

La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.

El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castelló, 77. Madrid-6).

La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.

Los trabajos publicados en Serie Universitaria abarcan las siguientes especialidades:
Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas;
Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales;
Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía;
Física; Geología; Historia; Ingeniería;
Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina,
Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología.
A ellas corresponden los colores de la cubierta.

Edición no venal de 300 ejemplares que se reparte gratuitamente a investigadores, Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

Fundación Juan March



BIBLIOTECA FJM

FJM-Uni 129-Gra
Estudio de cerámicas de interés arqueológico por espectroscopía Mössbauer.
Gracia García, Mercedes.
1031777



Biblioteca FJM

Fundación Juan March (Madrid)

129 Estudio de cerámicas de interés arqueológico por espectroscopía / Mercedes Gracia García

SERIE UNIVERSITARIA



Fundación Juan March

Mercedes Gracia García

Estudio de cerámicas de interés
arqueológico por espectroscopía
Mössbauer.

FJM
Uni-
129
Gra
129

Fundación Juan March
Serie Universitaria

129



Mercedes Gracia García

Estudio de cerámicas de interés
arqueológico por espectroscopía
Mössbauer.



Fundación Juan March
Castelló, 77. Teléf. 225 44 55
Madrid - 6
Fundación Juan March (Madrid)

*Este trabajo fue realizado con una Beca de la
Convocatoria de España, 1977, individual
Departamento de QUIMICA
Centro de trabajo: Departamento de Raiosótopos del Instituto
de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C.
Madrid*

Depósito Legal: M - 25057 - 1980

I.S.B.N.: 84 - 7075 - 173 - 5

Impresión: Gráficas Ibérica, Tarragona, 34 - Madrid-7

Fundación Juan March (Madrid)

El presente estudio, que ha sido realizado durante los últimos tres años en el Instituto de Química Física "Rocasolano" del CSIC con la ayuda de una beca de la Fundación "Juan March", no hubiera podido llevarse a efecto sin el apoyo permanente del Prof. J.M. Gamboa, Jefe del Dpt^o de Radisótopos, y el asesoramiento y consejo del Dr. J.R. Gancedo, Director del trabajo. A ambos, así como a la Fundación March, deseo dejar explícita constancia de mi gratitud.

INDICE

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION	7
2. METODOS FISICO-QUIMICOS APLICADOS AL ESTUDIO DE LA CERAMICA	9
2.1. Análisis elemental	10
2.2. Análisis mineralógico	12
2.3. Datación de cerámicas	14
3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER: GENERALIDADES.....	15
4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER: APLICADA AL ESTUDIO DE LA CERAMICA	19
4.1. Origen o procedencia de la cerámica.....	20
4.2. Técnicas de cocción	20
4.3. Datación.....	22
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
5.1. Muestras de cerámica estudiadas	23
5.2. Espectroscopia Mössbauer	23
5.3. Análisis por espectrometría de absorción atómica	25
5.4. Análisis mineralógico	26
5.5. Tratamiento de datos	27
6. RESULTADOS Y DISCUSION	28
6.1. Cerámicas ática y suritálica.....	30
6.2. Cerámica ibérica	38
6.3. Conclusiones	56
7. BIBLIOGRAFIA	58

1. INTRODUCCION

El modelado y posterior endurecimiento por el fuego de la arcilla fue la primera industria practicada por el hombre, que la desarrolló y difundió por los más diversos lugares de la Tierra. Por otra parte, la resistencia de la cerámica al ataque de agentes externos y su condición de materia prima de los enseres de pueblos sedentarios hacen que las piezas o fragmentos de cerámica sean los hallazgos más numerosos e importantes en las excavaciones arqueológicas. Así, desde las primitivas cerámicas (de unos 7500 años), descubiertas en las aldeas neolíticas del Próximo y Medio Oriente, hasta nuestros días, los restos cerámicos reflejan la evolución tecnológica y artística de los pueblos y proporcionan una información muy valiosa para el estudio de las diversas culturas y de las mutuas influencias entre las diferentes civilizaciones.

Cada pueblo y cada cultura han conferido a la cerámica un sello propio, y la forma, color, acabado, decoración, etc. son distintos para la cerámica de cada lugar y de cada época. Por ello los arqueólogos e historiadores son capaces de datar y clasificar científicamente las cerámicas antiguas. No obstante, en algunos casos, resultan de gran utilidad las pruebas basadas en métodos físico-químicos de análisis y datación.

