.M. 2004) i un objecte indeterminat de Puig Castellar (N.I.M. 2053), les condicions de conservació dels quals i, per tant, les nul·les possibilitats d'obtenir-ne conclusions provocaren la seva separació del conjunt mostral final.

Com a registre gràfic es procedí al dibuix (frontal i secció) individualitzada de cadascun dels materials inventariats, de forma paral·lela a la tasca efectuada en la *Fitxa d'Inventari de Materials*, entre els quals es trobaven els corresponents al conjunt mostral. Amb aquesta finalitat, s'emprà un model

<sup>276</sup> El total d'objectes als quals s'obrí fitxa d'inventari fou de 223.

uniforme de *Fitxa gràfica de material (fig. 29)*, on es recollí el dibuix de l'objecte referenciat per ésser seguidament digital·litzat. El dibuix individualitzat es realitzà amb estil·lògraf de 0.2 mm. pels contorns i 0.1 mm. pels detalls interns i les projeccions, utilitzant la tècnica del puntejat per a realitzar l'ombratge i relleu per a la representació realística de l'objecte; de forma genèrica, l'escala gràfica emprada fou 1:1, si bé les mides de determinats materials precisaren d'utilitzar escales 1:2 o 1:3, les quals pogueren ésser gestionades informàticament incloent-hi el taló gràfic. La base – suport prèvia del dibuix fou inicialment el paper mil·limetrat, on es realitzà la representació de l'original amb llapis tècnic, i posteriorment el paper vegetal sobre el que es reproduí la calca i acabat en tinta; finalment aquesta darrera imatge passà a ésser informatitzada.

Amb les imatges digital·litzades per escanneig, els dibuixos en relleu original foren els representats a cada fitxa, fent constar el jaciment d'origen i el número d'identificació del material (N.I.M.). Tan les diverses fases del dibuix com la seva gestió informàtica han estat realitzades exclusivament per l'autor.

El registre d'obtenció i/o extracció de mostres permetia el recull d'informació diversa i successiva en el procediment rebut per les mostres, des de la seva obtenció física fins a la localització de les imatges o estudis analítics realitzats per a possibilitar la ulterior interpretació. Com a eina de compilació s'emprà la fitxa *Diagrama d'extracció de mostres (fig. 30)*, on s'integrà la següent informació:

- identificació de l'objecte i procedència;
- esquema d'extracció / obtenció de la mostra, pel qual es recuperaren les imatges digital·litzades de l'objecte, es tractaren per a obtenir únicament el perfil o perímetre adient, i s'incorporaren les representacions del tall o tall efectuat, a fi d'evidenciar gràficament el procés seguit fins la consecució de la mostra;
- en el mateix sentit de l'esquema previ, s'inclogué un segon esquema d'extracció per aquelles mostres obtingudes a partir d'un fragment inicialment separat; es dibuixà i digital·litzà una imatge del fragment base i la representació gràfica del tall efectuat;

- localització de microfotografies, ubicant en la superfície escanejada de la mostra una referència a l'indret on es realitzaren les fotografies de microscopia que esmenta el corresponent estudi de cada mostra;
- localització de microdureses, ubicant en la superfície escanejada de la mostra una referència de l'indret on es realitzaren les incisions - empremtes del microduròmetre, afegint-hi els valors corresponents en *Hardness Vickers* (HV).

Per les característiques del conjunt mostral i dels estudis realitzats, els esquemes del *Diagrama d'extracció de mostres*, si bé comuns, varen estar vinculats al nombre de mostres obtingudes de cada objecte, amb les corresponents superfícies d'estudi per a localitzar fotografies de microscopia i microdureses. En aquest sentit, es representaren com a informes de text, amb la combinació del dibuix digital, dins el redactat del present treball.

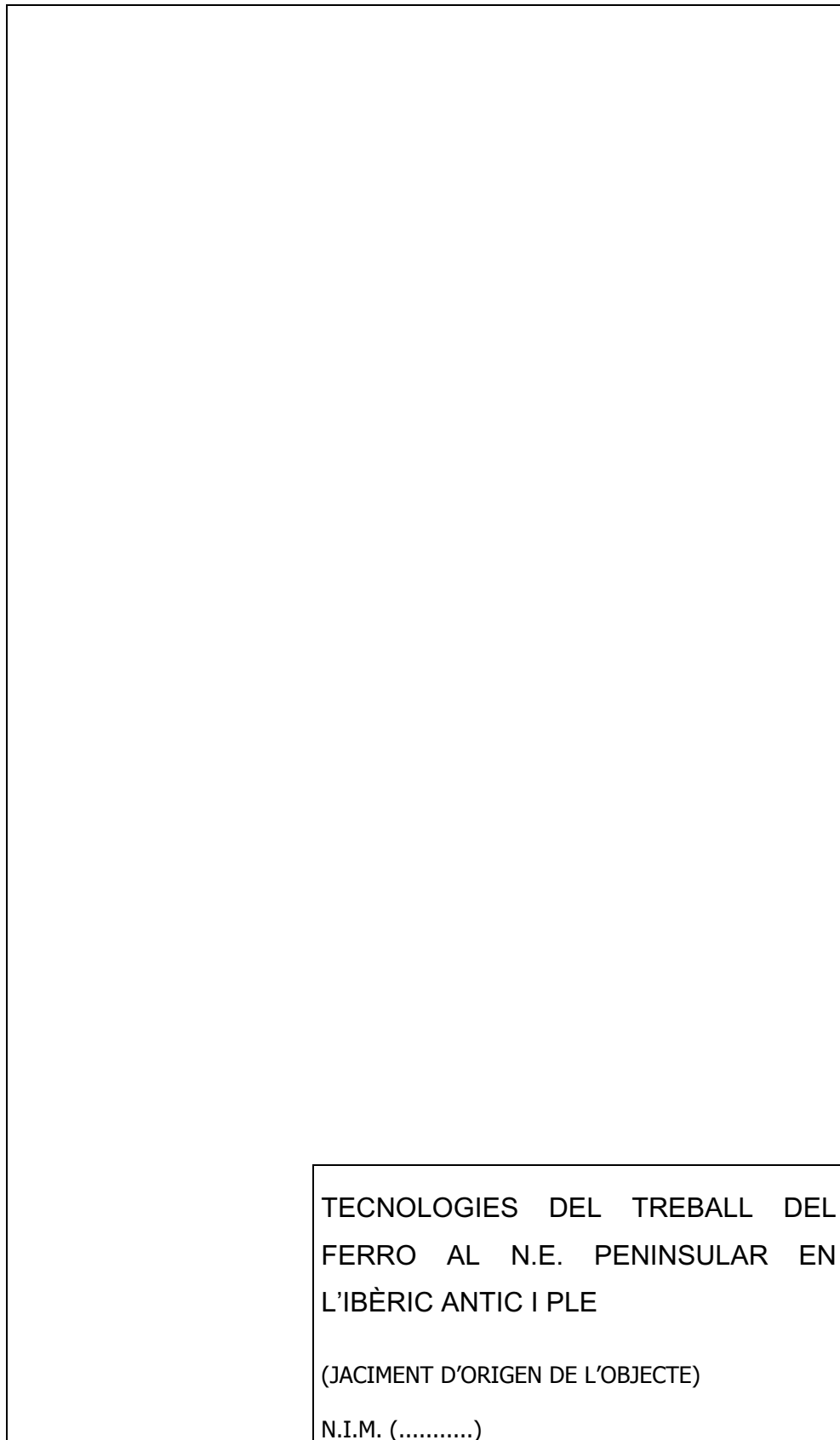
Finalment, es procedí a la compilació de la informació obtinguda de la observació macroscòpica i microscòpica, de la realització de les fotografies de microscopia i de les analítiques realitzades <sup>277</sup>. S'emprà un quadern diari que, seguint el procés cronològic dels treballs realitzats, recollí els resultats de forma homogènia, permetent la seva posterior interpretació, tan de forma individualitzada per mostra i, en extensió, per objecte, com per jaciment d'origen.

