

Departament de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia
Universitat de Barcelona

Programa de Doctorat:
Ciències de l'Antiguitat (bienni 2003-2005)

**Estudi arqueomètric i arqueològic de la
producció i difusió d'àmfores vinàries de la
zona central i sud de la costa catalana
durant els segles I aC i I dC**

Verònica Martínez Ferreras

Tesi Doctoral dirigida per:

Dr. Jaume Buxeda i Garrigós
Professor agregat d'Arqueologia

Capítol 4

TÈCNIQUES D'ANÀLISI

4.1. La caracterització química per Fluorescència de Raigs X (FRX)

4.1.1. Procés físicoquímic de producció dels raigs X

Els raigs X pertanyen a la categoria de les ones electromagnètiques (Figura 4.1), partícules amb càrrega elèctrica que vibren en un camp magnètic formant una ona electromagnètica amb característiques específiques (Cabrera *et al.*, 2000). Cada tipus d'ona es caracteritza per un camp elèctric (\vec{E}), un camp magnètic (\vec{H}) i pel vector Poynting (\vec{S}), que expressa la variació d'energia radiada per unitat de temps, és a dir, defineix la direcció i la manera de propagació de l'ona. La relació entre aquests vectors, com a resultat de l'aplicació de les equacions de Maxwell ve donada per l'equació

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} \times \vec{E} \wedge \vec{H}$$

en la que c representa una constant de proporcionalitat:

Una altra característica de les ones electromagnètiques és la seva longitud (λ) i la seva freqüència (ν). La longitud d'ona és la longitud completa entre 2 oscil·lacions consecutives i la freqüència representa el nombre d'oscil·lacions per segon. Així, la velocitat de les ones electromagnètiques ve donada per l'equació:

$$c = \lambda \times \nu.$$

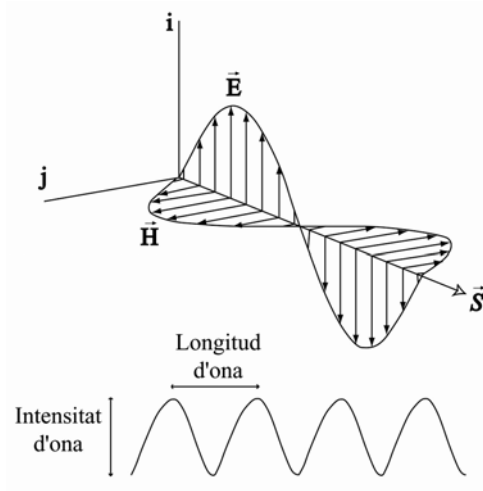


Figura 4.1. Representació d'una ona electromagnètica

De tot l'espectre electromagnètic, aquelles ones que presenten un rang de longitud entre 1 nm -1 pm i un rang de freqüència entre $10^{17} - 10^{20}$ Hz s'anomenen raigs X. L'energia de la radiació pot ser quantificada ja que es produeix en forma d'emissions en petites fraccions de temps (fotons). L'energia de cada tipus de fotó és característica de cada partícula i depèn de la

frequència (ν) de l'ona electromagnètica que representa. Aquestes radiacions ionitzants i els seus efectes són també processos atòmics o nuclears. Paral·lelament, com a raigs, poden ser generats, emesos, absorbits, difractats i reflexats. Els mateixos raigs X, interactuant amb la matèria, poden generar ones electromagnètiques secundàries, com els fenòmens de fluorescència.

Els raigs X es produeixen normalment quan electrons d'alta velocitat són aturats bruscament mitjançant un objecte sòlid (Peacock *et al.*, 1980; Whiston, 1987). És necessària una font d'electrons, un mètode d'accelerar-los i un objectiu per deturar-los (Figura 4.2). El dispositiu que genera els raigs X

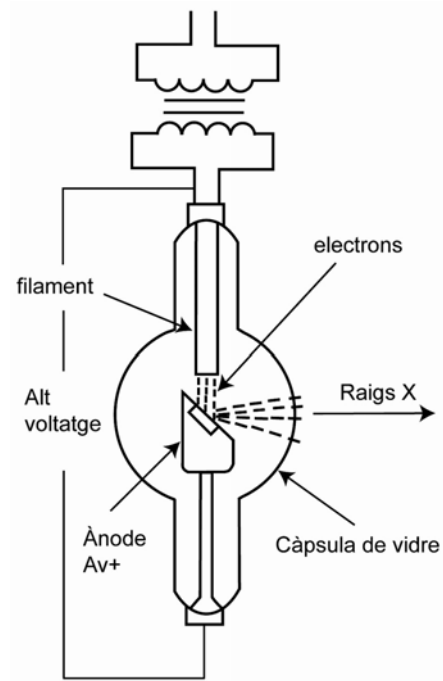


Figura 4.2. Representació esquemàtica d'un generador de Raigs X

s'anomena tub de raigs X o generador de raigs X de Coolidge, fabricat en cristall. Per tal d'aconseguir radiacions lliures dels electrons, s'ha produït un alt buit en el tub de raigs X. A l'interior del tub, hi ha un cànode tèrmic i un ànode rotatori que és un filament de metall pur (molibdè, tungstè, coure, crom, etc.), accelerat elèctricament. Des del cànode s'efectua l'emissió termoiónica d'un feix d'electrons accelerats elèctricament que són dirigits cap a l'ànode aplicant un voltatge. Del total d'energia subministrada pel tub, una part mínima (1-2%) es converteix en radiació X, és a dir, es transmet als àtoms de l'ànode, mentre que la major part (98-99%) es transforma en calor. Per tal d'impedir que l'ànode sigui afectat per aquest excés de calor, ha de ser fabricat amb un material bon conductor termal i ha d'estar connectat a un sistema de refrigeració. Per reduir l'amplitud del rang de longitud d'ona i transformar la radiació en un feix monocromàtic, els raigs X produïts es filtren per un seguit de finestres i finalment entren al monocromador abans de ser utilitzats.

A nivell microscòpic, quan el feix d'electrons cau sobre l'ànode, l'electró incident excita l'àtom transmetent-li una part de la seva energia, provocant l'increment de l'energia atòmica (Figura 4.3). Una part de l'energia del fotó s'inverteix en l'enllaç de l'electró a l'òrbita atòmica, però la resta apareix com a energia cinètica de l'electró lliure. Aquesta energia addicional s'ha d'emetre, ja que l'àtom només es trobarà en el seu estat fonamental amb una energia mínima i restablirà el seu equilibri energètic

fonamental fent que un electró d'un nivell elèctric superior ocupi la vacant deixada per l'electró expulsat. Així, un electró situat a l'òrbita K o L pot ser substituït per un electró amb energia més elevada, és a dir, un electró d'una òrbita més llunyana (L, M, N). Paral·lelament a aquest segon pas, l'àtom emet la diferència d'energia en forma de foto de raig X, que constitueix la denominada radiació fluorescent (Peacock *et al.*, 1980; Whiston, 1987). L'energia dels fotons emesos és igual a la diferència d'energies existents entre els nivells inicial i final d'aquella transició.

La diferència energètica (ΔE) entre les òrbites d'un àtom depèn del nombre de protons en el seu nucli i és, doncs, diferent per a cada àtom. Aquesta diferència energètica és també específica entre cada òrbita i característica per a cada àtom, com mostra el model atòmic de Bohr. Malgrat tot, aquest model és insuficient per explicar els fenòmens d'emissió d'espectres electromagnètics. L'electró no només gira al voltant del nucli atòmic, sinó també rota al voltant de si mateix. La direcció de la seva rotació al voltant del nucli determina l'òrbita (*shell*) i el vector de la direcció de la seva rotació al voltant de si mateix dóna el seu spin. La seva energia depèn conjuntament de la seva òrbita i del seu spin, per tant, dins els nivells energètics de les òrbites s'estableixen altres subòrbites (s, p, d, etc.) i altres subnivells d'energia diferents, també quantificades.

Evidentment, la diferència energètica entre les diferents òrbites atòmiques és molt més elevada que entre les subòrbites de la mateixa òrbita (Condon i Odabasi, 1980; Woodgate, 1980).

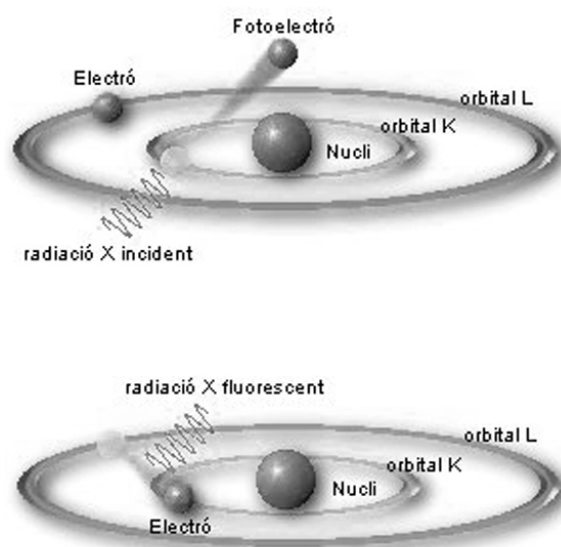


Figura 4.3. Procés d'interacció d'un electró aliè en un àtom i la producció d'un Raig X

Si els electrons són aturats en un impacte, tota la seva energia serà cedida i presentaran una longitud d'ona curta. En canvi, si en el primer impacte només cedeixen part de la seva energia, aniran xocant contra altres àtoms perdent successivament fraccions de l'energia total. D'aquesta manera, s'emet un camp de longituds d'ona formant un espectre continu que anomenem “radiació blanca” o “radiació de fons”. La radiació emesa presenta un rang de longitud d'ona i intensitat molt ample. La seva màxima longitud d'ona (λ_0) depèn de la tensió (voltatge, V) emprada en l'escalfament del càtode,

$$\lambda_0 = h \times (c/eV) = 12.393/V,$$

on λ_0 és inversament proporcional a V, h és la constant de Plank (6.62618×10^{-34} Js) i c la velocitat de la llum (2.99792×10^8 m/s).

La intensitat del raig X incident (I) és relativa a la intensitat original (I_0) segons l'equació:

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

on μ és el coeficient lineal d'absorció del material. El coeficient de massa absorbida s'obté dividint μ entre la densitat (ρ), que és constant i s'expressa en μm . D'aquesta manera,

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

L'absorció és major com més llarga és la longitud d'ona d'un raig X, ja que aquesta radiació presenta menys energia i menys poder de penetració i, conseqüentment, poden ser més fàcilment absorbits, mentre que els raigs X que presenten una longitud d'ona curta tenen més energia (Whiston, 1987).

4.1.2. La Fluorescència de Raigs X

La fluorescència de raigs X és una tècnica espectroscòpica de caracterització elemental no necessàriament destructiva. Actualment, és una de les tècniques fisico-químiques més estesa, aplicada en arqueometria i geologia ja que és un mètode força ràpid que permet analitzar grans quantitats de mostres en un espai de temps relativament curt. Pot analitzar fins a 80 elements químics en diferents graus d'intensitat, de forma

qualitativa, semiquantitativa i quantitativa. En ceràmiques, els elements majors i menors són els que componen la major part de la composició de la mostra (Al, Fe, P, Mn, Mg, Ti, Ca, K, Si) i les seves concentracions s'expressen en percentatges d'òxid (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , MnO, MgO, TiO_2 , CaO, K_2O , Na_2O , Si_2O), mentre que els elements traça representen menys del 0.1% i s'expressen normalment en parts per milió (ppm) (on 0.1% representen 1000 parts per milió) (Ba, Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Th, Pb, Sn, Ce, Ga, Zn, W, Cu, Co, Ni, V i Cr).

La tècnica de fluorescència de raigs X mesura l'emissió secundària o fluorescent de radiació X generada en excitar una mostra amb una font de radiació X primària o incident. Aquesta incideix sobre la mostra mitjançant els processos de dispersió i d'absorció. El raig dispersat resulta en un espectre primari i pot mostrar la mateixa longitud d'ona que el feix primari (dispersió elàstica) o una longitud d'ona més llarga però de menys energia (dispersió inelàstica). Aquesta radiació primària expulsa, durant el procés d'absorció, un electró de les òrbites internes de l'àtom (K, L, M), convertint l'estructura atòmica en inestable (Figura 4.3). Per aconseguir un estat estable, l'àtom pot emetre un electró (procés Auger) o pot substituir la plaça vacant per un electró de la capa externa següent. La transmissió d'electrons de les capes externes a les internes de l'àtom origina un excés energètic que es dissipa en forma de fotons, provocant una radiació X secundària o fluorescent, caracteritzada per un angle determinat ψ_2 . Aquesta radiació X secundària té una longitud d'ona característica i una intensitat relacionada amb la concentració de l'element químic en la mostra. D'aquesta manera es podran detectar tots els elements químics continguts en la mostra (Williams, 1985; Whiston, 1987; Pollard i Heron, 1996). La longitud d'ona dels raigs X ha de ser degudament calibrada a partir de patrons coneguts.

L'anàlisi qualitativa ens permet identificar la presència de tots els elements de la Taula Periòdica amb un pes atòmic superior o igual al del fluor, que es troben a la mostra, realitzant un escombratge de totes les longituds d'ona en espectres fluorescents (Bayley, 1983). Els pics difractats (2θ) corresponen a longituds d'ona singulars i són el resultat de la fluorescència secundària dels elements que componen la mostra analitzada. A partir de l'equació de Bragg, podem calcular la longitud d'ona (λ) de la radiació X difractada, que és igual a la longitud d'ona de cada un dels feixos fluorescents (raigs X secundaris) i que és característica d'un element químic específic en cada cas

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

L'anàlisi quantitativa (Tertian i Claisse, 1982; Whiston, 1987) permet la quantificació dels elements majoritaris i dels minoritaris i traça en la mostra, mitjançant els espectres resultants. Tanmateix, la intensitat del pic de cada element analitzat no sempre correspon amb la concentració real d'aquest element a l'espècimen, és a dir, la relació no sempre és lineal. Aquestes desviacions de la proporcionalitat entre intensitats i concentracions dels elements són degudes principalment a l'heterogeneïtat de la mostra, a la inestabilitat electrònica i a la seva composició elemental, el que s'anomena efecte matriu. Aquest efecte pot ser causat durant l'anàlisi bé per l'absorció primària per part de la matriu dels raigs X característics de l'element, bé per l'absorció secundària de la radiació fluorescent d'un l'element per part d'un altre element químic de la matriu o bé per l'enfortiment del senyal si la radiació procedent de la matriu és menor que el límit d'absorció de l'element. Per tal de controlar aquests problemes, s'han d'utilitzar estàndards geològics de composició coneguda.

4.1.3. Rutina analítica

La determinació de les concentracions elementals dels 405 individus que hem caracteritzat, mitjançant la FRX, requereix la preparació de cada mostra ceràmica. Un cop polida la superfície antiga de cada individu ceràmic, la mostra es tritura i homogeneïtza durant 12 min en una cel·la de carbur de tungstè, emprant un molí de boles Spex Mixer (Mod. 8000). Sobre la mostra polvoritzada, assecada a 105°C durant 12 h per aconseguir l'eliminació completa de la humitat, la determinació dels elements majors i menors, excepte pel Na₂O, es realitza a partir de la preparació de duplicats de perles de fosa alcalina, d'uns 30 mm de diàmetre (Figura 4.4). Cada perla es compon de 0.3 g de mostra natural barrejada amb 5.7 g de tetraborat de Liti (LiBO₄), dilució 1/20, que actua de fonent, i 0.2 g de iodur de Liti (LiI₃H₂O), que permet controlar la tensió superficial de la perla. La barreja homogeneïtzada es transfereix a un gressol de platí i es fon a 1150°C en un forn d'inducció d'alta freqüència (Perl'X-3).