A este fin, durante los últimos veinte años se han aplicado técnicas espectroscópicas, junto con otros métodos analíticos y cronológicos, al estudio de los problemas arqueológicos. Los progresos en este área han creado un nuevo campo: la Arqueometría, que cuenta con una revista periódica propia —"Archaeometry"— y con la celebración de numerosos congresos internacionales sobre el tema. La importancia y necesidad de utilización de estas técnicas ha sido reconocida por los arqueólogos y su uso se ha extendido a los grandes museos que disponen de sus propios laboratorios analíticos para, sobre la base de sus investigaciones físico-químicas, emitir los correspondientes certificados de autenticidad de las piezas arqueológicas.

La idea de realizar un estudio de cerámicas arqueológicas españolas mediante la espectroscopía Mössbauer nació a la vista de los trabajos relativos al tema presentados en el Congreso Internacional de Espectroscopía Mössbauer de Setiembre de 1976. Los resultados obtenidos sobre cerámicas griegas, persas y del Amazonas, aunque prometedores, se encontraban aún en fase exploratoria. Esta circunstancia nos animó a emprender un estudio de cerámicas arqueológicas mediante la espectroscopía Mössbauer. El trabajo lo hemos llevado a cabo en dos etapas:

- 1) En la primera hemos estudiado un conjunto de muestras cerámicas, correctamente datadas y clasificadas por criterios arqueológicos convencionales, con objeto de, por un lado, confrontar los resultados obtenidos con datos arqueológicos bien establecidos y, por otro, correlacionar nuestros resultados con los descritos en la bibliografía.
- 2) En la segunda hemos sometido a estudio una serie de cerámicas ibéricas a fin de extraer de su análisis algún tipo de información que pudiese resultar útil en la resolución de ciertos problemas de índole arqueológica referidos a la cerámica.

Para llevar a cabo la primera fase de la investigación el Dr. R. Olmos, Conservador de Arqueología Griega del Museo Arqueológico Nacional, nos seleccionó diecinueve vasijas de cerámica suritálica y cinco de cerámica ática. Las vasijas áticas fueron encontradas en excavaciones españolas y las suritálicas, procedentes de Paestum, fueron, supuestamente, fabricadas en un mismo taller de alfarería durante la segunda mitad del siglo IV a. de J. C.

Para la segunda parte del trabajo elegimos, asesorados por el Dr. J. Remesal, Profesor Adjunto de Historia Antigua de la Universidad Complutense de Madrid, muestras de cerámica ibérica procedentes de un mismo estrato de la excavación sevillana de Lora del Río, clasificadas en tres grupos: cerámica "pintada", cerámica "gris" y cerámica "hecha a mano". Las cuestiones arqueológicas relativas a estos restos cerámicos

son: a) la procedencia de los diferentes tipos de cerámica; b) los aspectos relacionados con la tecnología de su fabricación; c) su procedencia, local o importada y d) la relación de esta circunstancia y la fabricación, con torno o a mano, de la cerámica.

Por otra parte y tratando de incrementar el número de datos disponible para los propósitos del estudio, hemos contrastado los resultados de la espectroscopía Mössbauer con los del análisis elemental y mineralógico de las cerámicas, que hemos llevado a efecto por espectrometría de absorción atómica y difracción de rayos X y microscopía petrográfica, respectivamente.

2. METODOS FISICO-QUIMICOS APLICADOS AL ESTUDIO DE LA CERAMICA

En la investigación de objetos arqueológicos se suelen utilizar métodos físico-químicos con los siguientes propósitos: 1) identificación de las materias primas; 2) establecimiento de su origen geográfico; 3) obtención de información acerca de la tecnología de su fabricación; 4) obtención de datos sobre la cronología de los mismos. A diferencia de los análisis convencionales, el criterio capital para la selección del método analítico es que sea esencialmente no destructivo.

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

Por otra parte, la espectroscopía Mössbauer, cuyo valor como técnica analítica de rocas y minerales de hierro ha sido demostrado en nume-

rosas publicaciones (8, 9, 42, 48, 49), se ha aplicado recientemente al estudio de la cerámica arqueológica (21). Como hemos señalado anteriormente, los resultados obtenidos se encuentran aún en fase exploratoria.