---

<sup>277</sup> Consultar cap.8.

<table border="1" style="border-collapse: collapse; width: 100%;"> <tr> <td style="padding: 2px;">N.I.M.:</td> <td style="width: 100px; height: 15px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">C.M.:</td> <td style="width: 100px; height: 15px;"></td> </tr> </table>		N.I.M.:		C.M.:	
N.I.M.:					
C.M.:					
NOM DE L'OBJECTE:					
Altres nomenclatures:					
<b>DESCRIPCIÓ FÍSICA (mm.)</b>					
<i>Llarg./diam.tot.:</i>	<input type="text" value="0"/>	<i>Amplada (max.):</i>	<input type="text" value="0"/>		
<i>Gruix/secció:</i>	<input type="text" value="0"/>	<i>Mànec all.:</i>	<input type="text" value="0"/>		
<i>Mànec amp/dia:</i>	<input type="text" value="0"/>	<i>Mànec prof.int.:</i>	<input type="text" value="0"/>		
<i>Rebló llarg.:</i>	<input type="text" value="0"/>	<i>Rebló secció:</i>	<input type="text" value="0"/>		
<i>Cap rebló llarg.:</i>	<input type="text" value="0"/>	<i>Cap rebló a-d-h.:</i>	<input type="text" value="0"/>		
TIPOLOGIA.					
	<b>Categoria tipus</b>	<input type="text"/>			
	<b>Categoria subtipus:</b>	<input type="text"/>			
<i>Característiques tipològiques:</i>					
<i>Us/funcionalitat:</i>					
<b>ADSCRIPCIÓ ESPAI / TEMPORAL</b>					
<i>Jaciment origen. Campanya:</i>					
<i>Dipòsit. Col.lecció:</i>					
<i>Localització microspai:</i>					
<i>Relativa/unitat estratigràfica:</i>					
<i>Materials acompanyament:</i>					
	<b>Cronologia absoluta:</b>	<input type="text"/>			
<b>ESTUDIS I ANALÍTICA</b>					
<input type="checkbox"/>	<i>ANÀLISI RADIOGRÀFIC.</i>	<input type="checkbox"/>	<i>ANÀLISI METAL·LOGRÀFIC.</i>		
<input type="checkbox"/>	<i>MICROANÀLISI QUÍMIC.</i>	<input type="checkbox"/>	<i>MICRODURESA</i>		
BIBLIOGRAFIA:					

Figura 28. Model de fitxa d'inventari de material.



**Figura 29.** Model de fitxa gràfica de material.

<b>DIAGRAMA D'EXTRACCIÓ DE MOSTRES</b>	
N.I.M. .... Jac.origen .....	
Esquema d'extracció de la/es mostra/es .....	
Esquema de procés d'extracció de posteriors mostres .....	
Localització de fotografies de microscopia sobre mostra .....	Localització de microdureses sobre mostra .....

**Figura 30.** Model del Diagrama d'extracció de mostres.

## 8. METODOLOGIA DE TREBALL EXPERIMENTAL I INSTRUMENTACIÓ

L'objectiu bàsic del present treball d'investigació es centra en identificar les característiques tecnològiques de la siderúrgia ibèrica en dues àrees geogràfiques concretes. Per assolir l'esmentada finalitat, s'establí un pla de treball que permetés construir hipòtesis a partir de dades científiques, fet pel qual fou necessari articular un conjunt mostral útil i amb les peculiaritats necessàries per, alhora, aplicar-hi una metodologia experimental que possibilités assolir la informació física i real que oferien les peces.

Les tècniques arqueomètriques engloben nombroses metodologies d'anàlisi i experimentació possibles d'aplicar a la investigació de la metal·lúrgia històrica i, en el cas del present conjunt mostral, als objectes de ferro preromans. A partir de la compilació física, estadística i documental dels lots, bàsicament aquestes metodologies es divideixen en estudis de caire macroscòpic, com la observació macroscòpica, la macrofotografia i la radiografia, els estudis microscòpics, com la metal·lografia i la microdurometria, i les diverses modalitats d'anàlisi químic relatives a les composicions dels materials <sup>278</sup>.

Els estudis macroscòpics són aquells que es realitzen a partir de l'observació directa de l'objecte, essent els més habituals l'observació en lupa i la macrofotografia, ja sigui de la totalitat de l'objecte o de fragments identificadors de les seves singularitats.

Com altre estudi macroscòpic, la radiografia s'ha utilitzat en funció d'eina arqueomètrica en la identificació tipològica i formal d'objectes simples i complexes <sup>279</sup>. En aquest sentit, i en relació a l'estudi dels metalls, s'ha emprat per determinar les parts de muntatges interns en elements de joieria o d'emmanegaments d'armes i, en una funció més genèrica, per mostrar les parts metàl·liques de conjunts diversos tancats, com urnes cineràries, blocs de

---

<sup>278</sup> MOHEN, J.-P. (1992) *Metalurgia prehistórica ...*, op.cit. 2, pp. 28-33.

FLUZIN, P. *et alii* (2001) "Études métallurgiques et...", op.cit. 223, pp. 124-129.

<sup>279</sup> BROTHWELL, D. *et alii* (1980) "La aplicación de los rayos X al estudio de materiales arqueológicos", *Ciencia en arqueología*, pp. 533-545.

GAUCHER, G; MOHEN, J.P. (1972) *Typologie des objets de l'âge du bronze en France*, pp. 4-18

MOHEN, J.P. (1980) *L'âge du Fer ...*, op.cit. 1, pp. 42-98



sediment, sarcòfags, etc., o per a funcions d'identificació formal per a la restauració.

El principi es basa en la penetració de raigs X en dependència de la densitat de la mostra, en potències que poden oscil·lar entre els 100kV i els 3000kV. Aquestes potències van vinculades al temps d'exposició i al tipus i conservació del metall a estudiar. En aquest sentit, s'ha comprovat que per a obtenir radiografies d'interès en la identificació del cos metàl·lic d'un objecte de ferro antic, cal experimentar a partir de potències baixes i temps d'exposició progressivament més llargs, repetint el procediment a mesura es revelen les diferències de densitat de l'objecte, principalment relatives a les àrees mineralitzades en contraposició a les metàl·liques <sup>280</sup>.