La determinació dels elements traça i del Na₂O es realitza a partir de la preparació de pastilles amb 5 g de pols seca barrejada amb 2 ml de reïna sintètica (una solució d'aglutinant Elvacite 2044 dissolt al 20% en acetona). Les pastilles, de 40 mm de diàmetre, s'aconsegueixen col·locant l'espècimen preparat sobre un llit d'àcid bòric

en una càpsula d'alumini que és premsada en una premsa Herzog, aplicant una pressió de 200 kN durant 60 s (Figura 4.4). Les preparacions han estat fetes sobre els espècimens polvoritzats i homogeneïtzats, assecats prèviament en una estufa a 105°C durant 24h, per eliminar tota la humitat.

Les intensitats de fluorescència han estat mesurades amb un espectrofotòmetre seqüencial de raigs X per dispersió de longitud d'ona (WDXRF) Philips PW2400 (Figura 4.5) controlat per ordinador. L'equip consta d'una font d'excitació (tub de raigs X) de Rh (kV: 60, mA: 125, W: 3000), amb filtres d'alumini (0.200 mm), llautó (0.100 mm i 0.300 mm), plom (1.000 mm) i alumini (0.750 mm), màscares de 48 mm, 37 mm, 25 mm i 30 mm, col·limadors de 0.30 mm, 0.15 mm i 0.70mm, detectors de flux, segellat, centelleig i dúplex (flux i segellat), cristalls LiF220 (0.2848 nm), LiF200 (0.4027 nm), Ge (0.6532 nm), PE (0.874 nm), TIAP (2.5750 nm) i PX1(5.1000 nm), amb una resolució del goniòmetre de $0.0001^\circ 2 \Theta$ i carregador de mostres automàtic de 102 posicions.

Per tal de controlar els problemes de l'efecte matriu i dels límits de detecció, cada intensitat mesurada per l'espectròmetre de FRX ha de ser comparada amb una recta de calibració formada per patrons estàndars geològics de composició coneguda. El laboratori de FRX dels Serveis Científicotècnics utilitza una recta de calibració formada per 56 Estàndards Geològics Internacionals (Taula 4.1). A més, en cada analítica, els resultats obtinguts són calibrats mitjançant una recta de calibratge a partir de l'anàlisi de mostres amb una composició química coneguda i similar a la de les mostres en estudi i amb l'addició d'estàndards. En el nostre estudi, el patró estàndard utilitzat és el SRM 2711 (Montana Soil) del NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, EUA). Igualment, els efectes matrius poden ser corregits matemàticament amb la utilització de paràmetres derivats de proves experimentals (Taula 4.2).

La precisió i l'exactitud de la tècnica de FRX dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, en la seva aplicació rutinària, han estat avaluades mitjançant un intent de calibració comparant els resultats



Figura 4.4. Preparació de la pols de les mostres amforals en perles i pastilles per a l'anàlisi de FRX

obtinguts en aquest centre amb els resultats d'altres laboratoris d'anàlisi arqueomètrica de ceràmiques arqueològiques (Hein *et al.*, 2002). En aquest treball d'intercomparació es van utilitzar diversos patrons estàndards de característiques geoquímiques similars a la ceràmica. La precisió es pot considerar elevada per a la majoria dels elements determinats, ja que el coeficient de variació es troba per sota del 10%. Només les concentracions de Sn, W i Mo acostumen a presentar valors més alts perquè es troben en els límits inferiors de detecció de la tècnica i per sota dels límits de determinació. L'exactitud de la tècnica s'ha comprovat comparant els valors de la mitjana, que es mostren similars als de la mediana, mostrant diferències inferiors a 5%. Les concentracions dels materials de referència certificada utilitzats també es mostren propers als valors de la mitjana i la mediana de les mesures efectuades en el nostre estudi. Les condicions analítiques d'aquesta tècnica es precisen a la Taula 4.3.

Finalment, per tal d'aproximar-nos al 100% de la composició elemental d'una mostra, s'han d'efectuar experiments de recoccions de totes les mostres per estimar els valors de la Pèrdua Al Foc (PAF). Aquesta representa tots aquells elements que s'eliminen durant la cocció, com l'aigua de composició, l'hidrogen, l'oxigen i el carboni. La PAF es determina calcinant 0.3 g de mostra seca de forma gradual, mantenint 950°C durant 3h. La mesura del pes perdut d'aquestes calcinacions ens permetrà calcular la



Figura 4.5. Aparell de Fluorescència de Raigs X Philips PW2400 dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona

pèrdua deguda bàsicament a l'eliminació d'hidròxids, de CO₂ i d'altres elements volàtils, que podem utilitzar com indicador de l'alta o baixa temperatura de cocció (Buxeda, 2001, 86).

Durant l'anàlisi estadística de les dades químiques, no es consideraran les concentracions relatives de W i Co ja que les mostres poden haver patit contaminacions durant el procés de trituració i homogeneïtzació de la mostra en la cel·la de carbur de tungstè del molí. El grau de precisió de la tècnica de FRX permet determinar amb exactitud les concentracions relatives dels individus ceràmics, tret d'alguns elements que presenten problemes de detecció. Entre aquests, el Th pateix interferències produïdes pels alts valors de Sr, que comporten la seva infravaloració. Per això, aquest elements no es tindrà en compte en el tractament estadístic de les dades composicionals. Tampoc es tindran en compte les concentracions de Sn i Mo, ja que es troben en els límits inferiors de detecció de la tècnica i per sota dels límits de determinació. Altres elements que no han estat normalment considerats en el nostre estudi són el P₂O₅ i el Pb i en alguns casos el Cu, ja que són fàcilment contaminables i poden portar a la lectura incorrecta de les dades.

4.2. Determinació de l'estadi de vitrificació i sinterització per Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER)

4.2.1. Principis

La microscòpia electrònica de rastreig (MER), tot i tenir un funcionament similar als microscòpics òptics, no es basa en la utilització de la llum per visualitzar la mostra, sinó els fenòmens físico-atòmics produïts com a resultat de la interacció d'un feix d'electrons en la matèria. Els principis es basen en la producció contínua i estable d'un feix d'electrons per un canó d'electrons que, mitjançant un filament de tungstè que es troba a l'interior de la columna, és enviat a la mostra (Figura 4.6). Per tal d'evitar interferències degudes a les interaccions entre els electrons que surten del canó i les molècules contenides a l'interior de la columna, aquest ha d'estar connectat a un sistema de buit continu.

L'aplicació d'una càrrega elèctrica a aquest filament provoca el seu escalfament i l'alta temperatura provoca que els electrons de la fibra de tungstè esdevinguin excitats

i s'escapin mitjançant l'emissió termoiónica, com a resultat de la transformació de l'energia tèrmica en energia cinètica. Els àtoms de tungstè esdevenen elèctricament positius i tendeixen a atreure altres electrons per tal d'esdevenir estables. Per evitar-ho i fer incidir els electrons sobre la mostra, s'aplica un alt voltatge negatiu (20 kV) que accelera i dirigeix els electrons, focalitzant-los en la mostra. La velocitat i energia del feix d'electrons depèn del voltatge al que es sotmet la fibra de tungstè que és exponencialment proporcional a la temperatura del filament. Com més alta és l'energia, més forta és la interacció i la penetració esdevé més profunda.

El grau de penetració i dispersió dels electrons en incidir en la matèria depèn del nombre atòmic dels àtoms que formen aquesta i de l'angle resultant de la interacció dels electrons i la matèria. Si el nombre atòmic és elevat, els electrons incidents patiran una alta dispersió, provocant una lleugera penetració. Tanmateix, durant la transmissió, el feix ha de ser estable pel que fa al diàmetre, la intensitat i la densitat. Aquests electrons són dirigits i confinats a la mostra mitjançant unes lents condensadores electromagnètiques i una sèrie d'obertures en metall. La velocitat i amplitud del rastreig es controla mitjançant dos diafragmes d'obertura. La mostra es troba col·locada al final de la columna sobre una base giratòria, que podem reorientar per tal de rastrejar tots els punts de la mostra. El rastreig i magnificació es controla des de les espirals de rastreig i des de la unitat de control de magnificació, que depèn de la velocitat de rastreig i,

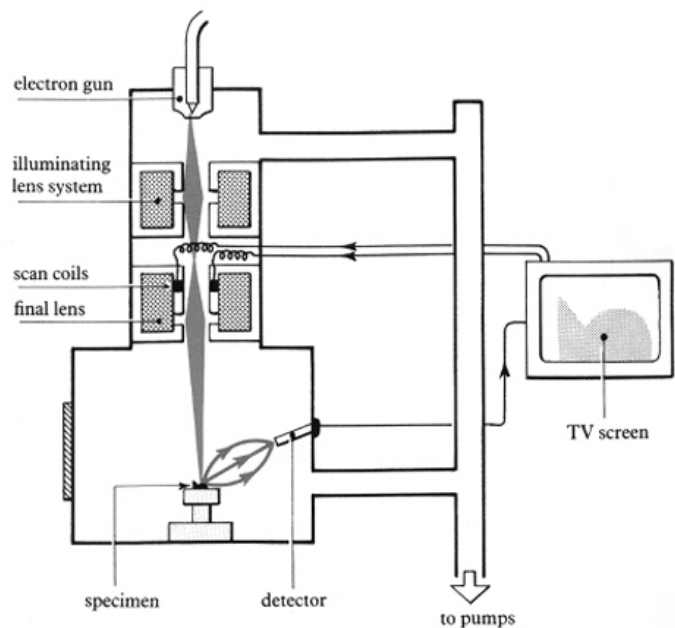


Figura 4.6. Estructura d'un microscopi electrònic de rastreig

conseqüentment, de les característiques del feix incident (diàmetre, intensitat, enfocament, etc.).

En incidir sobre la superfície del material, es produeixen una sèrie d'interaccions dins la mostra irradiada que es coneixen com electrons retrodispersats (ER) i són els que produeixen els senyals més intensos. Tanmateix, la majoria d'electrons penetren a l'interior de la mostra i van perdent energia a mesura que travessen l'estructura ceràmica i la seva energia elèctrica resta absorbida per la mostra. Per aquest motiu, la mostra ha de ser bona conductora elèctrica, i requereix un procés de preparació que descriurem més endavant.

Quan la interacció dels electrons primaris amb la matèria és inelàstica, s'origina l'expulsió d'electrons de la matèria, que anomenem electrons secundaris (ES) i que presenten una energia cinètica inferior als electrons retrodispersats (< 50 eV). Els senyals lluminosos resultants d'aquestes interaccions (ER i ES), ens permeten visualitzar la mostra ceràmica en un monitor acoblat al microscopi, assolint una alta magnificació i obtenint una imatge digitalitzada, en escala de grisos, de la morfologia microestructural i dels constituents de la matriu (Tite, 1972: 147).

A l'igual que en el cas de la FRX, les interaccions entre els electrons dels àtoms de tungstè del feix i els electrons dels àtoms de la matriu ceràmica originen l'emissió d'un electró (Auger) i la substitució d'aquesta vacant per un electró de la següent òrbita. Aquestes transferències comporten l'alliberament d'energia mitjançant una radiació X contínua, amb una longitud d'ona característica de cada element químic.

Totes aquestes radiacions són mesurades mitjançant un detector d'electrons secundaris, un detector d'electrons retrodispersats i un detector de raigs X per dispersió d'energies (EDX). Els electrons secundaris proporcionen una imatge digitalitzada de la topografia microestructural de la mostra ceràmica, que és reproduïda en una pantalla. sobre la qual podem determinar l'estadi de sinterització i la realització de microanàlisis de punts molt localitzats (*spot analysis*). Els electrons retrodispersats proporcionen imatges en relació amb la composició elemental de la mostra. Igualment, mitjançant la dispersió d'energies de raigs X (EDX) obtenim espectres que informen de la composició química qualitativa o quantitativa del punt de la mostra microanalitzat

4.2.2. Aplicacions

L'anàlisi per MER dels individus d'àmfora en estudi ha estat realitzat sobre fractures fresques, per tal de determinar l'estadi de sinterització microestructural de les ceràmiques, que influenciarà en la morfologia interna de la matriu, l'extensió de la vitrificació (sinterització per sota del punt de fusió) i la porositat. L'anàlisi de l'estadi de sinterització pot ser comparat amb les fases cristal·lines identificades per DRX, per tal d'estimar la temperatura de cocció equivalent (TCE) (Maniatis i Tite, 1981: 61). Paral·lelament, mitjançant la MER es poden observar les possibles alteracions i contaminacions produïdes en la microestructura ceràmica, durant el procés deposicional i post-deposicional. La cristal·lització de fases secundàries criptocristal·lines, formades en alguns individus ceràmics, han estat igualment identificades mitjançant la DRX.

L'anàlisi per MER de ceràmiques arqueològiques dóna informació sobre les característiques i les propietats de la matèria primera i d'alguns dels processos tecnològics portats a terme en la producció ceràmica. Aquests aspectes ens permetran interpretar les diferents tradicions en la fabricació amforal, les capacitats i habilitats tecnològiques dels antics ceramistes, i els possibles canvis portats a terme en la "*chaîne opératoire*" durant la seva fabricació. A més, proporciona dades per mesurar la qualitat i les propietats físiques i mecàniques de la matriu ceràmica, ja que l'estat de vitrificació influenciarà les propietats de duresa, resistència a la fractura, tenacitat al desenvolupament de la fractura i la permeabilitat (Tite, 1972: 249; Maniatis i Tite, 1978/1979; 1981; Tite *et al.*, 1982b).

El procés de sinterització de la matriu ceràmica es produeix abans de la fase líquida, quan alguns dels constituents de la matriu comencen a fondre degut a l'alta temperatura assolida. Aquest estat comporta processos complexos de transferència de material entre la matriu ceràmica i la resta de partícules adjacents, més o menys fosses. La mida de les partícules es redueix, així com les porositats i adopten una forma més arrodonada. La matriu esdevé molt densa i pateix una contracció considerable (Rice, 1987: 93).

El procés de vitrificació de la matriu ceràmica depèn del tipus de constituents que la formen, de la seva mida i freqüència, i de la temperatura, l'atmosfera i el temps de cocció. La composició i l'estat de vitrificació de la microestructura desenvolupada durant la cocció permeten identificar el caràcter calcari o poc calcari de les ceràmiques arqueològiques, així com la presència d'altres elements (òxids de ferro, feldspats i

filosilicats) que juntament amb el grau de temperatura i el tipus d'atmosfera de cocció, poden influenciar el procés de vitrificació (Maniatis i Tite, 1978/1979, 1981: 68; Tite *et al.*, 1982b; Jones, 1986).

La vitrificació inicial (IV) de les ceràmiques esdevé al voltant dels 800-850°C i el procés és semblant tant en les argiles calcàries com poc calcàries. Tanmateix, en assolir els 850°C, les argiles calcàries (> 5% CaO) produeixen una vitrificació contínua que roman estable durant un rang de 200°C en atmosfera oxidant. El mecanisme de la vitrificació en argiles calcàries està en relació amb la formació de fases cristal·lines d'alts punts de fusió com aluminosilicats de calci (anortita i gehlenita) i silicats de calci i magnesi (wollastonita i diòpsid) després de la dissociació de la calcita. A temperatura superior als 1050°C, la vitrificació és total i extensiva a tota la matriu (Maniatis i Tite, 1981: 65). La mida i distribució dels components calcaris de l'argila esdevenen uns factors crítics en l'estabilitat de la vitrificació contínua de l'estructura ceràmica. D'aquesta manera, per a les argiles que contenen partícules fines de calcita, en una proporció entre 5-10% de CaO i ben distribuïdes, la xarxa que forma la fase líquida tendeix a ser més forta ja que resten disperses en la matriu, originant una vitrificació extensiva que serà estable entre 850 i 1050°C. En canvi, si els grans de calcita són grollers i mal distribuïts, augmenta l'extensió de la vitrificació entre 850 i 1050°C, quan el contingut de CaO és inferior a 10%. Amb l'increment del percentatge de CaO en la mostra, al voltant de 15%, els grans fins de CaO formaran fases cristal·lines que portaran a una vitrificació estable. Si el percentatge de CaO és superior a 30%, decreix la formació de la fase líquida i la estructura és totalment transformada, més desintegrada (Jones, 1986: 755). Al voltant dels 1150°C, la fase líquida incrementa ràpidament i es desenvoluparà una fase vítria contínua i una estructura molt porosa similars a les formades en ceràmiques poc calcàries. Les transformacions finals de la ceràmica es produeixen a una TCE al voltant dels 1200°C. La quantitat de fase líquida associada a la fase de vitrificació estable de l'estructura varia inversament segons la concentració de fases cristal·lines formades. D'aquesta manera, per tal d'obtenir una vitrificació extensiva estable en les pastes calcàries, que implica un material més dur i perdurable, són necessaris uns processos de cocció d'alta temperatura. A més, utilitzant pastes calcàries disminueixen els riscos, ja que les argiles calcàries presenten l'avantatge de romandre estables en un estat de vitrificació extensiva, durant un rang de temperatura de 200°C entre 850-1050°C (Maniatis i Tite, 1981: 74; Tite *et al.*, 1982b).