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

2.1. Análisis elemental

El uso de las técnicas de espectroscopía de emisión óptica, espectrometría de absorción atómica, fluorescencia de rayos X y activación neutrónica en la investigación de cerámicas arqueológicas se basa en el hecho de que el análisis elemental de la cerámica permite distinguir los diversos tipos de arcilla utilizados en su fabricación, dato que resulta muy valioso en Arqueología a la hora de establecer deducciones basadas en el origen de las cerámicas. La sensibilidad del procedimiento en la detección de elementos traza confiere a la técnica de activación neutrónica una clara superioridad sobre los métodos citados. Como la presencia de elementos traza en una arcilla no obedece a un proceso geológico común a todas ellas sino que surge accidentalmente, es altamente improbable la coincidencia cuantitativa de sus elementos traza con los de las arcillas de otras localizaciones.

Por ejemplo, en una dilatada serie de investigaciones CATLING y col. (15, 16, 17, 18, 19) obtuvieron la composición elemental por espectroscopía de emisión óptica de alrededor de quinientas muestras de cerámica fina de amplia difusión en las áreas mediterráneas oriental y central durante el último periodo de la Edad de Bronce griega. La clasificación de las muestras en trece tipos distintos aportó datos relativos al comercio de cerámica micénica en el Mediterráneo y una ayuda valiosa en el controvertido problema arqueológico de las "jarras de estribo tebanas" (18, 19, 44). El mismo método de análisis ha sido empleado en el estudio de cerámicas arqueológicas de Chipre, suritálicas, palestinas, etc. (32,

78, 47).

Por su parte, HUGUES y col. (50) y GRITTON y MAGALOUSIS (40) han realizado excelentes revisiones sobre la aplicación de las técnicas de absorción atómica a la Arqueología y BOWER y col. (13) analizaron ocho elementos en cerámicas griegas (Pella) por absorción atómica y encontraron que los resultados concernientes a Al, Ca, Fe y Mg clasifican las muestras con un buen índice de fiabilidad.

Los trabajos exploratorios de aplicación de la técnica de activación neutrónica en análisis de cerámicas fueron realizados en 1957 por SAYRE (80) sobre cerámicas arqueológicas procedentes de las costas mediterráneas y, aunque el instrumental disponible en aquella época para la espectrometría gamma era muy inferior al actual, los resultados fueron tan prometedores que, a partir de entonces, han sido numerosos los estudios realizados en este área que han ayudado a resolver problemas arqueológicos. Un ejemplo típico es la determinación del origen de objetos de alfarería de la antigua civilización Maya: SAYRE y col. (81) analizaron nueve elementos y, en base a los resultados obtenidos, establecieron un origen común para la cerámica tipo "naranja" encontrada en nueve ciudades mayas que se extienden desde las costas del Sur de Guatemala hasta el Yucatán, y desde la provincia mejicana de Tabasco hasta las Honduras Británicas, señalando así las rutas comerciales de los antiguos mayas.

Otro ejemplo curioso es el de la cerámica fabricada en Arezzo que gozó de justa fama durante los tiempos del Imperio Romano y que fue imitada en toda el área mediterránea. Los trabajos de EMELEUS y SIMPSON (26) permitieron distinguir la cerámica aretina de imitaciones, marcadas con "Arret", que pasarían, probablemente, en los mercados romanos como fabricadas en Arezzo.

Mediante la técnica de activación neutrónica y empleando detectores semiconductores, PERLMAN y col. (75, 76, 77, 99) han desarrollado en la Universidad de California un vasto programa de investigación, ana-

lizando treinta y cinco elementos traza en muestras de la época predinástica de los faraones egipcios, cerámicas persas de Sialk, muestras recogidas al Sur de Babilonia (4000 a. de J.C.), cerámica micénica, etc.

La técnica de fluorescencia de rayos X —muy útil para el estudio de superficies y, en particular, de pigmentos— se ha aplicado con éxito al estudio de cerámicas áticas y eritreas (88). También los trabajos de SHENBERG y BOAZI (83), HEDGES y MOOREY (46) y SCHNEIDER y HOFFMAN (84) constituyen ejemplos representativos de la aplicación de este procedimiento al análisis de cerámicas arqueológicas.