Els estudis microscòpics es fonamenten en l'obtenció d'una o varies porcions o mostres que representaran la totalitat de l'objecte, fet que permet l'estudi al detall de la seva microestructura, tan en la matriu metàl·lica com en l'oxidada. La metal·lografia ha estat el procediment bàsic d'estudi de les característiques metàl·liques dels objectes i, en extensió, de les metodologies i tècniques a partir de les quals foren conformatos <sup>281</sup>. Aquest consisteix en l'observació microscòpica i interpretació de les microestructures del metall, en el cas del conjunt mostral, el ferro i els seus aliatges, amb la finalitat d'identificar la seva composició microestructural i els possibles tractaments tèrmics, termoquímics i mecànics als quals fou sotmès l'objecte, així com la localització i el desenvolupament dels esmentats procediments rebuts per la peça.

Es centra en la preparació de la mostra i el seu corresponent atac amb àcid diluït per a possibilitar-ne l'observació microscòpica, la consegüent microfotografia de la granulometria de la mostra, les seves singularitats, disposició o empremtes que ha deixat en la matriu ja oxidada, així com de tota inclusió no metàl·lica present i que permet obtenir informació de com s'ha

---

<sup>280</sup> AULADELL, J. (1992) *Origen i estudi ...*, op.cit. 168, pp.196-202

<sup>281</sup> Són molt nombrosos els exemples d'aplicació de la metal·lografia com a eina d'estudi per l'arqueometal·lúrgia. Amb tot, i a modus de manual metodològic destaquen les obres següents:  
APRAIZ, J. (1958) *Tratamientos térmicos de ...*, op.cit. 236, pp. 105-134  
GULIÁIEV, A.P. (1974) *Metalografía*, op.cit. 237, pp. 7-18  
THOMPSON, F.C. (1980) "Estudios microscópicos de metales antiguos", *Ciencia en Arqueología*, pp. 576-585  
MOHEN, J-P. (1992) *Introducción a la ...* op.cit. 2, pp. 31-33

elaborat la peça. Relacionat amb l'estudi de les característiques granulomètriques, es disposa de taules i mètodes microgràfics per a determinar la grandària dels grans i les regles de valoració comunes per a la seva estandarització <sup>282</sup>

En dependència dels augments necessaris per a la identificació de les peculiaritats de la mostra, la microscopia a utilitzar podrà ser òptica, entre 50 i 1000 augm., o electrònica mitjançant un microscòpic electrònic de rastreig (MER), fins a 20000 augments.

Com a metodologia auxiliar de la metal·lografia, la microduresa consisteix en la comparació del factor pressió/temps/àrea de diferents punts de la mostra, els quals són pressionats per una punta de diamant a determinades constants que, alhora, permeten l'esmentada comparació amb taules experimentals prèvies, on són presents escales de valors tipus assimilables a cada microestructura; s'utilitzen les unitats Brinell (HB) o Vickers Hardness (HV), entre d'altres, com elements de mesura. El microduròmetres estan acoblats a microscopis òptics, els quals permeten la localització exacte de la granulometria o microestructura sobre la qual es vol realitzar la prova. Els seus resultats, vinculats a l'estudi metal·logràfic de les diferents microestructures, caracteritzen i informen amb valors contrastats empíricament, en el supòsit dels materials fèrrics, de la duresa de les diferents estructures dels aliatges ferro - carboni i la seva adscripció morfològica.

L'anàlisi de la composició del metall és un procediment portat a terme a través de diferents tècniques d'anàlisi, majoritàriament vinculades a l'avanç tecnològic, principalment electrònic i de *software*, produït en els darrers temps. Fonamentalment es centren en els estudis anomenats d'espectrometria <sup>283</sup>, la

---

<sup>282</sup> Norma espanyola de "Determinación del tamaño de grano en aceros", UNE 7-280-72 (concordant amb ISO R 643-67).

<sup>283</sup> DAYTON, J.E. (1990) *Lead isotope analysis and Archaeology*, pp. 7-13

MONTERO, I. *et alii* (1988) "Arqueometalúrgia. Fuente auxiliar de la historia", *R.A.*, 85, pp. 8-11

YOUNG, W.J. (1978) "Application of science to the dating of works of art", *P.S.*, sept. 23-25 (1974) pp 28-36

ROVIRA, S. (1986) "Métodos analíticos aplicados al estudio y conservación de materiales arqueológicos", *R.A.*, 47, pp. 15-17

ROVIRA, S. (1986) "Arqueología y arqueometalúrgia", *B.A.E.A.A.*, 27, pp. 47-48

ROVIRA, S. (1997) "Metodología per a la investigació arqueometal·lúrgica. Una revisió crítica", *Cota Zero*, 13, pp. 9-18

RUBINSON, K.A.; RUBINSON, J.F. (2001) *Análisis Instrumental*, pp. 74-186

SKOOG, D.A.; WEST, D.M. (1982) *Análisis Instrumental*, pp. 263-305

qual es basa en la utilització d'un instrumental específic que mesura l'absorció o emissió de les radiacions electromagnètiques produïdes per les substàncies.

La producció i detecció de radiació requereix de diferents tècniques en les diverses regions de l'espectre electromagnètic. En tots els mètodes espectromètrics es mesuren fonamentalment dues variables:

- la longitud d'ona (o energia) de la radiació;
- la quantitat de radiació d'aquesta longitud d'ona.

Cada material absorbeix o emet només determinades longituds d'ona, les quals depenen de la identitat del compost. Altrament, la quantitat de radiació absorbida o emesa depèn del grau de concentració del compost present.

Les diferents tècniques espectromètriques es tipifiquen pel tipus d'energia que incideix sobre l'àtom i, alhora, per la modalitat d'energia que en surt. Amb diferents equips i metodologies, a grans trets es classifiquen en l'espectrometria d'absorció, la d'emissió i la de fluorescència.

L'espectrometria atòmica compren només els casos en que les transicions sorgeixen d'àtoms o ions. En el cas d'àtoms lliures, es mesura l'absorció o emissió de llum per part dels àtoms o ions elementals gasosos. Aquestes transicions espectromètriques succeeixen en posicions previsibles, amb amplades de línia relativament estretes. Es pot emprar una metodologia d'absorció o d'emissió atòmica. El primer cas és un mètode de determinació unielemental. Els instruments estan dissenyats, com a màxim, per determinar uns pocs elements sense canviar les fonts. En el segon cas, la radiació procedent de les emissions atòmiques conté línies característiques de tots o quasi tots els elements de la mostra. L'espectrometria d'emissió és intrínsecament una tècnica d'anàlisi simultani multielemental.

Quan els àtoms de l'*analitus* es mantenen associats amb una molècula o una matriu, per obtenir un espectre atòmic independent de la matriu cal una excitació prèvia amb partícules d'alta energia o, altrament, amb radiació d'energia superior a la radiació UV. Poden ésser mesurats tant la radiació emesa com les energies cinètiques. Aquests anàlisis poden dividir-se en

mètodes sensibles al contingut de l'*analitus* en la totalitat de la mostra o mètodes que només són sensibles a l'*analitus* en una superfície concreta de la mostra.