En les argiles poc calcàries ($< 5\%$ CaO), la fase líquida augmenta de forma estable i paral·lela a l'augment de la temperatura. Durant el procés de vitrificació inicial (IV) apareixen punts vitrificats aïllats. Amb l'augment de temperatura, s'incrementa la fase líquida i es forma una estructura vitrificada contínua, caracteritzada per la presència de la porositat en la matriu ceràmica. Amb temperatures superiors a $1050-1100^{\circ}\text{C}$, es produeix el col·lapse de les partícules de la matriu creant-se una textura totalment vitrificada amb porositat fina. La distorsió terminal de les ceràmiques no calcàries es produeix als $1150-1200^{\circ}\text{C}$. Les diferències més importants del procés de sinterització entre les argiles calcàries i les poc calcàries tenen a veure amb la textura i amb el caràcter anisotròpic (tendència de les partícules a estar alineades en una direcció) o isotròpic de les microestructures (Jones, 1986: 756).

4.2.3. Rutina analítica

L'estudi de les àmfores per Microscòpia Electrònica de Rastreig (MER) dels individus amforals s'ha efectuat als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona. Les observacions i anàlisis de la microestructura i de l'estadi de sinterització s'han realitzat utilitzant un microscopi electrònic Jeol JSM-840 (Figura 4.7). Aquest

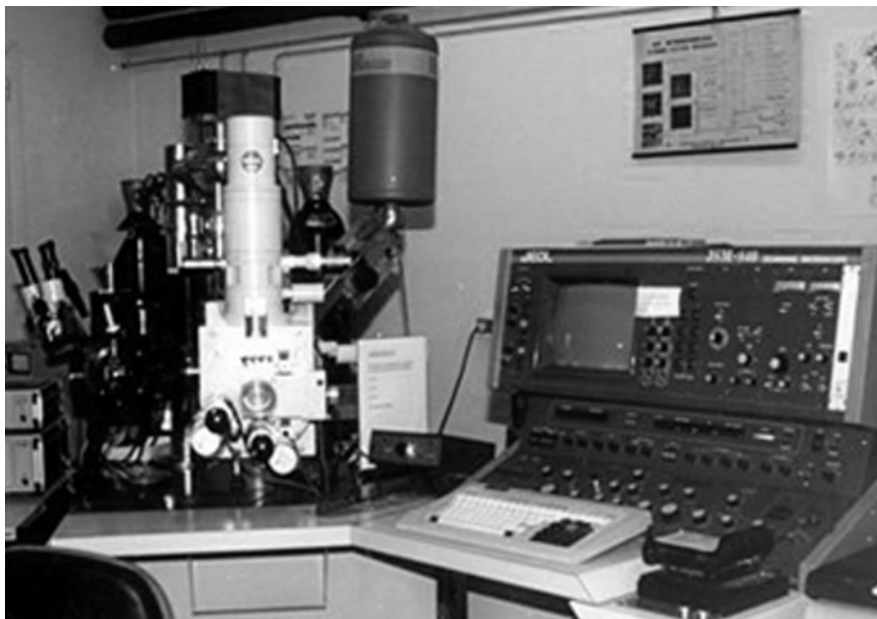


Figura 4.7. Microscopi Electrònic de Rastreig Jeol JSM-840 dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona

està equipat amb un detector d'electrons secundaris (MER-ES) i connectat a un analitzador de Raigs X per dispersió d'energies (EDX), treballant amb una acceleració de 20 kV i ha una intensitat de 1×10^{-9} A, preparat per a la reproducció d'imatges digitals. Les lectures s'han fet sobre la superfície externa de les fractures fresques. Donades les condicions d'irradiació de la tècnica, és necessari que la mostra esdevingui bona conductora de l'electricitat per tal d'evitar sobrecàrregues elèctriques. Per aquest motiu, la fractura fresca és col·locada en un portamostres circular d'1cm de diàmetre i fixada amb silicona. Per tal que la mostra esdevingui bona conductora, es cobreix amb plata col·loïdal el contorn del portamostres i amb carbó la fractura fresca, facilitant la corrent contínua d'electrons.

4.3. La caracterització mineralògica per Difracció de Raigs X (DRX)

4.3.1. Principis de la cristal·lografia

Els minerals són sòlids homogenis que consten d'una única substància sòlida que pot ser subdividida físicament en simples components químics que poden expressar-se mitjançant una fórmula química específica. La cristal·lografia estudia els sòlids cristal·lins i les lleis que governen el seu creixement i la seva forma externa. Aquesta depèn dels principis que regulen la disposició atòmica dels cristalls, que és ordenada seguint un model geomètric regular. En el cas dels minerals cristal·lins, aquesta estructura atòmica tridimensional ordenada, que anomenem cel·la unitària, es repeteix periòdicament en l'espai. La unió d'aquestes unitats estructurals mínimes formen el cristall i el conjunt de cristalls formen el material cristal·lí, que presenta una disposició atòmica ordenada.

Dins les cel·les cristal·lines i dins els cristalls es poden distingir uns plans imaginaris que s'anomenen plans cristal·lins (Berry *et al.*, 1983; Klein i Hurlbut, 1996; Shackelford, 1996; Klein, 2001). Les coordenades d'aquestes famílies de plans es determinen per l'índex de Miller, que són agrupaments periòdics de cel·les cristal·lines que generen punts ordenats disposats de forma idèntica i periòdica en un espai de 3

dimensions formant l'estructura cristal·lina. Els índex de Miller permeten agrupar els plans que són estructuralment equivalents en famílies de plans.

Segons la formació de les cares cristal·lines, els cristalls poden ser euèdrics, quan les cares estan ben desenvolupades, subèdrics, quan les cares són imperfectes i anèdric, quan no té cares. Les fases sòlides que no presenten una estructura atòmica ordenada són amorfs (Tite, 1972), i són substàncies vidrioses. Els minerals amorfs naturals es denominen mineraloides i no poden detectar-se mitjançant la difracció de raigs X.

La determinació de l'estructura d'un material cristal·lí ens permet conèixer la distribució geomètrica de tots els àtoms o ions de la cel·la unitària, així com l'enllaç que presenten, el grup espacial (la simetria de la distribució atòmica) i les coordenades dels àtoms dins de cada cel·la unitària. La mida i forma d'una estructura cristal·lina ve definida per uns paràmetres de xarxa: la llargada dels costats (a , b , c) i els angles entre els eixos cristal·logràfics adjacents (α , β , γ) (Figura 4.8.).

Els minerals es diferencien en tres tipus segons la seva mida. D'aquesta manera, parlem de minerals macrocristal·lins, quan es poden veure amb l'ull nu, minerals microcristal·lins, quan només es poden observar amb l'ajuda d'un microscopi i minerals criptocristal·lins, els que no poden ser observats amb un microscopi però donen patrons de difracció amb raigs X.

A partir de la seva gènesi, els minerals poden correspondre a fases primàries, de cocció i/o secundàries. Els minerals primaris són els minerals inerts de l'argila original i que es troben a la ceràmica perquè no han estat descompostos durant la cocció. Tots els

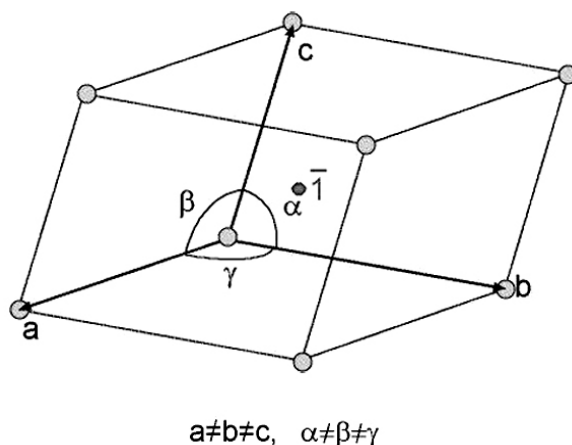


Figura 4.8. Representació d'una cel·la unitària cristal·lina

minerals es poden donar de forma primària a la natura. Les fases de cocció són els minerals que es formen durant la cocció, a determinades temperatures. Aquestes depenen de la composició química, la composició mineralògica, la granulometria, la temperatura de cocció, l'atmosfera de cocció i la durada de la cocció a determinades temperatures. Tanmateix, aquest darrer paràmetre no pot ser estimat per nosaltres, però sí podem estimar la temperatura real de cocció equivalent (TEC). Les fases de cocció són sempre criptocristal·lines. La cristal·lització de fases secundàries es forma després de la cocció, principalment durant l'enterrament de les ceràmiques, degut a la penetració de solucions o la transformació de certs minerals de cocció, degut a les condicions mediambientals. Aquests minerals acostumen a ser minerals criptocristal·lins, tot i que en alguns casos, els carbonats de gènesi secundària s'han pogut veure en làmina prima (Cau *et al.*, 2002).

Les propietats físiques dels minerals es classifiquen segons la seva composició química, a partir de l'anió o grup aniònic dominant en la seva composició (òxids, halurs, sulfurs, silicats, etc.). Els minerals que comparteixen el mateix grup aniònic presenten més semblances familiars que els que comparteixen el mateix catió dominant. També, tendeixen a presentar-se junts en afloraments geològics semblants.

L'anàlisi de la natura dels minerals presents en una ceràmica ens ofereix una informació important sobre les temperatures i l'atmosfera de cocció assolida, així com sobre les condicions de l'enterrament de les ceràmiques.

4.3.2. La Difracció de Raigs X

La difracció de raigs X ens permet obtenir informació sobre l'estructura interna dels cristalls i, d'aquesta manera, identificar les substàncies cristal·lines presents en la pasta ceràmica i determinar les fases mineralògiques característiques. Els minerals es poden identificar perquè cada tipus disposa d'un únic patró de difracció de raig X que depèn de la mida de la cel·la cristal·lina bàsica típica de cada mineral. La intensitat de la difracció depèn del tipus d'àtom present i de la seva disposició en el cristall.

La difracció de raigs X (DRX) consisteix bàsicament en un procés d'interferències constructives d'ones electromagnètiques que es produeixen quan un feix d'electrons interactua sobre una matèria cristal·lina. Aquesta interacció s'anomena

difracció. La longitud d'ona dels raigs X és del mateix ordre de magnitud (en angstroms, $1\text{Å} = 10^{-8}\text{ cm}$) que la distància entre els àtoms que constitueixen l'estructura interna dels cristalls. Aquest raig X incident, canvia la seva direcció de propagació en reflexar-se sobre un nivell cristal·lí, però conserva la seva longitud d'ona i amplitud d'ona específica. Malgrat tot, poden existir interferències entre dos feixos d'electrons, que estan incidint en la superfície durant la difracció. Si els electrons són de la mateixa fase (igual longitud i amplitud d'ona) es fusionaran, resultant en un raig amb igual longitud d'ona però de doble amplitud. En canvi, si es fusionen dos feixos d'electrons de diferent fase en un nivell cristal·lí, un neutralitza a l'altre i el feix resultant serà d'una amplitud igual a 0, és a dir, inexistent (Tite, 1972; Peacock *et al.*, 1980; Whiston, 1987; Moore and Reynolds, 1989; Eberhart, 1995; West, 1997). D'aquesta manera, quan una radiació X és dirigida a una estructura cristal·lina (els àtoms que formen un mineral), es produeix una difracció del raig incident (Figura 4.9), acomplint-se la llei de Bragg:

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

on n és un nombre enter que dona la classe de la difracció, λ és la longitud d'ona del feix incident, d és la distància entre els plans atòmics adjacents i θ és l'angle entre la direcció de la propagació del feix incident i els nivells cristal·lins reflexats. Cada substància cristal·lina té una estructura amb una sèrie de plans atòmics característics i d'aquesta manera, cada cristall proporcionarà un espectre característic en DRX. Així doncs, si es coneix la longitud λ i l'angle θ , la distància d pot ser calculada. Per a que s'acompleixi la llei de Bragg, cal que n sigui un nombre enter, normalment 1. Si aquest nombre no és enter, es produiria una interferència i no una difracció. Per determinar el valor de hkl , hem de calcular la distància entre plans cristal·lins emprant els índex de Miller segons l'equació:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}.$$

En un sistema cúbic, la distància entre els plans adjacents hkl seria,

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

on a és la llargada de la cel·la cristal·lina.

També és possible calcular la longitud d'ona, a partir les posicions angulars dels pics de Bragg:

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

Amb la identificació dels plans atòmics de l'estructura cristal·lina podem identificar tots els minerals que componen la mostra (Moore i Reynolds, 1989). Malgrat tot, no totes les difraccions tenen la mateixa intensitat, ni per les difraccions de la mateixa família de plans cristal·lins (hkl: 001, 002, 003, etc.) (Heimann, 1982; Maggetti, 1981).

Existeixen una gran diversitat de mètodes experimentals de difracció de raigs X. Els més utilitzats són les tècniques de monocristall, que permeten la resolució d'estructures cristal·lines, i les de pols cristal·lina, que permet identificar fases cristal·lines. D'altra banda, el mètode d'agregats orientats permet orientar els minerals de la mostra de forma preferent i les cambres d'alta temperatura permeten fer experiments termodiffractomètrics. Per al mètode de pols, cal polvoritzar i homogeneïtzar la mostra ceràmica ja que sinó els cristalls de la mostra podrien estar orientats de manera preferent. D'aquesta manera, els pics de Bragg serien molt més

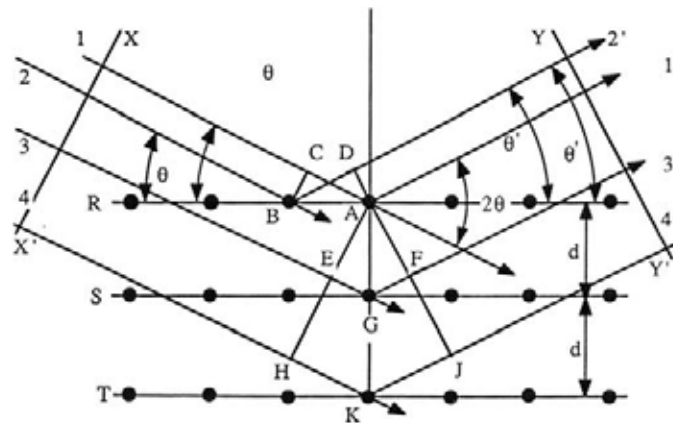


Figura 4.9. Representació de diverses radiacions X primàries (1, 2, 3 i 4) dirigides als àtoms d'una estructura cristal·lina amb 3 plans cristal·lins adjacents (R, S i T) separats per una distància (d) i la fracció dels raigs primaris (1', 2', 3' i 4') seguint l'angle entre el feix incident i el pla cristal·logràfic reflectat (θ), acomplint-se la llei de Bragg (Moore i Reynolds, 1989)

intensos en l'espectre que les intensitats donades pels seus patrons i aquest fet podria dificultar la identificació dels pics a la mostra.