Com a mètode sensible en la totalitat de la mostra hi destaquen els mètodes d'anàlisi amb raigs 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. Els òrbites denominats K, L, i M donen nom a aquests nivells quàntics. Ja que cada element té una energia de transició característica, la longitud d'ona de la radiació emesa s'utilitza per identificar els elements presents, utilitzant la intensitat de l'emissió per quantificar la quantitat present. El mètode de raigs X que s'utilitza normalment és el de Fluorescència de raigs X (XRF). També pot emprar-se l'anàlisi per Activació de neutrons (NAA) que es basa en que quan una mostra és immersa en un flux de neutrons de baixa energia, els nuclis de la majoria dels elements presents poden capturar un neutró, tornar-se radioactius i anar desintegrant-se amb l'emissió d'una radiació  $\gamma$ .

Com a mètodes sensibles a una superfície intencionalment concreta de la mostra, aquests queden englobats dins dels mètodes del microanàlisi. Per mesurar els components d'una capa superficial s'excita l'emissió espectral amb partícules, com electrons i ions, que només poden penetrar en el sòlid fins a poca fondària.

Hi ha diversos mètodes d'instrumental per portar a terme l'esmentada analítica, d'entre tots ells el que s'ha emprat és el de l'espectrometria de raigs X (EDX) d'energia dispersiva. En aquest mètode, el corrent d'un fotó individual de raigs X que es produeix en un detector de silici (liti) s'amplifica i introdueix en un analitzador multicanal. Amb l'adequada calibració, l'escala del número de canal pot ser reconvertida en energia.

Com a mètode d'actual utilització arqueomètrica, també destaca l'anàlisi d'isòtops de plom, que identifica els isòtops  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$ , a modus de clau radioisotòpica del mineral a partir del qual s'obtingué el metall, fet pel qual si aquest metall té plom podrà determinar-se la veta original.

Existeixen moltes i diverses tècniques espectromètriques per mesurar el contingut d'elements en mostres microscòpiques i macroscòpiques. Tanmateix, no hi ha cap mètode ideal per a totes les determinacions, la seva tria depèn, per tant, de les peculiaritats de l'estudi a realitzar i de les disponibilitats del laboratori de treball.

Per analitzar les mostres macroscòpiques, sòlides i per metalls majoritaris o minoritaris, quasi tots els mètodes poden resultar eficaços, si bé cal haver programat intel·ligentment la preparació de la mostra. A partir d'aquest punt, cal adequar-se a les següents variables:

- grandària i natura de la mostra;
- nombre d'elements existents a determinar (un o diversos);
- interès per determinar elements majoritaris, minoritaris i traces;
- sensibilitat necessària del mètode espectromètric per identificar els components de la matriu;
- conservació de la mostra o possibilitat d'anàlisi destructiu;
- paràmetres de precisió i exactitud exigits per l'estudi.

## **APLICACIÓ DEL MÈTODE EXPERIMENTAL EN EL CONJUNT MOSTRAL**

Per a realitzar la investigació corresponent al present conjunt mostral, s'han comparat les esmentades finalitats i necessitats de l'estudi i la relació de mitjans dels quals es podia disposar.

Per tal de poder distingir les tècniques i tractaments a partir dels quals es conformaren els objectes, era indispensable la necessitat de sotmetre'ls a un estudi metal·logràfic individualitzat, a partir de l'obtenció física de mostres que, almenys parcialment, oferissin representativitat de la peça.

En aquest sentit, l'únic estudi genèric a tots els materials, i base experimental per a la consecució dels objectius del present treball, ha estat l'estudi metal·logràfic, per la realització del qual fou necessari seguir un procediment d'anàlisi comú a totes les mostres obtingudes<sup>284</sup>. L'equip de microscopia òptica emprat fou, principalment, un microscopi metal·logràfic de reflexió

---

<sup>284</sup> Aquest estudi fou possible gràcies a l'equipament del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de l'Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (Universitat Politècnica de Catalunya).

PHOTOMICROSCOPE II C. ZEISS, essent complementari un equip microscòpic metal·logràfic de reflexió LEICA PHOTOMICROSCOPE, ambdós amb equips de fotografia microscòpica acoblats. L'equip de microscopia electrònica ha estat un microscopi electrònic de rastreig (MER) JEOL JSM-6400, utilitzant una diferència de potencial de 20 kV; per a una millor diferenciació entre fases amb diferent composició química, s'han obtingut imatges mitjançant electrons retrodispersats o "backscattered"<sup>285</sup>.

Altrament, s'utilitzaren altres tècniques com a prèvies, annexes o complementàries a la metal·lografia.

Totes les peces foren estudiades macroscòpicament, amb anterioritat a l'estudi microscòpic. En aquest sentit, es realitzaren observacions amb lupa dels objectes, a fi de descriure i apreciar les característiques tan tipològiques, com del seu procés de mineralització i possible exfoliació. Totes les mostres obtingudes foren macrofotografiades i digitalitzades; en moltes ocasions, aquestes foren les primeres evidències de determinades pràctiques de forja en la massa metàl·lica original. En el mateix sentit, algunes de les mostres que per les seves característiques possibilitaven una total afectació foren sotmeses a macroatac químic<sup>286</sup>, a fi d'intentar evidenciar característiques estructurals de caire genèric. La tècnica de l'estudi radiogràfic només s'emprà en un dels objectes del conjunt, el 2044, amb la intenció de delimitar el perfil metàl·lic de la peça, la qual es trobava compactada en un gran terròs de sediment<sup>287</sup>.

Dins dels estudis microscòpics, com a annex de la metal·lografia i amb la finalitat de confirmar les observacions realitzades, es feren microdureses a gran quantitat de mostres. Totes les microdureses efectuades es practicaren sobre àrees metàl·liques amb heterogeneïtat microestructural, on resultava d'interès comprovar la duresa de cada granulometria identificada i, en determinats casos, podia informar vers l'aliatge de carboni o el tractament efectuat que no resultava prou visible a causa de les característiques de la mostra. Els equips emprats per a les

---

<sup>285</sup> L'esmentat equip de microscopia electrònica ha estat manipulat per la Sra. Montserrat Marsal Astor, la perícia de la qual ha permès treure el màxim profit als avantatges de l'aparell.

<sup>286</sup> Constants del macroatac químic: reactiu àcid 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 5% H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (tots dos àcids al 95% de puresa); temperatura d'atac 80° C; temps d'atac no constant (en relació a l'efecte sobre la mostra).

<sup>287</sup> Les imatges radiogràfiques, així com les proves amb diferent material, foren practicades a AGFA IBERICA, S.A. i S.C.I, S.A. amb les següents constants: tipus de font R.X., grandària focal 3x3, xassís flexible, tipus de film Agfa D7, grandària 30x40 cm., retro pantalla de plom, distància f.f. 900 cm., 150 Kv, 4 mA, temps d'exposició 35 min.

proves de microduresa han estat els microduròmetres MATSUZAWA SEIKS DMH-1 i AKASHI HTM MVK-H0, d'unitat HV (Vickers Hardness), habitualment a les constants de 15 seg./100 g, determinant els valors HV a través de l'escala de Vickers Pyramid.