Un difractòmetre automàtic es compon d'un sistema de producció de raigs X, una cambra de difracció, a on la radiació interacciona amb la mostra, i un sistema de detecció dels raigs X difractats (Figura 4.10). El dispositiu experimental que utilitza el mètode de pols es basa en el sistema òptic de parafofocalització o de Bragg-Brentano. En aquest sistema, la mostra (pols compactada) plana, està a igual distància de la font de raigs X (tub de raigs X) que del sistema de detecció de la radiació difractada. A l'igual que en la tècnica de FRX, la font de producció dels raigs X és un tub de raigs X o tub de Coolidge. En aquest tub, el blanc utilitzat (ànode) està fabricat generalment en metall de coure, i emet una radiació X amb dues longituds característiques, la $K\alpha$ i la $K\beta$: $\lambda_{K\alpha} = \lambda_{Cu_{K\alpha1}} = \lambda_{Cu_{K\alpha2}} = 0.154 \text{ nm}$ (1.5406 \AA), $\lambda_{K\beta} = 0.119 \text{ nm}$ (1.193 \AA). El feix de raigs X monocromàtics surt del tub de Coolidge o tub generador de raigs X (A), que consta d'un monocromador, i cau sobre la mostra (B), traspasant dos diaframes o finestres (I i II). El feix incident, en contacte amb la mostra, es difracta. Mostra i detector se sotmeten a una velocitat de gir uniforme als voltants del centre del cercle del difractòmetre situat al centre de la superfície de la mostra.

En aquest cas, la mostra està situada en una base rotatòria per a poder detectar totes les possibles famílies de plans cristal·lins dels cristalls. La geometria de

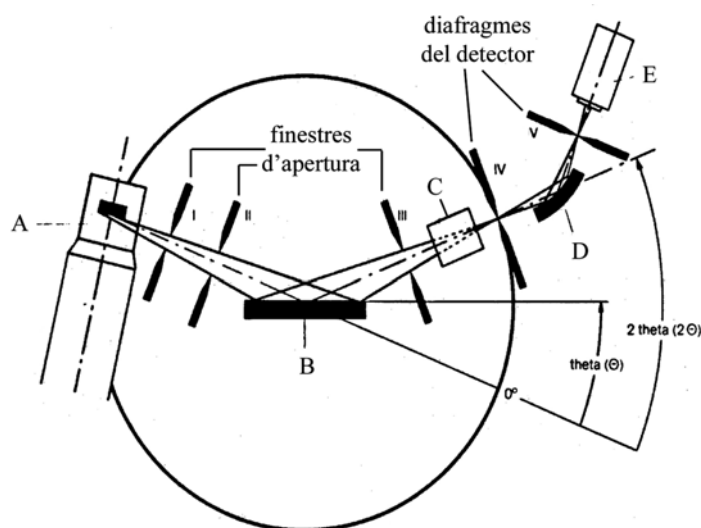


Figura 4.10. Representació gràfica d'un difractòmetre automàtic: A: Tub de Coolidge o generador de raigs X equipat amb monocromador; B: mostra col·locada sobre una base rotatòria; C: *Soller slit*; D: monocromador secundari; E: detectors; I, II, III, IV i V: finestres i diaframes

parafocalització imposa una relació constant i igual a 2/1 entre la velocitat de gir del detector i la de la mostra. D'aquesta manera un gir d'un angle θ de la mostra implica un gir del detector de 2θ i és en aquest angle on s'acompleix la llei de Bragg (7). El raig X difractat travessa una nova finestra (III) per a aconseguir un diàmetre reduït i poder ser captat pel detector (E). Després de la cambra de difracció, el feix travessa una nova finestra de convergència (IV), fins arribar a un segon monocromador (D) i al diafragma del detector (V). El resultat de l'anàlisi mineralògica és el difractograma, que ve representat per dues coordenades, on l'eix d'abscisses representa els angles de difracció de les fases cristal·lines presents a la mostra analitzada i l'eix d'ordenades representa les comptes per segon que ha efectuat el detector. La intensitat dels pics del difractograma expressa la major o menor presència de cada fase cristal·lina determinada a la mostra. A partir dels angles 2θ es poden calcular les distàncies cristal·lines (d en Å) corresponents a cada mineral.

4.3.3. Rutina analítica

En l'anàlisi per Difracció de Raigs X (DRX) s'ha utilitzat 1g de la pols dels espècimens prèviament preparats. Aquesta s'ha col·locat de forma compacte sobre un portamostres cilíndric estàndard (PW1811/27) de 27 mm de diàmetre i una alçada (gruix) de 2.5 mm.

Per a les lectures de les fases cristal·lines presents a cada mostra s'han emprat dos difractòmetres indistintament. D'una banda, un difractòmetre Siemens D-500, treballant amb la radiació $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) com a feix incident, amb uns diafragmes de divergència estables (10 mm) i un monocromador de grafit (C_4) com a feix secundari difractat, amb una potència de treball de 1.2 kW (40 kV, 30 mA). D'altra banda, s'ha utilitzat un difractòmetre PANalytical X'Pert PRO alpha 1, el qual utilitza igualment la radiació $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) com a feix incident però un feix difractat de niobi (Nb), amb una potència de treball de 45 kV i 40 mA. Els diafragmes de divergència, en aquest cas, són automatitzats per a obtenir l'amplitud màxima del feix incident (10 mm) a cada moment. Les mesures s'han realitzat, en tots els casos, entre 4 i $70^\circ 2\theta$ amb una mida de pas de $0.05^\circ 2\theta$ i un temps de comptatge de 3 s. La

rotació de les mostres s'ha portat a terme amb una revolució per segon. Les avaluacions de les fases cristal·lines presents s'han realitzat amb el paquet de programes DIFFRAC/AT de Siemens que inclou el banc de dades del *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Igualment, s'han realitzat experiments de recocció sobre individus cuits a baixa temperatura, amb vuit rangs diferents de temperatura, que comprenen els 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 i 1100°C. Les coccions s'han realitzat en un forn elèctric d'atmosfera oxidant CSF 1200 Carbolite Furnaces, al Laboratori de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia de la Universitat de Barcelona. L'augment de la temperatura ha estat de 100°C h⁻¹, estable durant una hora. Els fragments recuits han estat molturats i homogeneïtzants. Mitjançant la DRX han estat identificades les fases cristal·lines presents a cada individu per tal d'estimar la transformació de les fases cristal·lines a cada rang de temperatura i construir una escala mineralògica. Aquesta escala podrà ser aplicada a individus del mateix grup químic, que podrem diferenciar en fàbriques mineralògiques, la TCE de les quals podrà ser estimada de manera més precisa.

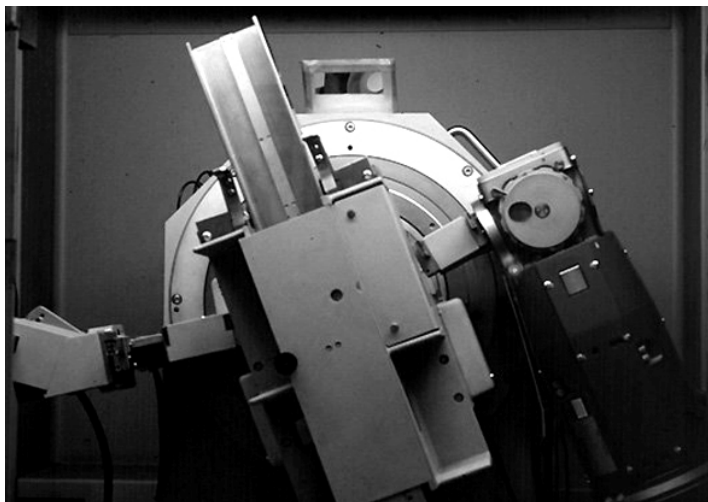


Figura 4.11. Difractòmetre de pols Siemens D-500 (S1) amb carregador automàtic de postres, Serveis Científicotècnics de la UB.

4.4. L'estudi petrogràfic per làmina prima

4.4.1. Principis i rutina analítica

L'estudi petrogràfic es basa en l'anàlisi de les propietats òptiques dels minerals i inclusions aplàstiques que formen la matriu ceràmica, que poden ser identificades per Microscòpia Òptica (MO) en làmina prima mitjançant un microscopi polaritzant. L'anàlisi petrogràfica dels constituents de la matriu ha de permetre la identificació de la formació geològica original i l'assignació de la provenença de les ceràmiques. A més, l'estudi de les característiques texturals de la matriu argilosa i dels minerals, roques i porositat ens ha de permetre determinar les fàbriques petrogràfiques de cada producció, que seran indicatives dels processos tecnològics de manufactura portats a terme en la fabricació ceràmica de cada producció (Freestone, 1991, Whitbread, 1989, Riley, 1982).

El llum visible forma part de l'espectre electromagnètic que, com s'ha vist al Capítol 4.1.1, es propaga en línia recta amb un moviment ondulatori transversal (Figura 4.1). Les característiques de cada ona lluminosa depenen de la longitud (λ), amplitud, freqüència (ν) i velocitat. Quan el moviment ondulatori es redueix a vibracions en un sol pla, es diu que el llum està polaritzat (Figura 4.12).

Si fem passar un raig de llum a través d'un vidre, una part de la llum penetrarà en el vidre, mentre que l'altra part serà reflectida per la superfície cap a l'exterior. El raig reflectit obeeix a les lleis de la reflexió. Aquestes estableixen que l'angle d'incidència (i) és igual a l'angle de reflexió (r') i que tant el raig incident com el reflectat estan en el mateix pla. El llum que penetra en el vidre es propaga a menys velocitat i no segueix la mateixa direcció que el raig incident, ja que es refracta.

En un microscopi petrogràfic, la llum transmesa és polaritzada i està alterada per tal que totes els feixos de llum vibrin en una direcció paral·lela a un pla determinat. Així, la llum polaritzada plana (PPL) permet el reflex de la superfície plana i és més adequada per a determinar la mida, forma, color, exfoliació, l'índex de refracció, el plecroisme i altres propietats físiques i òptiques des minerals que descriurem a continuació. La llum polaritzada creuada (XPL) s'obté fent passar les diferents longituds d'ona de la llum per un analitzador, que proporciona un reflex dels minerals amb unes intensitats de color (colors d'interferència) més forts i brillants que no s'assemblen gaire al color real

del mineral. Els colors d'interferència depenen de l'orientació dels minerals i varien en funció del seu gruix.

Així, el microscopi polaritzant, a més de lents, condensador (fa que el llum sigui convergent) i diafragma (regula la intensitat del llum) comuns a tots els microscopis, disposa d'un polaritzador i d'un analitzador (Figura 4.13). El polaritzador és una placa polaritzant o prisma de Nicol, col·locada de forma fixa sota la platina. Transmet llum polaritzat en un pla que vibra en direcció nord-sud. L'analitzador és una placa o prisma similar però movable, col·locat dins el tub, sobre la platina, i transmet el llum que vibra en direcció est-oest. Quan aquests polars, polaritzador i analitzador, es troben en la seva posició, es diu que estan creuats i la llum polaritzada és en nícols creuats (XPL). Si l'analitzador no està en la seva posició, el llum reflectat és pla (PPL) (Tite, 1972; Klein i Hurlbut, 1996; MacKenzie i Adams, 2003; Perkins i Henre, 2002).

La inserció d'una secció ceràmica dins una làmina prima de 0.03 mm de gruix fa que els minerals de la matriu esdevinguin translúcids i puguin ser caracteritzats segons les seves característiques i propietats òptiques (Freestone, 1995). Mentre que les propietats òptiques dels minerals opacs són poc perceptibles ja que no transmeten llum, els minerals no opacs sí que en transmeten i presenten diferències que poden ser identificades.

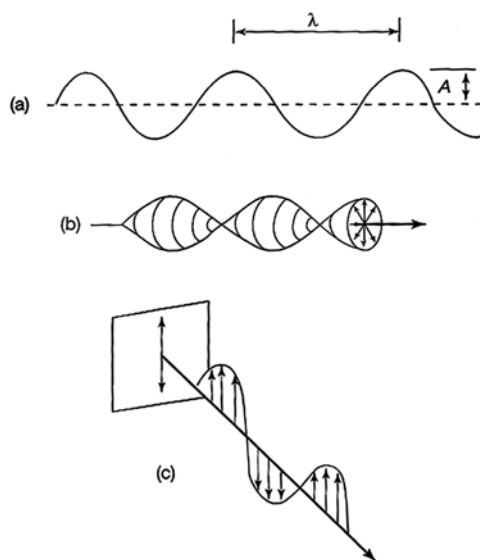


Figura 4.12. Propietats dels raigs de llum, caracteritzats per (a): longitud d'ona λ ; (b): els vectors elèctrics de la llum polaritzada vibren en totes direccions, de forma perpendicular a la direcció de propagació; (c): Els vectors elèctrics de la llum polaritzada plana estan condicionats a vibrar en un sol pla (Perkins i Henke, 2002)

En un microscopi polaritzant, els cristalls anisotròpics presenten propietats òptiques diferents segons l'orientació, ja que la velocitat de la llum varia segons la direcció. Algunes substàncies anisotròpiques posseeixen un índex de refracció diferent per a cada polarització, produint dos raigs diferents, un ordinari i l'altre extraordinari, fenomen que es coneix com a doble birefringència. La birefringència és, doncs, la via per a quantificar la doble refracció d'un mineral i, com que una làmina prima presenta el mateix gruix, els colors d'interferència estan relacionats amb els colors de birefringència.

En canvi, els cristalls isotròpics, pertanyents al sistema isomètric, presenten les mateixes propietats quan la llum es dirigeix en totes les direccions a la mateixa velocitat. Així, només existeix un índex de refracció, ja que quan el llum travessa el cristall, continua vibrant en el mateix pla, en direcció nord-sud. Per això els cristalls isotròpics esdevenen negres si s'insereix l'analitzador, ja que aquest només permet el pas del llum que vibra en direcció est-oest. Segons el signe òptic, els cristalls isotròpics poden ser uniaxials o biaxials. Els que presenten formes hexagonals o tetragonals només es propaguen en una direcció que és paral·lela a l'eix òptic i s'anomenen uniaxials. En canvi, els cristalls isotròpics ròmbics, monoclíncics i tríclics posseeixen dos eixos òptics, en els que el llum es propaga sense birefringència i són biaxials.

Per tal d'identificar els minerals mitjançant la llum polaritzada plana (PPL), s'ha de tenir en compte el color, el pleocroisme, el relleu, la brillantor, la forma o hàbit, i el clivatge o superfície d'extinció. En PPL els minerals són incoloros o presenten colors d'absorció, mentre que els minerals opacs presenten totalitats fosques, perquè acostumen a ser rics en ferro. En canviar la direcció dels plànols polaritzants, alguns minerals mostren pleocroisme (variació del color). El relleu, el contorn del mineral que el diferencia de la resta de partícules que l'envolten, depèn de l'índex de refracció, mentre que la brillantor pot variar depenent de l'orientació. Els minerals es diferencien, segons la forma, en tabulars, iguals, prismàtics i aciculars. A més, segons el grau de cristallització, són euèdrics (formes ben definides, límits rectes), subèdrics (només alguns extrems són rectes) i anèdrics (sense extrems rectes per una formació imperfecta). Degut a la estructura molecular i cristal·lina, alguns minerals contenen un clivatge

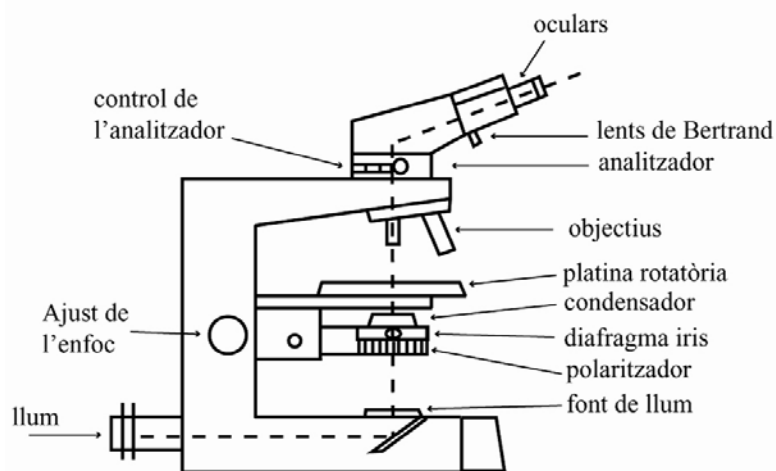


Figura 4.13. Microscopi polaritzant amb indicació dels principals elements (Perkins i Henke, 2002)

determinat en la secció d'un cristall. El nombre de línies de fractura i el grau d'uniformitat o perfecció, així com l'orientació entre elles permet identificar igualment alguns minerals.