Coneixent que els objectes fèrrics estudiats, per la seva filiació antiga, són compostos únicament per ferro o per l'aliatge ferro – carboni (acer), s'utilitzaren els anàlisis d'elements químics no genèricament, en àrees de la mostra, si no de forma puntual. En aquest sentit, es procedí a realitzar espectrometries de dispersió de raigs X sobre inclusions no metàl·liques o inclusions metàl·liques alienes a la matriu de ferro, amb la finalitat de comprovar la seva naturalesa i composició quantitativa i qualitativa; alhora, s'han realitzat *mappings* per determinar la concentració per element en àrees més àmplies, les quals s'han fet coincidir amb inclusions no metàl·liques. L'equip emprat fou un analitzador, acoblat al microscopi electrònic, LINK ANALYTICAL LZ-5, espectròmetre d'energia de dispersió de raigs X, obtenint el resultat qualitatiu dels elements químics que la componen en forma d'espectre, i el resultat quantitatiu donat en valor percentual.

## **8.1. EL PROCEDIMENT D'ESTUDI METAL·LÚRGIC DEL CONJUNT MOSTRAL**

Amb posterioritat a la selecció, inventari i classificació dels objectes que formen part del conjunt mostral, s'inicià el seu procediment d'estudi i anàlisi. En aquest sentit, i en el mateix procés d'obertura de fitxa de característiques físiques i el consegüent dibuix, les peces foren observades macroscòpicament, radiografiades si calia, i s'inicià la recopilació de dades obtingudes.

Atesa la singularitat i l'interès històric dels materials objectes d'estudi, el procediment d'obtenció de les mostres emprats permeté reintegrar, a la major part d'elles, al material original pràcticament en la totalitat de volum preexistent<sup>288</sup>. Aquesta inicial premissa condicionà bona part dels procediments emprats, ja que, en cap cas, fou possible realitzar un estudi complert dels objectes que evidenciés la totalitat de la seva particular història metal·lúrgica i que permetés un estudi més acurat; en el mateix sentit, les esmentades peculiaritats incidiren de forma directe amb els procediments d'extracció i posterior reintegració de la mostra.

Calgué seleccionar les àrees de la peça de les quals s'havien d'extreure les mostres per a que tinguessin la major representativitat possible, amb la finalitat d'identificar les característiques del metall i les fàcies de treball dutes a terme sobre el conjunt material. Per obtenir el màxim d'informació vers l'elaboració i la composició del metall sempre fou aconsellable l'extracció de més d'una mostra. Tot i així, la necessària norma de mínima afectació sobre els materials s'ha evidenciat, en aquest aspecte, en la impossibilitat majoritària d'extreure'n més d'una mostra i que, alhora, aquesta fos de reduïdes dimensions; en aquest mateix sentit i quan ha estat possible per l'afectació sobre l'objecte original o per les pròpies condicions de conservació de la mostra, a més de la secció obtinguda del primer tall, sobre aquest s'ha realitzat un tall perpendicular; el nou tall ha permès estudiar, a més a més de la secció transversal de la peça, la secció longitudinal. Amb la citada finalitat no destructiva, es procedí en

---

<sup>288</sup> Les úniques mermes de material que es provoquen provenen del tall (al voltant de 0.3 mm. en els discs de diamant utilitzats) i del poliment de la mostra (menor de 0.1 mm.).



posterioritat als estudis analítics de les mostres i a reintegrar-les a l'objecte original.

En objectes museístics i de limitada conservació del metall originari, com són la pràctica totalitat dels tractats en el present estudi, el procés es delimita a les zones de menor afectació i de possible manteniment de cos metàl·lic. Els imperatius de conservació museística obligaren a extreure, generalment, mostres de les zones més externes de la peça, circumstància que afavoreix un seguit de mancances:

- l'àrea externa és normalment més afectada pels factors ambientals oxidants;
- en cas que originàriament l'objecte hagués rebut un tractament de cementació, si aquest s'identifica pot portar a confusió respecte a la composició general de la peça;
- els agents ambientals poden haver provocat una descarburació superficial que, de similar manera, portarà a conclusions errònies vers les característiques de l'estructura metàl·lica de la mostra.

Amb aquests condicionants previs, es procedí a l'extracció de cadascuna de les mostres.

## **L'EXTRACCIÓ I PREPARACIÓ DE MOSTRES**

El procediment d'extracció de mostra/es de l'objecte original es realitzà amb la màxima cautela per evitar qualsevol dany a la peça. Suposà, per tant, un seguit d'inconvenients a l'hora de triar l'estri que permetés un tall més net i de menor merma, a fi de perdre el mínim de material, i d'estacar i manipular objectes de superfície mineralitzada i de màxima fragilitat.

En aquest sentit, l'extracció s'ha adequat a les característiques de grandària i conservació de l'objecte. En la major part de les extraccions s'ha emprat una talladora BUEHLER ISOMET, amb disc de diamant de petit diàmetre (10 cm.), velocitat i pressió variable i lubricat amb oli mineral; l'extremada versatilitat de l'aparell ha permès d'adaptar-lo a gairebé totes les condicions, obtenint talls precisos amb la mínima pèrdua (0.3 mm. de gruix del disc). En els objectes de major grandària s'ha procedit a l'extracció amb una talladora BUEHLER de

major diàmetre de disc de diamant que, amb similar merma, ha permès efectuar talls igualment precisos <sup>289</sup>.

El tall d'extracció inicial sobre l'objecte ha estat transversal en la major part dels casos donada la major possibilitat operativa de l'estri de tall, si bé en determinades mostres, i per motius d'afectació, les seccions foren lleument esbiaixades. En diverses mostres, el tall s'ha efectuat proper a l'extrem o punta de l'objecte, fet que ha permès d'obtenir-la amb una única afectació. Per obtenir altres mostres, més centrades en l'objecte, s'han fet dos talls paral·lels, a la mínima distància possible, per separar la part d'estudi de la resta.

Un cop ja amb la mostra, neta de la possible impregnació del lubricant emprat en el tall, i en dependència de les seves característiques físiques <sup>290</sup>, es procedí a l'elaboració de la corresponent proveta, base necessària de treball i protecció física de la mostra sobre la qual s'efectuàrien les posteriors manipulacions i anàlisis. El tipus de proveta emprada fou la de motlle calent, amb baquelita com a polímer de suport i de naturalesa totalment reversible; utilitzant un encastador elèctric BUEHLER PRESSURE, s'elaboraren provetes cilíndriques de 3 cm. de diàmetre i d'alçada relativa al gruix la mostra, amb cara visible per la posterior preparació. Posteriorment es grafia per incisió a la part posterior de la proveta de baquelita el codi numèric que permetia la identificació de la mostra.

Elaborada la proveta, i com a darrer estudi previ a la metal·lografia, es realitzaren una o varies macrofotografies de les mostres <sup>291</sup>, les quals serviren per identificar les característiques "macro" en les seccions de les peces i, altrament, permeteren ubicar en vista genèrica les característiques identificades en la posterior observació microscòpica, així com les microfotografies i les possibles microdureses realitzades.

---

<sup>289</sup> Agraïm al Sr. Adolf Samper i al Sr. Vicenç Planella del Servei de Làmina Prima de la Divisió de Ciències Experimentals i Matemàtiques de la Universitat de Barcelona, el desinteressat ajut i l'eficient col·laboració que ens han prestat en el tall d'alguns d'aquests materials de major grandària.

<sup>290</sup> Si bé la gran majoria de mostres foren encastades com a provetes, algunes d'elles no es pogueren preparar. Aquest fet fou motivat per la grandària de la mostra obtinguda, per les característiques de l'extracció realitzada, o per la impossibilitat d'efectuar talls sense afectar de forma determinant l'objecte; en aquest sentit, algunes de les àrees d'observació foren directament obtingudes per poliment localitzat d'una àrea d'interès de l'objecte original (per ex. PT/2033/1 o PT/2047/1).

<sup>291</sup> Mesures 100 x 150 mm., 100 ASA, color. Determinades macrofotografies foren obtingudes directament per l'escaneig a alta resolució de la mostra.

El procediment de preparació per a l'observació de la superfície objecte d'estudi continuà amb el seu poliment per a possibilitar-ne la visió microscòpica. Utilitzant polidores elèctriques BUEHLER MICROPOLISH de plat giratori, es sotmeté la proveta amb la mostra encastada al progressiu desbastament i poliment, emprant papers de major a menor grau d'erosió i draps. A efectes genèrics, s'inicià el procés amb el paper corresponent a 400  $\mu\text{m.}$ , refredat i sanejat amb aigua corrent, suficient per allisar les irregularitats provocades per la talladora; tot seguit, es continuà amb els plats de 600 i 1200, també amb aigua, amb la intenció d'anar eliminant les marques i ratlles del desbast anterior; finalment, s'arribà al polit amb plat de drap i solució aquosa d'alúmina, primer d' 1  $\mu\text{m.}$  i després de 0.3  $\mu\text{m.}$ , que deixà la mostra preparada pel corresponent atac químic. Entre els canvis de plat i, molt especialment, en els poliments amb alúmina, es rentà la mostra amb aigua destil·lada a pressió i amb alcohol, a fi de no deixar cap resta aliena a la mostra que pogués alterar posteriors observacions.

L'atac químic es realitzà per immersió de la superfície de la mostra en un preparat de nital (dissolució  $\text{HNO}_3$  + alcohol) que, en dependència de les característiques de la mostra i la seva proporció d'àrea metàl·lica, oscil·là entre el 2% i el 5%. El temps d'immersió fou relatiu a la concentració de la dissolució i a les característiques microestructurals de la mostra, que s'ennegrien ràpidament a la zona metàl·lica en cas de presència abundant de carboni o, contraposadament, no presentaven suficient relleu visible quan eren de ferro pur; en aquest sentit, i sense opció de conèixer el temps precís prèviament al moment de l'atac <sup>292</sup>, pràcticament totes les mostres es sotmeteren a un temps d'immersió d'entre els 5 i els 30 segons.

Tot seguit, es rentaren amb aigua destil·lada i alcohol a pressió i es procedí a un assecat acurat i induït mecànicament, amb la finalitat d'evacuar l'aigua de les possibles esclatxes de la mostra i evitar reflexes que dificultessin l'observació i la qualitat de la fotografia microscòpica.

---

<sup>292</sup> Aquest fet ha provocat haver de repetir l'atac en diverses ocasions, per mostres excessivament atacades o pel cas contrari. En les mostres sobreatacades ha calgut repetir les darreres fases del poliment, tornant a passar draps i alúmina per extreure la capa d'atac excessiu.

## **L'OBSERVACIÓ MICROSCÒPICA I ELS ESTUDIS ANNEXOS**

A partir de la mostra preparada i atacada, el procediment d'estudi continuà amb l'observació microscòpica.

Inicialment amb el microscopi òptic, s'ha resseguit la totalitat de la superfície d'observació a pocs augments, entre 60 i 125 augm., a fi de crear un "mapa" de microstructures, inclusions, o empremtes sobre la possible matriu oxidada de l'àrea observada. Esquematzant una distribució genèrica d'evidències d'interès, s'ha procedit a l'observació puntual amb majors augments, arribant fins els 1000-1200 augm., i descrivint les característiques advertides. Durant tot el procés es prengueren les microfotografies <sup>293</sup> que testimoniessin gràficament la informació revelada.

La determinació de la grandària de gra no pogué portar-se a terme de forma efectiva. De les microstructures observades, la major part presentaven una limitada matriu metàl·lica, essent nombroses les que es trobaven totalment oxidades; en els casos de matriu metàl·lica conservada en major extensió i amb suficient grau de conservació, l'heterogeneïtat de característiques de gran part de les mostres no possibilitava que l'aplicació de les regles de valoració poguessin oferir valors útils per a la seva comparació. En aquest sentit, no es considerà obtenir valoracions parcials, i sense oportunitat de confrontació i de posteriors conclusions, de un molt petit nombre de mostres de la totalitat del conjunt estudiat.

Paral·lelament, i en aquelles mostres que presentaven diferents microstructures, es procedí a realitzar microdureses. La possibilitat d'emprar el microscopi acoblat al microduròmetre va permetre localitzar aquelles àrees d'interès, prèviament identificades en el microscopi òptic, i realitzar les puncions experimentals que oferien els valors de duresa HV de cada granulometria objecte d'estudi.

Les diferents característiques dels materials estudiats significaren que, en nombroses ocasions, fora necessari acudir al microscopi electrònic per a obtenir major resolució de determinades microstructures a observar. En aquest sentit, la qualitat d'imatge a grans augments (principalment utilitzat entre 1000 i

---

<sup>293</sup> Mesures 90 x 130 mm i 100 x 150 mm., 125 ASA, b/n.

10000 augm.) permeté obtenir microfotografies imprescindibles per interpretar la microestructura de la mostra. L'avantatge de localitzar a petits augments zones concretes, ja visualitzades amb anterioritat, i immediatament augmentar el factor d'observació, feu factible l'estudi aprofundit de granulometries concretes, com la disposició de la ferrita i cementita dins els grans perlítics, la morfologia de les estructures bainítics o les característiques de les inclusions.

Aprofitant les opcions que oferia l'espectròmetre acoblat al microscopi electrònic, algunes de les observacions destacades que s'havien pogut veure foren sotmeses a anàlisi qualitatiu i quantitativ dels seus elements <sup>294</sup>. El procediment es seguí, de forma generalitzada, en moltes de les inclusions d'aparença vítria localitzades, així com en totes aquelles partícules alienes al metall ferro trobades en la matriu de la mostra. S'obtingueren representacions gràfiques qualitatives i taules percentuals dels elements químics identificats.

---

<sup>294</sup> Els anàlisis d'EDX permeteren identificar elements, no compostos, pels quals fóra necessari realitzar altres analítiques.

## 8.2. METODOLOGIES D'IDENTIFICACIÓ METAL·LOGENÈTICA

El procés de reducció del ferro té per finalitat el pas d'un material inicial, el mineral, a un material nou, el metall, amb propietats totalment diferents. Els elements químics que componen el primer material, el mineral, estaran tots presents en els productes obtinguts de la reducció, que són el metall i l'escòria. En les condicions de reducció d'un forn es considera l'existència de tres grups d'elements diferenciats segons el seu comportament en funció a la seva afectació per les variants tèrmiques i químiques del procés<sup>295</sup> :

- aquells que passen íntegrament del mineral al metall, anomenats sideròfils, i que corresponen als elements que es redueixen a baixa temperatura (Cu, Pb, Ni, Co, Fe, P), assolible per un baix forn protohistòric;
- els que una part de la proporció en que es troben en el mineral passa al metall i l'altra part va a parar a l'escòria; la proporció de partició d'aquestes parts depèn de diversos factors, essencialment de la temperatura que assoleix el forn; són els anomenats intermedis (Mn, Cr, V);
- els elements que passen a formar part íntegrament de l'escòria, anomenats litòfils, que es redueixen a altes temperatures i, per tant, no poden ser reduïts pel forn primitiu (Si, Al, Ca, Mg, Ti, Zr, Ba, Sr, Y, Rb, entre d'altres).