Utilitzant llum polaritzada creuada (XPL), els minerals opacs són visibles o presenten tonalitats fosques, segons sigui la direcció de la llum que travessa el mineral. Els minerals isotròpics presenten un color negre, mentre que els minerals anisotròpics mostren diferents coloracions d'interferència. Això es produeix perquè els minerals separen els raigs de llum en una doble direcció (doble refracció) causant una interferència de colors que dependrà del gruix de la làmina, la orientació del cristall i de la birefringència del mineral. Segons aquesta darrera característica, els minerals poden ser classificats segons uns ordres. El primer agrupa tots els minerals amb uns colors d'interferència entre el gris i el blanc (quars, feldspats, etc.). El segon engloba colors d'interferència forts (hornblenda, clinopiroxens, etc) mentre que altres són molt alts (calcita). A més, en canviar la direcció, els colors d'interferència canvien d'intensitat. La intensitat màxima s'assoleix a cada 90° de rotació, que és la posició d'extinció, punt en què el mineral esdevé de color negre. L'angle d'extinció fa referència, en canvi, al punt, cada 90°, relatiu al clivatge. Els minerals que presenten un angle d'extinció de 0° tenen una extinció ordenada, mentre que aquells en què l'angle d'extinció és equidistant entre dues direccions de línies de fractura, presenten una extinció simètrica. Alguns cristalls del mateix mineral poden tenir comportaments diferents en ser rotats, uns presentant una posició d'extinció i d'altres una posició de brillantor (Klein i Hurlbut, 1996; MacKenzie i Adams, 2003).

4.4.2. Metodologia i aplicacions

En la determinació de la provinença de les ceràmiques mitjançant l'estudi petrogràfic s'analitzen els minerals i roques que conformen la matriu ceràmica. Si la ceràmica en estudi procedeix d'un centre de producció documentat arqueològicament, podem adscriure aquestes ceràmiques a la producció del taller. En aquest cas, l'anàlisi petrogràfica ha d'anar acompanyada de l'estudi dels dipòsits d'argila i de les formacions geològiques utilitzades en la fabricació ceràmica. Això ens portarà a estimar quines matèries primeres de les disponibles en l'entorn natural van ser seleccionades per a la manufactura ceràmica.

Si no es coneix el taller de producció, com en el cas de ceràmiques procedents de centres receptors o consumidors, només podrem arribar a identificar l'àrea geològica d'origen de les inclusions no plàstiques. Tanmateix, existeixen àmplies àrees o diferents regions que presenten una geologia similar que fa que les ceràmiques produïdes a cadascuna sigui també semblant (Riley, 1982).

La determinació de les fàbriques petrogràfiques corresponents a la producció d'un taller ceràmic es realitza mitjançant l'anàlisi de les propietats i característiques dels tres components principals de l'estructura de les ceràmiques: la matriu argilosa, les inclusions i la porositat (Freestone, 1991; Middleton *et al.*, 1985; Whitbread, 1989, 1995; Darvill i Timby, 1982). La descripció de l'estructura comporta, doncs, la descripció de la forma i disposició de la micromassa, de les inclusions i de la porositat (Whitbread, 1986a; 1989; 1991; 1995: 368). Les ceràmiques s'agrupen en fàbriques segons la distribució, mida, forma, freqüència i composició de les inclusions no plàstiques. Les mostres que presenten petites diferències en la pasta obtinguda a partir de les mateixes matèries primeres, com variants en la mida de les inclusions, són classificades en sub-fàbriques. A aquestes fàbriques o sub-fàbriques es podran associar altres ceràmiques que comparteixen certes similituds, mentre que ceràmiques singulars que ofereixen composicions mineralògiques diferents resten isolades, sense classificar. La descripció d'aquests elements ha de ser sistemàtica, utilitzant la terminologia desenvolupada en la descripció de la micromorfologia, la petrografia dels sediments i la geologia per a l'estudi dels minerals i roques que formen l'estructura ceràmica.

La matriu argilosa o micromassa és el principal component de la ceràmica i es compon de minerals de roca molt fins ($< 2 \mu\text{m}$). En petrografia, la micromassa correspon a totes les partícules de mida inferior a $< 20\text{-}30 \mu\text{m}$ de diàmetre. Aquestes poden ser fragments de roca argilosa, fragments de ceràmica esmicolada, acumulacions o petits dipòsits d'argila primària o bé inclusions d'argila fruit de la barreja d'argiles feta durant el processat de la pasta (Whitbread, 1986a, 1995). Les inclusions argiloses de la micromassa han de ser descrites mitjançant l'estudi de la seva angularitat, la seva esfericitat, forma, densitat òptica, les característiques internes i externes i el color. Les característiques fan referència a la seva distribució relativa, és a dir, la relació entre la fracció grollera i la fracció fina de les inclusions, i a l'organització de les partícules minerals i la porositat a l'interior de la matriu (característiques externes). Aquestes poden mostrar una orientació preferent, variacions texturals o fractures. L'orientació concordant es produeix quan les inclusions argiloses segueixen la mateixa tendència

direccional que la matriu, mentre que el contrari correspondria a l'orientació discordant (Whitbread, 1996). Totes aquestes característiques són només visibles en ceràmiques cuites a baixa temperatura, en les que la matriu no s'ha vist gaire afectada. Les inclusions més opaques que la matriu tenen una alta densitat òptica (D+), mentre que les menys opaques presenten la mateixa (neutral, ND) o menys densitat (D-). Quan la micromassa és òpticament inactiva, es poden veure diferències de translucitat, amb llum PPL i alta magnificació, reflectint l'empaquetament i orientació de les partícules. L'estat òptic i el color depèn de les inclusions i de les condicions de cocció i és més distintiu mitjançant XPL. Les diferències de color, mida de gra o composició presents a la micromassa són característiques texturals, resultant de la barreja d'argiles o de l'alteració microestructural que pateix la matriu ceràmica durant la cocció. L'anàlisi de les característiques de la matriu és important ja que la quantitat i tipus del component fi d'una ceràmica depèn en gran mesura de la matèria primera i ens permet interpretar els processos tecnològics de processat de la pasta i modelat de la peça (Whitbread, 1986a, 1986b, 1989, 1995).

Aproximadament el 10% de la matriu ceràmica es compon per espais buits en la micromassa, que és la porositat o els vacúols produïts durant el processat de la pasta i la cocció. Aquestes es classifiquen segons la forma, dimensions, freqüència i distribució.

En petrografia, les inclusions no plàstiques són les partícules de minerals, roques, materials orgànics, etc. que es troben de forma natural a l'argila o que han estat afegits pel ceramista durant el procés de preparació de la pasta. L'estudi petrogràfic té en compte el tipus, forma, mida, freqüència, distribució i orientació d'aquestes inclusions. Si treballem amb un nombre suficient de mostres, aquests estudis són importants per determinar la provenença de les ceràmiques, ja que les seves inclusions són el reflex de l'àrea geològica d'origen dels materials. També permet interpretar els processos tecnològics portats a terme relacionats amb la preparació de la pasta, modelatge i cocció i diferenciar, per exemple, les inclusions naturals de l'argila de les afegides, a partir del tipus de mineral o roca, la mida i la forma. El procés de modelat es pot determinar examinant l'orientació de les inclusions minerals i de les porositats en la matriu ceràmica. Igualment, ens informa del procés de cocció (temperatura i atmosfera) a partir de l'estat òptic i el grau d'alteració dels minerals i de la micromassa argilosa (Tite, 1972; Freestone, 1995, Whitbread, 1995).

L'anàlisi de l'orientació preferent que mostren les partícules i la porositat ajuda a determinar la tecnologia de fabricació ceràmica ja que l'orientació preferencial depèn,

en gran mesura, dels processos de manipulació de la pasta argilosa i de coccio (Whitbread, 1996; Rye, 1981). Però si les inclusions i la porositat no presenten una forma allargada, és molt difícil arribar a establir l'orientació preferencial. L'angle d'orientació només pot ser determinat si es conserva l'estructura òptica dels minerals d'argila. En ceràmiques cuites entre 700-900°C, les propietats de birefringència de la matriu poden ser analitzades amb XPL i informar-nos sobre l'orientació preferencial i indicar, per exemple, la barreja de diferents argiles. Les inclusions i la porositat de les ceràmiques fetes a torn presenten, generalment, en la secció vertical de la matriu, una lleu orientació vertical degut al moviment, en ascensió, a que es sotmesa la pasta en el procés de modelat sobre el torn. Després d'un estudi experimental sobre l'orientació preferencial que mostren les partícules en ceràmiques fetes mitjançant diferents processos, Whitbread (1996) arriba a la conclusió que les seccions que proporcionen més informació sobre dita orientació són la vertical i tangencial. En una secció horitzontal, l'orientació desenvolupada per les partícules acostuma a ser paral·lela a l'orientació de les parets, mentre que en una secció tangencial, l'orientació de les partícules és lleugerament horitzontal, reflectint el procés desenvolupat durant el modelatge.

Diferents mètodes i tècniques han estat creats per poder mesurar les característiques dels components de la matriu ceràmica mitjançant l'anàlisi textural. Des que Peacock (1971) va introduir aquest terme per referir-se a l'estudi de la forma i mida de les partícules més majoritàries, han estat creades noves aplicacions informàtiques i estadístiques que permeten un ràpid examen de les fàbriques petrogràfiques i la seva associació o discriminació a possibles produccions. D'aquesta manera, el percentatge o contingut de cada tipus de mineral en una roca o en una làmina prima pot ser mesurat mitjançant l'ús d'uns patrons de comparació que es diferencien segons el percentatge de gra i de les diferents mides de gra per a cada percentatge (Matthew *et al.*, 1991). Per tal de conèixer la mida i distribució de les inclusions no plàstiques, han estat creades diverses tècniques d'anàlisi modal quantitatiu (Freestone, 1991; Middleton *et al.*, 1985). Aquestes tècniques es basen en comptar la proporció volumètrica relativa de les inclusions. Malgrat tot, s'ha demostrat com els resultats varien utilitzant una o altra tècnica. Actualment, s'utilitzen noves tècniques que permeten comptabilitzar pel tipus d'inclusió mitjançant una imatge digitalitzada de la làmina prima. Aplicacions estadístiques han estat igualment ideades per Fieller i Nicholson (1991) per tal de discriminar fàbriques petrogràfiques a partir de la mida de gra dels minerals i roques o a

partir de l'estimació de paràmetres de la seva distribució. Igualment, s'ha incidit en la importància de la creació de bases de dades, per tal de poder manipular, estadísticament, la informació gràfica i numèrica obtinguda de la descripció i caracterització de les ceràmiques arqueològiques mitjançant l'anàlisi petrogràfica (Cau *et al.*, 2004). La informatització de les descripcions qualitatives permet examinar de forma ràpida la informació relacionada amb la provenença, amb la tecnologia o simplement amb aspectes característics d'alguns materials. Paral·lelament, aquesta informació pot ser utilitzada, juntament amb les dades quantitatives i la informació directa proporcionada per l'arqueologia, en la classificació i interpretació de les diferents fàbriques petrogràfiques (Whitbread, 1991).

Nombrosos estudis han estat centrats en la identificació de la provenença i dels processos tecnològics dels materials amforals. En aquest sentit, destaquem els treballs realitzats per l'Institut de Southampton des dels anys 1970 (Peacock, 1977; Williams, 1981, 1991; Peacock i Williams, 1991) sobre àmfores romanes. L'institut de Fribourg (Thierrin-Michael, 2003; Thierrin-Michael i Galetti, 1996; Thierrin-Michael i Maza, 2002; Thierrin-Michael *et al.* 2004, 2005) i el Laboratoire d'Archéométrie et Archéologie de Lió han portat a terme igualment nombrosos estudis petrogràfics sobre àmfores romanes d'època republicana, majoritàriament dels tipus greco-itàlic i Dressel 1. Whitbread, en l'estudi d'àmfores gregues, creu que la variació existent entre els diferents tipus no es deu només a la diversitat geològica de les àrees on es situen els centres de producció, sinó també als diferents processos tecnològics portats a terme en les diferents produccions. (Whitbread, 1986b, 1995).

L'estudi petrogràfic per làmina prima és, doncs, una tècnica molt vàlida en els estudis de provenença i informa, a més, del grau de desenvolupament tecnològic, permetent l'anàlisi dels processos de selecció dels materials i les tècniques portades a terme en la cadena operacional del procés de manufactura ceràmica (Whitbread, 1995: 374). A més, permet identificar alguns dels processos secundaris d'alteració i/o contaminació durant el procés postdeposicional (Cau *et al.*, 2002). Els avantatges o inconvenients de l'ús d'aquesta tècnica depenen, en grau mesura, de la uniformitat o complexitat geològica de l'àrea en estudi, del grau de distinció dels minerals i roques dins d'una fàbrica i del grau de variabilitat a l'interior de la fàbrica. Per aquest motiu, la contrastació dels estudis petrogràfics amb dades procedents d'altres mètodes físico-químics, com la FRX, la DRX o els estudis de microscopia òptica de reatreig (MER)

ajuda a la caracterització precisa de la provenença i de la tecnologia de fabricació de les ceràmiques (Kingery, 1991; Riley, 1981, 1982; Cau, 2004).

4.4.3. Rutina analítica

Les mostres han estat tallades de forma longitudinal a l'eix central de la peça amb una serra elèctrica. La superfície polida s'ha obtingut mitjançant el polit manual amb Carburundum en gra 400, 600, 800 i 1000 i mitjançant una polidora metalogràfica Buehler, mod. Metaserv, amb paper abrassiu de 400, 600 i 1000. Les mostres han estat adherides mitjançant un pegament Loctite UVA, utilitzant una llum de raigs ultravioletes en 30 s. Les mostres han estat, en alguns casos, impregnades de resina sintètica a pressió ambiental, utilitzant una cambra de buit Buehler. Les mostres enganxades al portamostres han estat tallades amb una serra de baixa velocitat Buehler, model Isomet. Un cop montades les làmines, s'han rebaixat fins a un gruix màxim de 30 μm mitjançant una talladora amb disc de diamant Struers model Discoplan TS. Finalment, les làmines han estat cobertes mitjançant el mateix sistema utilitzat per a l'enganxat de les làmines al portamostres.

Les observacions macroscòpiques per llum transmesa han estat realitzades mitjançant un microscopi de polarització Olympus mod. BX 41, equipat amb objectius

de 4X, 10X, 20X, 40X i oculars de 10X, que ens ha permès treballar entre 40 i 400 augments (Figura 4.14). Acoplada a la part superior del microscopi, la Càmera Digital DP70, permet obtenir imatges de color refrigerada de 12.5 megapíxels, amb una alta resolució, una alta sensibilitat i una alta velocitat de transferència de dades. La incorporació del software *Analysis Five* permet realitzar anàlisis texturals sobre la mateixa imatge digitalitzada. S'ha treballat amb observació ortoscòpica i canoscòpica. Totes les observacions realitzades han de ser considerades qualitatives.



Figura 4.14. Microscopi òptic polaritzant Olympus BX41.