El diagrama d'Ellingham (**fig. 31**) indica quins seran els òxids que podran ser reduïts pel carboni a determinades temperatures. En aquest sentit, és previsible el comportament dels principals elements, de forma qualitativa, per unes determinades condicions de treball del forn, els que passaran al metall, i aquells que passaran a l'escòria.

Les inclusions que es troben en un bloc de metall de primera obtenció són fragments d'escòria que ha quedat atrapada en el metall. Tanmateix, en el metall i l'escòria, productes finals del procés de reducció, han de conservar-se

---

<sup>295</sup> SEERNELS, V. (1993) *Archéométrie des scories ...*, op.cit. 201, p. 49

tots els elements que hi havia originalment en el mineral, a excepció de l'oxigen que es combina amb el carboni del carbó per formar un gas.

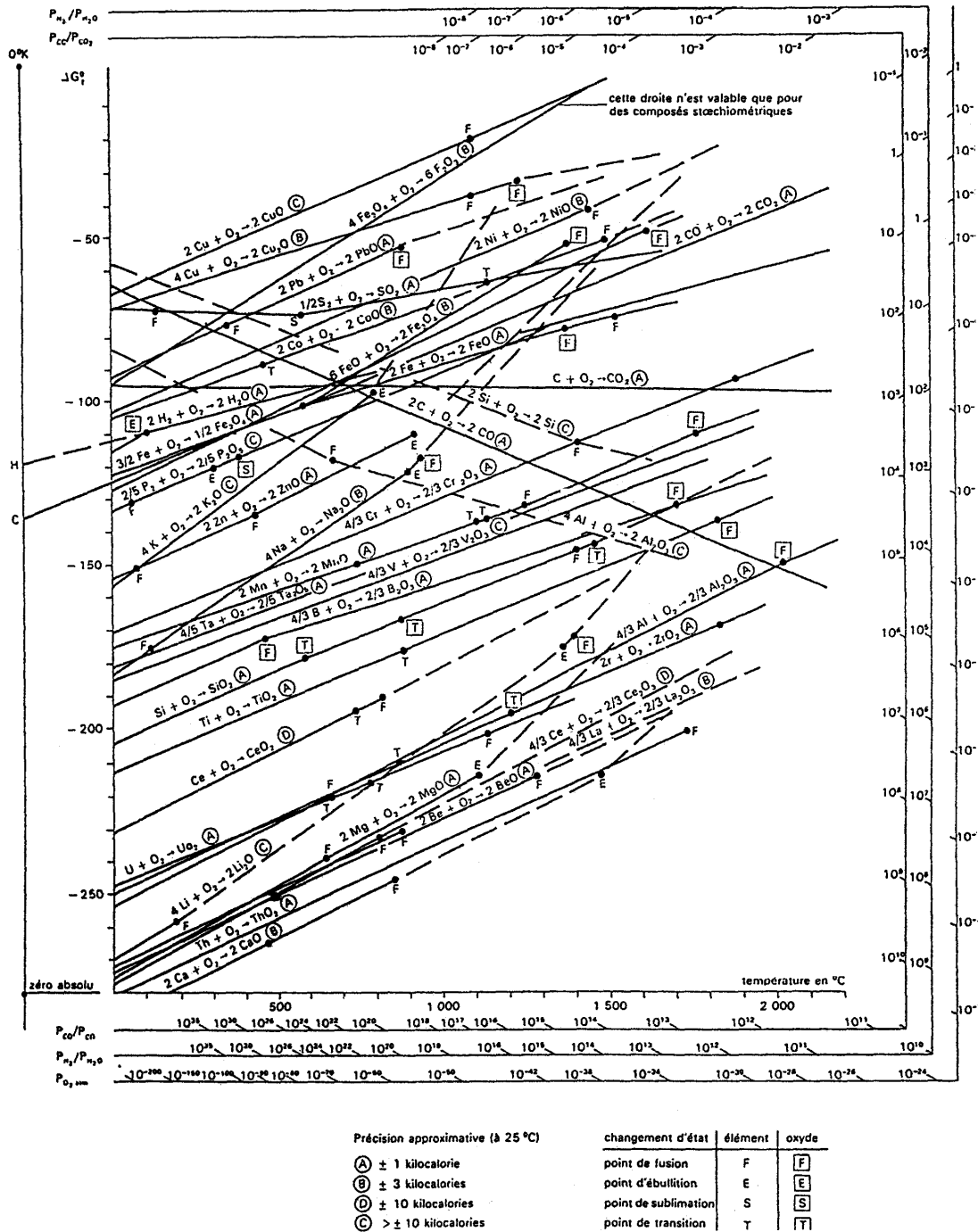


Figura 31. Diagrama d'Ellingham en el qual es vincula la variació de l'entalpia lliure en funció a la temperatura (de Seernels, 1993, p. 50).

També intervenen en el procés de reducció els elements, o òxids d'elements, que no estan presents en el mineral però que s'incorporen amb els altres materials que entren en el forn; fóra el cas dels materials que conformen la cara

interior de la infraestructura, parets del forn, i els que es troben en el carbó o a la llenya que s'utilitza com a combustible <sup>296</sup>.

Els minerals de ferro apareixen troben abundantment en la natura, es troben en una proporció aproximada del 5% a l'escorça terrestre, i la major part correspon a òxids de ferro acompanyats per òxids d'altres elements <sup>297</sup>. Estan formats, per tant, per una sèrie d'òxids, alguns dels quals hi són en quantitat major, d'altres en quantitat menor i d'altres en forma de traces. Els elements, o òxids majors, són els que caracteritzen el tipus de mineral; els òxids menors poden variar d'una mineralització a una altra, però són òxids d'elements que es troben en el mineral de forma habitual. Altrament, els òxids d'elements traça <sup>298</sup> varien de forma considerable entre les diverses mineralitzacions, fet pel qual caracteritzen un determinat mineral.

## **ESTUDIS SOBRE ELEMENTS MINORITARIS**

Els elements minoritaris, normalment en forma d'òxid, aporten característiques complementàries al metall, herència dels components en menor proporció de la mineralització origen. La identificació d'elements i de compostos permet apuntar diverses particularitats sobre la procedència genèrica de les mostres, si bé, els elements minoritaris són freqüents en la natura i habitualment es repeteixen en jaciments de mineral de la mateixa zona i, fins i tot, d'àrees distanciades (**fig. 32**).

Tanmateix, i de forma paral·lela als estudis metal·logènètics, la interpretació dels anàlisis d'elements minoritaris possibilita diverses línies d'investigació. Durant els successius passos de la postreducció i la forja, les inclusions canvien de composició, fet que determina el grau de treball realitzat i que es comprova a partir de l'anàlisi d'elements de la inclusió; la naturalesa de les esmentades inclusions identifica, alhora, el mètode d'obtenció del ferro, en el cas dels útils del conjunt mostral el mètode directe. Si l'estudi d'elements minoritaris s'efectua en la matriu metàl·lica permet identificar a elements que

---

<sup>296</sup> No són d'interès, en la finalitat de l'anàlisi, els elements aliens al mineral original.

<sup>297</sup> Consultar cap. 3.

<sup>298</sup> Generalment es tracta d'elements molt poc abundants en la natura.



determinen les seves característiques, com el fòsfor o el sofre, que l'afecten negativament, o d'altres com el tità que l'afecten positivament. En el cas de la identificació d'elements intermedis, com el manganès, la proporció en que es distribueixen entre metall i escòria està en dependència a la temperatura de treball del forn, fet que faculta l'estudi de les condicions de treball primitives.

%	<i>Elba</i> *	<i>Hematite</i> <i>Forbes,</i> <i>(1880)</i>	<i>Alquife</i> <i>(Spain)</i>	<i>Thasos</i> <i>(Photos</i> <i>1985)</i>	<i>Euboea (Atalandi)</i> <i>(Varoufakis</i> <i>1981)</i>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.8	84.1	70.1	60.21	57-78
SiO <sub>2</sub>	0.3	11.0	5	13.27	4-10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	1.5	—	7.30	5-12
CaO	0	tr	6	3.50	<1.5
MnO	0	—	1.9	3.27	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0.04	0.026	—	—
MgO	0	—	—	0.76	2.0
TiO <sub>2</sub>	0.4	—	—	7.27	—
Na <sub>2</sub> O	0.5	—	—	—	—
SO <sub>2</sub>	0	0.2	0.1	—	—
Co	—	—	—	—	0.1-0.4
Ni	—	—	—	—	1-1.5
Cr	—	—	—	—	2-3

**Figura 32.** Quadre comparatiu de la composició d'elements i compostos d'algunes vetes mediterrànies aprofitades des d'època protohistòrica (de Tylecote, 1987).

El mètode analític emprat per l'estudi sobre elements minoritaris es recolza en la tecnologia de l'espectrometria de dispersió per raigs X, en la detecció dels elements constituents dels compostos, i en l'espectrometria de difracció per raigs X, en la detecció d'aquests compostos. Tanmateix, els seus resultats precisen d'una base comparativa, si bé genèrica, per establir-ne paral·lelismes vers procedència.

Els estudis de la composició dels objectes arqueològics metàl·lics ha estat una constant com a annex d'estudis més genèrics i, fins i tot, en monografies de caràcter arqueometal·lúrgic, amb especial interès les dedicades a l'estudi de les escòries. Altrament, i a part dels estudis geològics de jaciments de cronologia moderna, en diverses investigacions de jaciments específics s'han establert paral·lelismes entre analítiques d'objectes i d'afloraments minerals de possible aprofitament local en cronologies antigues <sup>299</sup>.

<sup>299</sup> MARTIN COSTEA, A.; RUIZ ZAPATERO, G. (1980) "La metalurgia del ..., op.cit. 164, pp. 33-38  
SIMON, J. (1992) *La farga catalana*, op.cit. 176, pp. 103-124

## ANALÍTICA D'ELEMENTS TRAÇA

L'analítica dels elements traça d'un material metàl·lic serveix per identificar la seva procedència. Tanmateix, el procediment analític depèn de la comparació de resultats entre la mostra d'estudi i el *corpus* d'analítiques d'elements traça de jaciments mineralògics genèrics, de l'àrea geogràfica d'interès o de l'entorn possible d'origen de la mostra.

La premissa teòrica de l'anàlisi disposa que si és possible determinar una seqüència singular d'elements traça en el mineral i aquesta seqüència es repeteix en el producte obtingut de la reducció, es pot garantir que aquest prové de l'esmentat mineral. Aquesta pràctica implica que només podran obtenir-se resultats quan els filons de mineral tinguin feta la seva analítica d'elements traça.

El mètode analític que permet determinar els elements traça necessita d'una tecnologia avançada i d'equipaments contemporanis; amb els mètodes analítics preindustrials no era factible determinar aquells elements que es trobaven presents en un producte solament en molt petites proporcions<sup>300</sup>. En l'actualitat, s'empra la tècnica del plasma d'acoblament inductiu i descàrrega luminescent, associats a la espectrometria de masses, que dona límits de detecció de l'ordre de les ppm (parts per milió) en sòlids o, fins i tot, en determinats casos i circumstàncies, de l'ordre de ppt (parts per trilió) i ppq (parts per quadrilió).

Aquesta tècnica, com d'altres, no ha estat emprada en l'anàlisi de la major part dels jaciments minerals o en el de l'estudi metal·lúrgic dels ferros arqueològics. En l'esmentat sentit, les analítiques realitzades en els jaciments mineralògics no porten normalment incorporats els elements traça que conté el mineral, limitant les possibilitats d'estudi. No existint patrons de referència dels minerals que puguin ésser utilitzats com a comparatius i identificadors, el possible esgotament de moltes de les petites bosses d'òxids i dels afloraments superficials de mineral aprofitats a època antiga, i l'impacte de l'activitat humana sobre el medi natural al llarg dels segles, especialment amb els grans

---

<sup>300</sup> La història de la ciència esmenta com a cas destacat d'identificació d'elements molt minoritaris el descobriment i procés d'obtenció del radi a finals de s. XIX per part de Marie Curie.

moviments de terres contemporanis, limiten d'esbrinar quina fou la font mineral d'origen amb la qual es va realitzar l'objecte.

Dels estudis sobre identificació metal·logènica en ferros protohistòrics i històrics se n'extreuen conclusions diverses, bàsicament centrades en la dedicació monogràfica aliena a la resta d'estudis metal·lúrgics. En aquest sentit, s'estableix un protocol d'investigació bàsic:

- cal partir d'un objecte de troballa plenament identificada, geogràfica i cronològica;
- cal realitzar espectrometries de dispersió i de difracció a fi d'identificar els constituents minoritaris, tan compostos com no compostos, permetent una primera comparació;
- a fi d'identificar tots els elements que poden singularitzar l'objecte, cal procedir a l'anàlisi dels elements traça de la matriu metàl·lica i de les inclusions
- l'analítica d'elements traça a partir de les tècniques vinculades ha de completar un exhaustiu anàlisi composicional del metall, i el mineral original, que es relacioni amb una base de dades sistematitzada i comparable;
- cal disposar de l'estudi metal·logènec genèric de la zona àmplia de la troballa de l'objecte, història i evolució coneguda de les explotacions mineres i activitats metal·lúrgiques associades;
- s'han de realitzar, si no existeixen, estudis analítics en els afloraments, mangreres i jaciments minerals de la zona, que incloguin detecció d'elements minoritaris i d'elements traça, imprescindibles per poder comparar amb la mostra relativa;
- a fi d'ampliar la investigació, caldria disposar de bases de dades sobre els elements minoritaris de jaciments d'un context geogràfic molt més ampli, i d'elements traça d'aquelles àrees que, per motiu històric o comercial, puguin estar vinculades a l'objecte i al seu entorn socioeconòmic.

El buit d'estudi existent vers els paràmetres més genèrics, bàsicament les analítiques dels jaciments miners, limita l'estudi al recull de dades individualitzades del conjunt mostral, impossibilitant la correcta atribució de l'origen dels objectes d'estudi.