4.5. Estudi de les propietats físiques i mecàniques de les ceràmiques

4.5.1. El comportament mecànic de les ceràmiques arqueològiques

L'estudi de les característiques tecno-funcionals de les àmfores, i de qualsevol tipus ceràmic, ha de tenir en compte el comportament mecànic d'aquests contenidors, per tal d'avaluar els factors tècnics i utilitaris que suporten la seva producció. Donada la gran diversitat de tipus produïts en relació a l'emmagatzematge i transport de vi al nord-est peninsular, en un període de temps que no excedeix el segle i mig, l'estudi del canvi tecnològic esdevé primordial. Per tal d'interpretar els mecanismes que han portat al canvi tecnològic i formal, hem de tenir en compte, com ja em comentat al Capítol 3.3, el context socio-econòmic i cultural en el que es documenta la producció i circulació de cada tipus. Les diverses variants formals i tecnològiques a l'interior dels tipus produïts han de respondre a petits canvis d'una mateixa configuració normal, un contenidor, influenciats per expectatives formals diferenciades que han de buscar característiques funcionals també diferenciades (Kingery, 2001; Skibo i Schiffer, 2001; Buxeda *et al.*, en premsa). Per tal d'entendre la relació dels canvis tecnològics amb els objectius i propòsits de la fabricació de cada tipus, és necessària l'avaluació de les propietats mecàniques dels diferents contenidors. Les eleccions tecnològiques, que defineixen "l'estil tecnològic", estan presents a cada etapa del procés de producció i el seu estudi, juntament amb l'avaluació morfològica, pot servir per expressar valors socials i d'identitat cultural, però també valors tecno-funcionals (Lemonier, 1986).

Les àmfores, com a ceràmiques destinades a contenir i transportar un líquid, tant a distàncies curtes com llargues i en diferents condicions de transport, tant marítim i fluvial com terrestre, han de mostrar unes propietats mecàniques específiques, per tal de resistir tensions i impactes accidentals durant el seu transport i maneig. Les àmfores han de ser capaces de resistir la força de la gravetat que provoca el líquid a l'interior de l'envàs. Igualment, han de ser capaces de resistir les forces per contacte que exerceixen unes amb les altres durant el transport o l'emmagatzematge. Així, les àmfores han de ser resistents per fer front al pes que suposa la seva estiba i resistents a les pressions que poden aparèixer donat el moviment assolit durant el transport i maneig. A més, han de ser impermeables per retenir el líquid, però suficientment poroses per conservar el

líquid en estat fresc. Si assumim que tant el disseny com les propietats físiques característiques de cada tipus amforal ha de correspondre als objectius i propòsits funcionals per als quals han estat creats, les característiques tècniques i formals de les àmfores han d'estar relacionades amb el comportament mecànic desitjat per a cada tipus. Així, l'estudi del comportament mecànic de les àmfores requereix, d'una banda, analitzar les propietats físiques, com la forma, el perfil, l'amplada de les parets, la composició del material, com el tipus d'argila i desgreixador, així com la mida, forma, densitat i distribució de la porositat i de les partícules no plàstiques. D'altra banda, les propietats mecàniques poden ser mesurades mitjançant tests de resistència a la fractura, tenacitat al desenvolupament de la fractura, elasticitat, mitjançant la simulació de tensions aplicades similars a les patides durant el seu ús: impacte, contacte estàtic, traccions, compressions i abrasions puntuals, etc.

El grau de durabilitat d'una ceràmica s'ha considerat com una funció simple de la seva resistència mecànica a un impacte, impliqui o no deformació plàstica. La resistència mecànica és la tensió requerida per iniciar la fractura d'un material. L'habilitat del material per a resistir una fractura és una funció de la seva tenacitat, és a dir, l'habilitat per dissipar energia. Així, la tenacitat pot ser definida com la quantitat d'energia requerida per completar el trencament total un cop s'ha iniciat la fractura (Bronitsky, 1986; Feathers, 1989, 2003).

La ceràmica és un material fràgil que conté nombrosos defectes i imperfeccions microestructurals ocasionats durant la fabricació i durant el seu ús i maneig. Les esquerdes s'inicien per la concentració de tensions en els defectes presents a la superfície i a l'interior de la matriu ceràmica, com són les porositats, els contorns entre l'argila i les inclusions, així com les esquerdes microscòpiques (Bronitsky, 1986; Feathers, 1989; 2003).

L'anàlisi de l'aparició i l'evolució d'una fractura comporta identificar com i on s'ha iniciat i l'extensió i recorregut del seu desenvolupament. Els mecanismes que condueixen al trencament d'un material en unes condicions determinades tenen a veure amb les àrees de tensió inicial, que corresponen majoritàriament a defectes estructurals. En un nivell atòmic, la fractura es deu al trencament dels enllaços atòmics. En un nivell microscòpic, la fractura és el resultat de la formació de micro-fractures, de la separació entre l'argila i les inclusions, o del trencament de les inclusions en uns plans de ruptura. En un nivell macroscòpic, la fractura es produeix en una direcció perpendicular a l'eix de la tensió.

D'aquesta manera, el comportament mecànic d'una ceràmica està estretament relacionat amb les característiques de la seva microestructura. Aquestes depenen de l'estructura atòmica de la matriu ceràmica, la interconnexió i cohesió dels diferents constituents, de les diverses fases cristal·lines presents i del grau de vitrificació assolit durant la cocción. Igualment, la microestructura ve caracteritzada per la presència de partícules i porositat de mida i forma diversa i de la quantitat i tipus de defectes i imperfeccions, resultants de la pròpia història de l'individu (la tensió mecànica, tèrmica i la corrosió als que ha estat sotmès l'individu degut als processos de fabricació, ús i deposició). Depenent, doncs, de les característiques de la microestructura, les propietats mecàniques finals de la ceràmica poden dividir-se en tres grups (Bronitsky, 1986: 221):

- Propietats elàstiques: Regió en la qual l'eliminació de la tensió assegura la desaparició de la deformació que ell produeix.
- Propietats plàstiques: Regió en la qual l'eliminació de la tensió deixa una deformació permanent.
- Propietats de fractura: Regió en la qual l'aplicació de la tensió és massa forta per a que l'espècimen pugui suportar-lo i es produeix el trencament.

En exercir tensió sobre un sòlid, com la ceràmica, es pot produir una compressió o una tracció, i ambdues comporten deformació o trencament. La tensió per compressió implica que els àtoms que formen el material són forçats a ajuntar-se en una direcció central particular. En canvi, la tensió mitjançant tracció implica extensió o la separació dels àtoms en diverses direccions (Bronitsky, 1986: 224; Rice, 1987: 61). Tanmateix, a partir de les característiques de la matriu ceràmica, del tipus de tensió aplicada i de les dimensions de la peça, en exercir una força, el material pot fracturar-se de tres maneres. Quan la fractura és de forma inestable (Figura 4.15 a), el trencament complet es produeix al punt de màxima energia resistida i la força exercida cau dràsticament a 0. Si la fractura es produeix de forma semi-estable (Figura 4.15 b) la força cau en el punt de la fractura inicial, però l'esquerda és aturada ràpidament en xocar amb una inclusió o imperfecció, que absorbiran part de l'energia cinètica i la força requerida per continuar el desplaçament de l'esquerda disminuirà gradualment, fins el trencament final. En el cas d'una fractura estable (Figura 4.15 c), la fractura es produeix al punt de màxima força però la propagació de l'esquerda és estable, per l'acció d'esmoreïment que provoquen les inclusions i/o la porositat, i la màxima força disminuirà progressivament fins el trencament final. L'energia elàstica emmagatzemada en el moment de la fractura ve donada per l'àrea creada sota la part elàstica de la corba força-desplaçament.

L'energia dissipada durant la propagació de la fractura ve representada en la part no elàstica de la corba. Aquests tipus de fractures depenen de les característiques microestructurals de la matriu ceràmica, ja que l'energia i la força de fractura intrínseca estan relacionades amb els lligams d'interconnexió de les interfases de les partícules no plàstiques amb la matriu ceràmica. Amb l'increment de temperatura, els lligams són més forts, perquè la fase vítria és més extensa i origina la fusió dels constituents de la matriu. En ceràmiques fines poc calcàries, cuites a alta temperatura, la fase vítria és més extensa i la tensió requerida per fracturar el material és més gran. Tanmateix, un cop iniciada la fractura, el material es trencarà de forma inestable. En canvi, en ceràmiques calcàries, grolleres, cuites a baixa temperatura, l'estructura laminar dels minerals argilosos, poc fusionada, no presenta una forta interconnexió amb les partícules no plàstiques i la força requerida per originar la fractura no és gaire elevada. Tanmateix, la dissipació de l'energia de fractura és elevada i la propagació de la fractura esdevé de forma semi-estable o estable.

L'ús d'aquests tres tipus de forces mecàniques en els estudis de resistència i durabilitat requereix partir de tres assumpcions bàsiques. D'una banda, la força ha de ser transferida de manera uniforme, des de la font que origina la força fins el material que ha d'absorbir-la. D'altra banda, aquest material resistirà la força d'una manera simple i uniforme. A més, hem de partir de la idea que les ceràmiques fetes amb el mateix material han de comportar-se sempre de la mateixa manera. Tanmateix, les dues

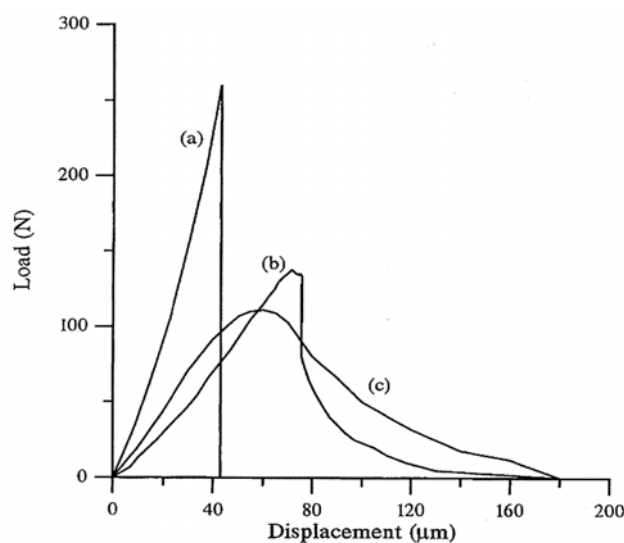


Figura 4.15. Gràfic força-desplaçament mostrant les corbes típiques del trencament inestable (a), semi-estable (b) i estable (c) resultants de l'aplicació d'una força (Tite *et al.*, 2001: 305)

darreres assumpcions no són massa vàlides en el nostre cas d'estudi, ja que la microestructura del material amforal arqueològic no és totalment homogènia ni isotròpica. Les propietats de cada tipus amforal dependran, com ja hem comentat, del nombre, forma, dimensions i distribució de les porositat i partícules no plàstiques, així com de les fases cristal·lines presents i el grau de vitrificació adquirit durant la cocció (Steponaitis, 1984; Bronitsky, 1986: 224; Kilikoglou *et al.*, 1995; Kilikoglou *et al.*, 1998; Tite *et al.*, 2001).

Els primers estudis, d'ordre arqueològic i etnogràfic, es centren en l'anàlisi tecno-funcional mitjançant la reproducció experimental de mostres que han estat testades seguint diversos procediments per tal d'arribar a determinar com la matèria primera utilitzada afecta les propietats mecàniques finals de les ceràmiques. Tots aquests estudis segueixen el treball pioner de Shepard (1965), que introdueix la necessitat d'estudiar el comportament mecànic de les ceràmiques arqueològiques. Igualment, representen la voluntat de continuar explicant els canvis tecnològics en termes de les característiques tecno-funcionals, com havia apuntat Braun (1983) als anys 1980. En la majoria de casos s'analitzen els efectes del tipus, mida, forma, freqüència, distribució i alineació del desgreixador i les condicions de la cocció en les propietats mecàniques de diferents tipus ceràmics (Bronitsky i Hamer, 1986; Mabry *et al.*, 1988; Feathers, 1989, 2003; Bronitsky, 1989b; Skibo *et al.*, 1989; Kilikoglou *et al.*, 1995; Kilikoglou *et al.*, 1998; Vekinis i Kilikoglou, 1998; Tite *et al.*, 2001). Com ja hem comentat al Capítol 3.3.1, l'afegiment de desgreixador a la pasta ceràmica facilita el seu treball, oferint mal·leabilitat a l'argila massa plàstica i permet un assecat ràpid i uniforme. Un desgreixador adequat tendeix a reduir la contracció durant l'assecat i cocció, impedit l'aparició d'esquerdes i microfractures. A més, les inclusions actuen com a barreres durant la propagació d'una esquerda, ja que aquesta necessita més energia per envoltar una inclusió que per traspasar els minerals d'argila que componen la matriu, i perd més energia de propagació.

Tot i que no a tots els treballs s'analitzen les mateixes propietats ni s'utilitzen les mateixes tècniques, ja s'incideix en la importància de l'estudi de la porositat, la duresa, la tenacitat, la resistència mecànica a la fractura, l'elasticitat, la resistència a les sol·licitacions mecàniques i tèrmiques, per a entendre les característiques tecno-funcionals de diferents tipus ceràmics. En aquest sentit, Skibo i altres s'han interessat en com influencien els desgreixadors orgànics en les propietats mecàniques i tèrmiques de les ceràmiques, així com en els aspectes d'adaptabilitat (Skibo *et al.*, 1989). Altres

estudis s'interessen en les propietats mecàniques de ceràmiques prehistòriques de l'àrea de Missouri (Steponaitis, 1984; Bronitsky i Hamer, 1986; Bronitsky, 1989b; Feathers, 1989, 2003; Matson, 1989; Hoard *et al.*, 1995) en les que es documenta l'afegiment de petxines calcinades com a desgreixadors. Així, mitjançant diferents tests de simulació, Steponaitis (1984) avalua les propietats mecàniques de vasos i ceràmiques de cuina fabricats amb petxines calcinades, per tal d'interpretar com la diversitat de factors tecnològics (tipus, mida, forma i distribució de la porositat i del desgreixador) està relacionada amb les funcions dels diferents vasos, i no tant amb factors culturals. D'altres intenten comprovar com aquest desgreixador influeix en les transformacions dels materials ceràmics i els efectes d'aquesta transformació en la resistència mecànica a la fractura i a l'impacte al xoc tèrmic (Bronitsky, 1986; Bronitsky i Hamer, 1986; Feathers, 1989, 2003). Tots arriben a la conclusió que l'ús de les petxines com a desgreixador produeix ceràmiques més resistents i tenaces que el desgreixador de quars. A la mateixa conclusió arriben Hoard i d'altres, que incideixen en els beneficis que comporta l'ús de calcita com a desgreixador, en comparació amb la chamota o la sorra (Hoard *et al.*, 1995). D'altres han centrat la seva atenció en les implicacions de la temperatura de cocció de les ceràmiques en la seva resistència a l'impacte mecànic, que sembla incrementar progressivament amb l'augment de temperatura (Mabry *et al.*, 1988). Finalment, altres equips s'han interessat en la influència que l'ús de diferents materials, de processos de modelatge diferents i d'unes condicions d'assecat i de cocció determinades, i com aquestes tècniques poden afectar a les propietats mecàniques de les ceràmiques (Carretero *et al.*, 2002).

En els darrers anys, el laboratori d'arqueometria de l'*Institute of Materials Science, NCSR Demokritos*, a Atenes, ha aportat valuoses dades sobre les propietats físiques, mecàniques i elàstiques de les ceràmiques, a partir de reproduccions ceràmiques específiques o de ceràmiques arqueològiques de l'edat del Bronze procedents de la Mediterrània oriental (Kilikoglou *et al.*, 1995, 1998; Vekinis i Kilikoglou, 1998; Tite *et al.*, 2001). L'objectiu ha estat avaluar com els processos tecnològics de fabricació, la selecció de matèries primeres (tipus d'argila i desgreixador) i les condicions de la cocció, influeixen en el comportament mecànic requerit per a la determinada funcionalitat de les ceràmiques arqueològiques. Ja que el desgreixador de quars és característic de nombrosos tipus ceràmics arqueològics de l'àrea Mediterrània, aquest laboratori ha centrat el seu interès en l'efecte mecànic de la mida i el volum del desgreixador de quars en les pastes ceràmiques calcàries, cuites a baixa (Kilikoglou *et*

al., 1995) i alta temperatura (Kilikoglou *et al.*, 1998). Els resultats mostren com els materials que es trenquen de forma inestable presenten més resistència que els que trenquen de forma estable. Els primers acostumen a estar cuits a elevada temperatura i presenten un volum de fracció de quars inferior al 20%. A més, observen com amb l'augment del volum de fracció i de la mida de les inclusions de quars, disminueix el mòdul d'elasticitat i la resistència mecànica a la fractura. Les ceràmiques amb un volum de fracció superior al 20%, per a totes les mides dels grans de quars, cuites a baixa temperatura, acostumen a trencar-se de manera estable. Això es deu a que les inclusions de quars estan poc adherides a la matriu ceràmica, com a conseqüència de l'expansió que pateix aquest mineral entorn els 600°C i que comporta tensions i l'aparició de possibles esquerdes. Aquest mateix procés es produeix durant el refredament, produït per la contracció que pateix la matriu vitrificada. Tanmateix, demostren com, amb l'augment del volum de fracció, es millora la propagació estable de la fractura i s'incrementa l'energia dissipada un cop iniciada la fractura ja que les inclusions de quars ajuden a retenir la fractura, un cop iniciada, i a desviar-la, oferint una alta tenacitat. Finalment, demostren com la mida de les inclusions de quars no és un factor que influencii gaire el comportament mecànic de les ceràmiques, tot i que sí ho és el volum de fracció, ja que demostren que al voltant del 20% d'inclusions s'obté més resistència i tenacitat (Kilikoglou *et al.*, 1995).

El volum de fracció de quars dóna, doncs, una relació inversa entre resistència i tenacitat. Per obtenir una alta resistència, es requereixen petites concentracions de desgreixador i coccions d'elevada temperatura, mentre que una ceràmica és tenaç quan presenta grans proporcions de desgreixador i està cuita a baixa temperatura (Tite *et al.*, 2001: 301). Aquesta relació inversa ha estat interpretada amb les possibles diferents funcionalitats que poden haver tingut els diferents materials arqueològics, a partir del seu comportament mecànic (Kilikoglou *et al.*, 1998; Vekinis i Kilikoglou, 1998: 289; Tite *et al.*, 2001). Els resultats obtinguts en aquest laboratori permeten evidenciar que els càlculs de la resistència i la tenacitat en materials ceràmics arqueològics són molt sensitius al contingut, natura i distribució de fissures i esquerdes en la matriu ceràmica. S'ha d'evitar treballar amb mostres que presenten una concentració d'esquerdes superior a la representativa de l'individu ceràmic. Donada la gran quantitat d'inclusions de quars en la matriu ceràmica de les àmfores en estudi i la gran varietat en la seva freqüència, dimensions i distribució en les diferents produccions, els estudis realitzats al laboratori de *Demokritos*, ens ofereixen una primera predicció del comportament

mecànic de les nostres àmfors, en les que la presència d'inclusions de quars és macroscòpicament evident.

Recentment, un estudi sobre ceràmica moderna fabricada a Burkina Faso pretén analitzar el comportament mecànic i microestructural de ceràmiques fabricades amb argiles caoliníiques i que contenen diferents proporcions de calcita com a desgreixador, cuites a 1100°C. L'anàlisi de la resistència a la flexió i de la tenacitat a la fractura mitjançant flexió en tres punts i l'anàlisi morfològica de la fractura els porten a considerar que mentre que la calcita redueix la contracció durant la cocció, la formació de fases cristal·lines intermèdies, generades amb proporcions de calcita per sobre del 5%, provoca l'increment de la porositat multimodal, reduint les propietats mecàniques de les ceràmiques (Traoré *et al.*, 2007).

Tanmateix, són molt pocs els estudis sobre les propietats mecàniques dels materials realitzats directament sobre materials arqueològics. Només Vekinis i Kilikoglou (1998) han experimentat amb mostres d'àmfors púniques procedents de Corint, juntament amb mostres experimentals, per tal de calcular la resistència a l'abradió mitjançant el càlcul de la tensió per contacte. Exceptuant aquest treball, la resta d'estudis han utilitzat rèpliques experimentals que intenten reproduir les pastes arqueològiques en estudi. El fet que els tests sobre el comportament mecànic s'hagin realitzat sobre rèpliques és, d'una banda, per la necessitat de testar un gran nombre de provetes de cada mostra per tal d'obtenir resultats estadístics vàlids i precisos. D'altra banda, els tests requereixen mostres de mides específiques i forma plana, amb les parets paral·leles, difícil d'obtenir donada la curvatura característica dels vasos ceràmics. Alguns autors eviten treballar directament sobre material ceràmic arqueològic perquè creuen que el comportament mecànic original del material pot haver-se degradat durant el seu ús i enterrament i aquests mecanismes poden falsejar les interpretacions actuals. Per aquest motiu, alguns autors consideren que les mesures obtingudes directament sobre materials arqueològics són residuals (Steponaitis, 1984; Mabry *et al.*, 1988).

En el nostre estudi, les propietats mecàniques han estat avaluades directament sobre el material arqueològic. Per als tests, s'han escollit una sèrie d'individus, corresponents als tres tipus amforals, Dressel 1, Tarraconense i Pascual 1, de cada centre productor i receptor analitzat. En el cas dels centres productors, les àmfors testades corresponen als diferents grups de referència (GR) o unitats de referència composicional de pasta (URCP) identificats, per tal de determinar el comportament mecànic de cada tecnologia de producció. En el cas dels centres receptors, els individus

testats responen a diferents processos tecnològics de fabricació i l'estudi del comportament mecànic de cada tipus ens ha de permetre valorar com les característiques tecnològiques s'adeqüen a la funcionalitat dels diferents tipus.

4.5.2. Les propietats mecàniques

4.5.2.1. La duresa

La duresa (H) és la propietat física més relacionada, de forma general, amb la resistència i la durabilitat de les ceràmiques. Des del punt de vista físic, la duresa és una mesura de la resistència del material a la deformació inelàstica local i les unitats de mesura s'expressen en unitats de pressió (Pascals, Pa). En aquest sentit, es considera que un material és dur quan, en aplicar-li una força determinada, aquesta deixa una mínima impressió (Bronitsky, 1986: 221; Ashby, 2003: 25). Existeixen diversos mètodes per mesurar la duresa. Un dels més utilitzats es l'assaig Vickers, que es basa en l'aplicació d'un indentador piramidal, generalment de diamant, sobre una superfície polida del material ceràmic. La duresa s'obté dividint la força exercida per l'àrea de superfície deformada per la indentació. Tanmateix, l'heterogeneïtat de la composició de les àmfores en estudi, afecta la visualització de la impressió, reproduint resultats poc fiables. Per aquest motiu, s'ha descartat l'ús d'aquesta tècnica en l'anàlisi del comportament mecànic de les àmfores.

4.5.2.2. El Mòdul d'Elasticitat. El Mòdul de Young

Existeixen diferents mòduls d'elasticitat, com el mòdul de Young (E), que mesura la tensió i la compressió que pot suportar un material i el mòdul de càrrega repartida (G), que mesura la pressió repartida. Les unitats dels diferents mòduls elàstics venen expressades en unitats de pressió (Pa). En el nostre estudi, només el mòdul de Young ha estat calculat. Aquest calcula la "rigidesa" d'un material, és a dir, és una constant entre la tensió elàstica i la deformació elàstica i pot ser mesurat calculant la quantitat de tensió (σ) requerida per produir una unitat de deformació elàstica (ϵ) determinada (Steponaitis, 1984: 100; Bronitsky, 1986):

$$E = \sigma / \varepsilon$$

En exercir una força sobre una ceràmica, en el gràfic de tensió-deformació resultant, el mòdul elàstic és definit com el pendent de la part elàstica (sense deformació permanent) (Figura 4.16), que indica una resistència a la tensió menor que la resistència a la compressió. Per això, es considera que les ceràmiques són més resistents a la compressió que a la tensió (Shackelford, 1996: 319). En aplicar una tensió sobre un material, primerament aquest es deformarà, fins que la càrrega de la tensió sobrepassi el seu valor crític. En aquest punt, el material pot patir una deformació permanent (deformació plàstica) o pot arribar a trencar-se completament, i la fractura serà inestable, semi-estable o estable. El mòdul de Young és, doncs, una propietat del material sensitiva a la presència de porositats, fractures i altres imperfeccions i depèn en gran mesura de la composició química i de l'estructura cristal·lina dels materials. Ja que existeixen factors que contribueixen a la tensió no elàstica, una manera de calcular el mòdul de Young pot ser mitjançant la propagació d'ones sonores sobre el material, com es fa per calcular la seva densitat (Ashby, 2003: 22). El valor d' E depèn de l'estructura cristal·lina a nivell atòmic del material en ser sotmès a una tensió, que tendirà a separar les unions atòmiques.

El càlcul del mòdul de Young realitzat per Kilikoglou i altres (1995, 1998) sobre ceràmiques calcàries amb desgreixador de quars cuites a alta temperatura, mostra com aquest disminueix amb l'increment del volum de fracció de quars, tot i que el quars presenta un mòdul d'elasticitat superior al de l'argila cuita. Igualment, els autors van

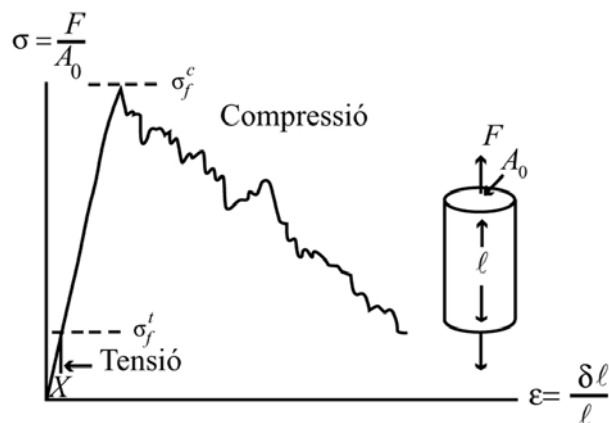


Figura 4.16. Gràfic resultant en aplicar una força de tensió i/o compressió sobre una ceràmica, on σ és el total de força aplicada, σ_f^t és la resistència a la tensió, σ_f^c és la resistència a la compressió i ε és la càrrega axial

observar com el mòdul d'elasticitat no depèn, en gran mesura, de la mida de les inclusions de quars. Tanmateix, s'ha de tenir en compte que el comportament elàstic d'una ceràmica es pot veure afectat per la presència de defectes en la matriu (esquerdes, porositats) formades durant el procés de fabricació, ús i deposició.

4.5.2.3. La Resistència Mecànica a la fractura (*Transverse Rupture Strength, TRS*)

La resistència mecànica a la fractura (σ_f) és la màxima tensió que un material aguanta fins a trencar-se i es calcula mesurant la quantitat d'energia requerida per a iniciar la fractura. Les unitats resultants s'expressen en unitats de pressió (Pa) (Ashby, 2003: 25). D'aquesta manera, en exercir una força sobre una ceràmica, la màxima tensió assolida en el moment del trencament correspondrà a la seva resistència a la fractura. La resistència d'una ceràmica a la fractura no és una propietat intrínseca del material ceràmic ja que depèn de diversos factors, com el tipus de força, de les propietats de la microestructura ceràmica i de l'estat de vitrificació aconseguit durant la cocció, així com dels defectes i imperfeccions presents a la matriu, que actuaran com a concentradors de tensió. Per això, el tipus, la mida i la distribució de les inclusions, així com la temperatura de cocció utilitzada, són factors claus que influencien en la resistència mecànica (Steponaitis, 1984; Bronitsky, 1986; Feathers, 1989; Tite *et al.*, 2001: 303). L'avaluació d'aquesta propietat en les àmfores ibèriques i romanes ha estat realitzada mesurant la resistència mecànica a la flexió (σ_{max}), que defineix la màxima tensió en el moment de la fractura (Ashby, 2003; Kilikoglou *et al.*, 1995):

$$\sigma_{max} = \frac{3P_f S_1}{2bd^2} \quad (1).$$

4.5.2.4. La Tenacitat al desenvolupament de la fractura (*toughness*)

L'habilitat del material per a resistir la propagació de la fractura és una funció de la seva tenacitat de fractura, K_{Ic} , és a dir, l'habilitat per dissipar energia mecànica

(Bronitsky, 1986; Feathers, 1989; Kilikoglou *et al.*, 1995, 1998; Tite *et al.*, 2001). S'expressa en MPa m^{1/2} i es determina segons

$$K_{Ic} = \frac{3P_f(S_1 - S_2)}{2bd^2} \sqrt{\pi t} F(\alpha) \quad (2)$$

on P_f és la màxima càrrega aplicada, $F(\alpha)$ és una funció resultant de la geometria de la proveta i igual a $1.122 - 1.121\alpha + 3.74\alpha^2 + 3.873\alpha^3 - 19.05\alpha^4 + 22.55\alpha^5$, t és la profunditat de l'entalla inicial, α és igual a t/d i d és el gruix de la mostra (en mm).

En el cas que la propagació de la fractura sigui inestable, la tensió requerida per produir el trencament és igual a l'energia intrínseca dissipada durant la fractura (G_f), que estarà unívocament relacionada amb la tenacitat del material (Kilikoglou *et al.*, 1998). En el cas de ceràmiques que presenten una fractura semi-estable o estable hi haurà una energia de fractura estable representada la part final de la corba de la gràfica de tensió-deformació d'un assaig de fractura.

4.5.2.5. La permeabilitat

La permeabilitat és la facilitat amb que un cos ceràmic permet la circulació de líquids i gasos en el seu interior i la seva sortida depèn de la porositat i la densitat de la matriu ceràmica. La porositat correspon a una fase dins la microestructura i es refereix al volum d'espais oberts (porositat) presents entre les partícules sòlides d'un material. Aquesta ha de ser descrita tenint en compte la quantitat, mida, forma i distribució de la fase porosa.

La porositat pot ser oberta o tancada. La porositat oberta fa referència als pors que apareixen interconnectats, sense interrupció, entre les dues superfícies del vas ceràmic, mentre que la porositat tancada són els pors que s'inicien a l'interior de la matriu ceràmica i no tenen connexió amb la superfície, fent que el material sigui porós però impermeable. Per aquest motiu, hem de diferenciar entre la porositat vertadera que es refereix a la porositat oberta i tancada, i la porositat aparent que només té en compte els pors visibles a la superfície (Bronitsky, 1986: 225). Diversos factors poden influenciar la creació d'una o altra porositat, com el tipus d'argila, la seva natura (orgànica o inorgànica) i la seva preparació, la mida, quantitat i distribució dels minerals

d'argila i del desgreixador, les tècniques de modelatge, les condicions de l'assecat i de la cocció, etc.

L'evidència analítica mostra que, en ceràmiques calcàries, la porositat augmenta quan incrementa el nombre, volum i mida de desgreixador (Kilikoglou *et al.*, 1998: 268) i amb l'augment de temperatura. Així, la permeabilitat disminueix amb l'increment de temperatura, mentre que s'incrementen la densitat aparent i el pes, degut als processos de sinterització i als canvis mineralògics que formen fases de cocció més denses.

Els estudis que relacionen el grau de porositat amb les propietats mecàniques d'un material conclouen que els materials que contenen moltes esquerdes i fissures per unitat de volum, com la porositat o les partícules aplàstiques irregulars, mostren més resistència a la propagació de la fractura (tenacitat) que a l'inici de la fractura (resistència mecànica), ja que concentren la tensió, que serà distribuïda, de forma més uniforme, entre la porositat i les imperfeccions. Tanmateix, aquestes actuaran també com a nuclis de fractura quan la concentració de la tensió sigui superior a l'energia de tensió elàstica. Una manera de minimitzar la fractura inicial és utilitzant argiles fines i homogènies cuites a alta temperatura, ja que les connexions atòmiques seran més fortes i el material mostrarà més resistència a la fractura (Bronitsky, 1986: 227; Bronitsky i Hamer, 1986: 94; Feathers, 1989). Tanmateix, la natura heterogènia dels materials arqueològics i les possibles alteracions patides durant el seu ús i deposició, fan que sigui difícil d'establir el grau i tipus de porositat dels materials i de correlacionar aquesta amb altres propietats físiques i mecàniques. Les tècniques més utilitzades per mesurar la porositat són la immersió en aigua o mercuri, l'ús del Microscopi Electrònic de Rastreig (MER) o de l'anàlisi mitjançant un microscopi òptic polaritzant, que permet una visualització exacta de l'estructura dels por i definir la seva freqüència, mida, forma, orientació i distribució, característiques molt útils per tal d'interpretar les tècniques de manufactura, (Heimann, 1977; Bronitsky, 1986: 226).

4.5.2.6. L'Anàlisi d'Elements Finitis

Els mesuraments de les propietats mecàniques del material ceràmic arqueològic no té perquè correspondre totalment amb la resistència i tenacitat de l'objecte manufacturat. La forma, el gruix de les parets, els mètodes de manufactura, etc., poden

influenciar el comportament mecànic del producte ceràmic manufacturat (Tite *et al.*, 2001: 304). En aquest sentit, Kilikoglou i Vekinis (2002) han aplicat una Anàlisi per Elements Finitis, AEF per tal d'avaluar el comportament mecànic mitjançant les característiques geomètriques dels vasos ceràmics i l'adaptabilitat d'aquests a les funcions per a les quals han estat dissenyats. Aquesta idea, no obstant, ja havia estat incorporada per Steponaitis (1984: 115) i Bronitsky (1989a), que apuntaren sobre la importància de la mida i forma dels vasos ceràmics en relació a la concentració i distribució de tensió durant el procés de fabricació, ús i rebuig.

En la ciència dels materials, el disseny es defineix com el procés de traduir una idea o una necessitat del mercat en una detallada informació a partir de la qual un producte pot ser manufacturat (Ashby, 2003). Cada pas requereix decisions sobre els materials a partir dels quals el producte serà fabricat, així com sobre els processos de manufactura. Normalment, l'elecció del material ve dictada pel disseny. Però de vegades, el nou producte o l'evolució d'un producte preexistent és possible gràcies a noves matèries primeres o a nous processos tecnològics utilitzats en el procés de manufactura. A més, l'elecció d'un material o procés tecnològic determinat depèn, en molts casos, de la seva disponibilitat en el medi natural. L'elecció d'un material no és independent de l'elecció d'un procés mitjançant el qual el material serà processat.

La selecció d'un material i el procés tecnològic del processament van units i depenen de l'elecció de la forma externa i interna, ja que l'elecció del tipus de material, la tècnica de processat, la forma i la funció interactuen en els processos de selecció (Figura 4.16) (Ashby, 2003: 13). Els atributs del material responen a les propietats físiques, mecàniques, tèrmiques, elèctriques, ambientals, així com econòmiques. La funció implica la transmissió de forces o de calor, la pressió constant, l'emmagatzematge d'energia. La forma ve determinada pel tipus de força exercida. El càlcul del factor de forma (Φ) correspon a un nombre de dimensions que determinen l'eficàcia d'una forma, a pesar de l'escala, a un mode de força determinat. Finalment, els atributs que caracteritzen el procés de manufactura tenen a veure amb el material, la mida i forma de la peça ceràmica, el grau de manufactura i el cost capital.

La funció pot venir representada per diferents factors, com la resistència a un impacte, la contenció a una pressió, la transmissió de calor, etc., però tots aquests factors estan subjectes a unes limitacions, com la determinació de les dimensions del vas per satisfer una funció, uns objectius i uns propòsits determinats. Aquests defineixen els límits de les condicions del procés de selecció del material i de la forma.

L'anàlisi d'elements finits és un model quantitatiu desenvolupat que es pot aplicar per tal de predir el trencament dels vasos ceràmics, sota les condicions d'un tipus de força determinat, utilitzant, com a variables principals, la forma i la mida del vas. L'anàlisi de tots aquests paràmetres ens ha de permetre determinar la tensió desenvolupada en l'àmfora sota unes condicions de carrega mecànica, per tal d'avaluar la resposta del cos ceràmic a aquesta força i l'adaptabilitat i eficàcia d'un vas a les seves funcions d'ús (Kilikoglou i Vekinis, 2002). L'AEF utilitza una anàlisi numèrica mitjançant mètodes informàtics, en el que el cos ceràmic del vas es divideix en un gran nombre d'elements geomètrics virtuals per tal d'analitzar la tensió d'un cos ceràmic durant l'aplicació d'una força. La tensió experimentada per cada part del vas es calcula mitjançant l'aplicació de diversos modes de força estàtica (p. ex. elevar una àmfora per les nanses, per la base del coll, recolzada sobre una superfície plana, o mitjançant un suport), o dinàmica (àmfora apilada en contacte amb altres contenidors, etc.). Per a cada mode, és possible identificar el punt en el que es produeix la màxima tensió i en el que el vas es trenca.

Les variables que es tenen en compte en l'AEF d'un vas ceràmic particular són el mòdul d'elasticitat, el coeficient de Poisson, la forma del vas i el tipus de força (gravitacional, força en un punt singular, tipus i zona de suport, etc). L'AEF calcula la tensió per compressió ocasionada en la superfície d'un cos i, utilitzant la teoria elàstica, s'obté la deformació corresponent a un rang de forces possibles i a un mòdul d'elasticitat determinat. La tensió obtinguda mitjançant l'AEF es compara amb l'obtinguda mitjançant altres tècniques de càlcul de les propietats mecàniques del material ceràmic, per tal de determinar la força necessària per a produir el trencament del vas. Si la tensió resultant de l'AEF és superior a l'obtinguda de les característiques intrínseques del material, comportarà el trencament del vas en el punt de tensió. Els resultats obtinguts sobre diferents materials i dissenys ceràmics reproduïxen un diagrama que determina el trencament.

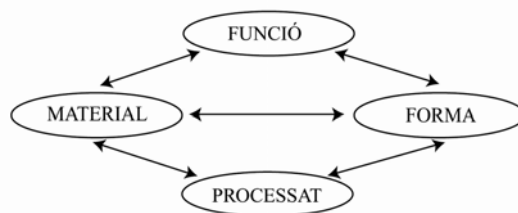


Figura 4.16. Interacció de la funció, material, processat i forma en la selecció del disseny d'una ceràmica

Això ens demostra l'estudi realitzat per Kilikoglou i Vekinis (2002) sobre contenidors ceràmics de 60 cm d'alçada i amb parets de 4-6 mm d'amplada, fabricats amb ceràmica calcària i desgreixador de quars, cuites entre 1000-1080°C i omplerts amb aigua. Així, en el cas que la ceràmica estigui col·locada sobre el terra, la força que pateix el cos és la suma del pes del contingut i del cos de l'àmfora. En aquesta situació, el màxim de tensió apareix al voltant de la base i correspon només al 2% de la tensió de fractura, evidenciant que el vas, tot i amb unes parets fines, pot ser utilitzat per emmagatzemar l'aigua ja que és capaç de retenir-la sense que es produeixi el trencament. En elevar el contenidor ple per la base del coll, el màxim de tensió que es localitza a la base del coll s'aproxima al 8% de la tensió de fractura, que és petita degut a que la tensió s'expandeix al voltant de la perifèria del coll, sense provocar el trencament. En disposar el vas ceràmic dins un suport, la màxima tensió a la fractura resultant és d'un 13%, que indica que aquest tipus de suport està ben adaptat a les característiques físiques i mecàniques del contenidor. En canvi, en el cas d'elevar la ceràmica mitjançant dues nanses simultàniament, la tensió, tot i que localitzada en el punt de connexió de les nanses amb el cos, s'expandeix al voltant del cos i les nanses, assolint el 65% de la tensió a la fractura del material. Donat aquest valor elevat, els autors pensen que en el cas d'utilitzar les dues nanses durant l'ús, aquestes han degut patir una certa deformació. En canvi, en el cas d'utilitzar només una nansa per elevar el vas ceràmic, l'energia de fractura excediria la del material en aquest punt i el vas tendria a trencar-se. Igualment, si els contenidors són apilats, el contacte comportaria la generació de tensions a les seves parets i la resistència a l'impacte i fractura dependria, en gran mesura, del tipus i grau de força aplicada

Així, és possible conèixer el grau d'eficàcia i d'adaptabilitat de la forma d'una àmfora per a cada model de força aplicada, relacionada amb els diversos usos que aquesta ha pogut tenir. Tanmateix, com ja hem comentat, la ceràmica és un material fràgil i la seva resistència a un impacte està molt relacionada amb les característiques de la microestructura, que tenen a veure amb les característiques de les inclusions no plàstiques, la porositat, els defectes o imperfeccions a l'interior de la matriu ceràmica, les fases cristal·lines desenvolupades durant la cocció i l'estat de vitrificació assolit. Tots aquests factors influencien la resposta del material a la tensió patida.

En el cas de l'existència de porositat i defectes propers a l'àrea de tensió, per exemple a la part inferior de les nanses quan el contenidor és elevat, aquestes reduirien

el límit de fractura i el trencament es produiria amb l'impacte de forces menors, degut a la major concentració de tensions.

Tests similars enfocats en l'estudi de materials amforals de diferents procedències, cronologies i tipus, han estat realitzats per diversos investigadors croates. L'objectiu ha estat avaluar la capacitat relativa de cada tipus a resistir tensions durant el seu maneig, particularment quan l'àmfora és elevada de forma vertical per les nanses. Així, mitjançant el càlcul de la resistència a la flexió, el mòdul d'elasticitat i l'anàlisi d'elements finits, els autors arriben a la conclusió que les àmfores que mostren una tensió més reduïda són les que presenten un pivot cònic o apuntat, com les etrusques i les Lamboglia 2, mentre que les menys resistents són les àmfores que presenten una base plana. En canvi, en una posició horitzontal, les àmfores que pateixen la mínima tensió són les ovals, com les Dressel 20. Finalment, conclouen que la millor posició per un àmfora amb pivot és clavada al terra de forma vertical, mentre que per a una àmfora de tipus globular, la millor posició és l'horitzontal (Senjanovic *et al.*, 2004). D'aquesta manera, l'anàlisi de les característiques geomètriques dels contenidors amforals, juntament amb l'anàlisi de les propietats físiques i mecàniques del material, han de permetre interpretar els canvis formals i tecnològics experimentats en la producció dels contenidors vinaris fabricats al nord-est peninsular, per tal d'entendre l'evolució de les seves característiques formals i tecno-funcionals (Kilikoglou i Vekinis, 2002).

D'aquesta manera, hem decidit presentar l'Anàlisi d'Elements Finitos perquè, tot i que no ha estat aplicat en aquest treball, és una nou camp d'investigació molt útil que, juntament amb l'anàlisi de les propietats físiques i mecàniques del material, pot aportar



Figura 4.18. Aparell Instron 8511 utilitzat per als test de resistència i tenacitat a la fractura (Laboratori de la UPC)

gran informació sobre els objectius dels canvis formals i tecnològics experimentats en la producció dels contenidors vinaris fabricats del nord-est peninsular (Kilikoglou i Vekinis, 2002).

4.5.3. Rutina analítica

Les propietats mecàniques avaluades en aquest treball són la resistència mecànica a la fractura i la tenacitat a la fractura. Ambdues propietats han estat mesurades en dos laboratoris diferents. D'una banda, l'estudi es va iniciar al laboratori d'arqueometria del *Institute of Materials Science, NCSR Demokritos*, a Atenes, dirigits per V. Killikoglou i G. Vekinis. Posteriorment, l'estudi es va ampliar i completar al Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat Politècnica de Catalunya, dirigits per E. Jiménez.

Els tests per calcular la resistència mecànica (TRS) han estat efectuats sobre mostres tallades en forma de maons rectangulars de costats paral·lels i polits, d'uns 10x10x60 mm (Figura 4.17). Les mostres han estat tallades amb una serra elèctrica en forma de disc. Les cares planes, llises i paral·leles s'han aconseguit polint les superfícies de forma manual, utilitzant un disc de polir d'1 cm, o mitjançant una polidora elèctrica Mecapol 2B, utilitzant làmines de 250 μm .

La resistència mecànica a la fractura ha estat testada sobre dos o tres maons del mateix individu ceràmic, per obtenir un resultat més precís donades les particularitats del material. Les mostres han estat col·locades, de forma estàtica, en dues variants d'un aparell Instron, el model 1195 monotoritzat i el model Instron 8511 (Figura 4.18). En ambdós casos s'ha exercit una pressió constant de 10N a una velocitat de 100 N/s., mitjançant tres barres metàl·liques en forma de cilindre, per minimitzar els possibles

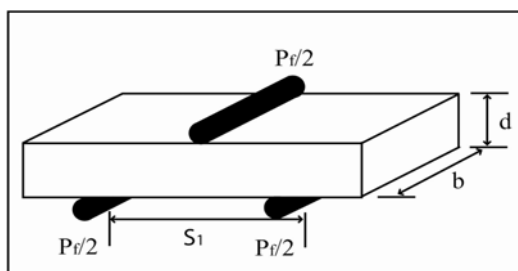


Figura 4.17. Representació d'una proveta ceràmica per al càlcul de la resistència mecànica (σ_f) testada mitjançant 3 punts de tensió (*three point bending*)

efectes de desalineació (*three point bending*). La distància de les barres inferiors ha estat de 30.6 mm. Les diferents lectures han estat avaluades de forma gràfica, per determinar el caràcter estable o inestable de la fractura. La resistència a la fractura (MPa) ha estat calculada a partir de la força total

obtinguda (N) i de les mesures de cada proveta, utilitzant la fórmula (1).

Les provetes ceràmiques obtingudes de les mostres ceràmiques per als tests de tenacitat han estat tallades seguint les mateixes directrius que en el cas dels tests de resistència mecànica a la fractura. Abans d'exercir la força, però, s'ha efectuat un tall (t) a la superfície central de la mostra, d'aproximadament 1 mm de profunditat, realitzat de forma transversal, amb un disc de diamant (Figura 4.19). El tall es realitza per tal de introduir un defecte inicial en la mostra a partir de la qual mesurar la resistència que ofereix la ceràmica a la propagació d'aquesta fractura. El tall augmenta la tensió, que dependrà de l'angle de les cares de les seves cares. K_{Ic} i G_{Ic} es mesuren exercint una força de pressió en 4 punts de la mostra, mitjançant quatre barres cilíndriques metàl·liques alienades (*single edge notched beam*) en una màquina d'assatjos mecànics Instron, models 1195 i 8511 (Figura 4.18). La separació dels dos punts de pressió inferiors ha estat de 30.6 mm en el cas de treballar amb l'aparell Instron 1195, i de 40.25 en el cas de treballar amb el model 8511. Els gràfics obtinguts de cada test han estat avaluats per determinar el caràcter estable o inestable de la fractura així com el component de tenacitat. Els valors de K_{Ic} ($\text{MPa m}^{1/2}$) dels individus testats han estat calculats mitjançant la fórmula (2).

Les fractures de les mostres testades mecànicament han estat observades emprant una lupa binocular Leica Ms-5, amb una font d'il·luminació de llum freda Olympus Europe Highlight 3100 equipada amb filtre de llum de dia i una màquina fotogràfica digital Olympus Camedia C-4040zoom. La lupa binocular està equipada amb un objectiu de 1X i 2X i oculars de 10X, amb un zoom continuat que permet fer observacions 6.3X, 10X, 16X, 25X i 40X. Les observacions s'han estandarditzat a 25X i 40X per a la matriu ceràmica. Sobre aquestes fractures fresques s'ha realitzat un

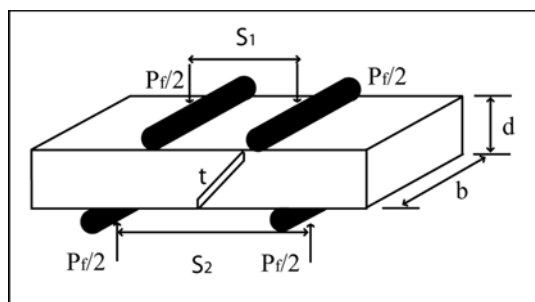


Figura 4.19. Característiques de la proveta utilitzada per als test de tenacitat, analitzada mitjançant una configuració de 4 punts de força

anàlisi topogràfic per tal de reconstruir la seqüència i les causes de la fractura. La superfície de la fractura ens ofereix informació sobre la distribució de les tensions en el moment de la fractura, la posició en la que aquesta s'ha iniciat, les causes de l'inici de la fractura i fins i tot de la tensió local causada per la fractura.