2.2. Análisis mineralógico

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

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

La difracción de rayos X, bien como técnica principal o como complemento de otros métodos analíticos, ha sido aplicada frecuentemente al estudio de cerámicas. YOUNG y WHITMORE (100) emplearon el método de difracción de polvo para caracterizar cerámicas orientales por el procedimiento de la "huella digital". PERINET (73) estudió cerámicas del 600-200 a. de J.C., procedentes del área mediterránea, y como en la fabricación de las mismas fue utilizada una arcilla calcárea le fue posible estimar las temperaturas de cocción identificando los alúmino-silicatos de

calcio que se forman durante la cocción por reacciones entre la arcilla y el CO_3Ca . BIMSON (11) ha realizado por difracción de rayos X un estudio de algunas de las porcelanas producidas en Europa durante el siglo XVI, diferenciando, en base a las fases cristalinas identificadas, los diversos tipos de pastas duras y blandas. Por último TITE (96), en un amplio estudio, ha empleado el método de expansión térmica para determinar la temperatura de cocción de la cerámica, confrontando los resultados del mismo con los obtenidos por difracción de rayos X.

La información que se puede obtener del estudio de las propiedades ópticas de un mineral o roca mediante el microscopio petrográfico se extiende no sólo a su identificación, sino también a la de la roca de origen. Por ello, si se dispone de un mapa geológico de la región, suele ser factible la caracterización precisa de la procedencia geográfica de la arcilla o de los aditivos empleados en la fabricación de la cerámica. Además la microscopía petrográfica permite distinguir los minerales añadidos a la pasta para disminuir la plasticidad (desengrasantes) de las inclusiones minerales de la arcilla, así como las distintas técnicas de modelado de cerámicas (a mano, a torno, a cepillo, espátulado, etc.).

Un ejemplo clásico, que demuestra la utilidad de la microscopía petrográfica en Arqueología, es el estudio de la cerámica de Río Grande en Nuevo México (85, 86) en el que la identificación de las diferentes variedades de rocas añadidas como desengrasante, permitió clasificar la cerámica producida en la zona. Asimismo, PEACOCK (69, 70, 71, 72) ha estudiado la petrografía de cerámicas prehistóricas procedentes de distintas regiones británicas; obtuvo así información relativa a la organización de la producción y del comercio de cerámicas en las regiones estudiadas durante la Edad de Hierro. Cerámicas helenísticas procedentes de Atenas y del Sur de Italia han sido caracterizadas, también por análisis petrográfico, en el reciente estudio de WILLIAMS (78).

2.3. Datación de cerámicas

Para realizar estudios cronológicos hay que buscar un fenómeno físico-químico dependiente del tiempo. Tal es el caso de la Termoluminiscencia de rocas y minerales, cuya medida puede aplicarse a la datación de cerámicas porque la termoluminiscencia geológica natural, acumulada en los minerales arcillosos durante su vida geológica, se elimina en el proceso de cocción (tiempo cero de la cerámica arqueológica). Así, desde que en 1953 DANIELS y col. (22) apuntaron la posible utilización de la termoluminiscencia a la datación y AITKEN y sus colegas del "Research Laboratory for Archaeology and History of Art" de Oxford (3, 5, 6) establecieron los principios de la datación por termoluminiscencia de cerámicas arqueológicas, la técnica fue desarrollada en numerosas universidades: Berna (41), Birmingham (33), California (54), Kyoto (51), Oxford (2), Pennsylvania (79) y Wisconsin (65), siempre con resultados pobres en cuanto a precisión se refiere, hasta que en 1966 FLEMING (27, 28) logró, con la puesta a punto del método de "inclusión", determinar edades absolutas con un error de $\pm 10\%$. Posteriormente se han desarrollado los métodos de "grano fino" (4, 101, 102), "sustracción" (29) y "predosis" (30), demostrando cada uno de ellos una mayor comprensión de la físico-química del fenómeno, con el sucesivo esclarecimiento de la interdependencia de los parámetros inherentes a la técnica y, por consiguiente, con una mejora progresiva de resultados.

Actualmente, en algunas circunstancias se ha conseguido datar cerámicas por termoluminiscencia con un error de $\pm 5\%$, es más realista, sin embargo, el límite de error de $\pm 10\%$ (31, 62, 95), valor que, hoy día, hace de la Termoluminiscencia el método físico-químico más fiable para el estudio de la cronología de la cerámica.

Un ejemplo de cómo la utilización de esta técnica de datación puede prestar una ayuda valiosa a problemas arqueológicos controvertidos es el de la excavación de Glozel (Francia). Los resultados obtenidos de la datación por termoluminiscencia de las cerámicas de Glozel establecieron

la cronología de su fabricación entre 700 años a. de J.C. y 400 años d. de J.C. (45, 60), acabando así, en parte, con una enconada polémica mantenida en los últimos cincuenta años entre diferentes círculos arqueológicos acerca de la autenticidad de los hallazgos.

3. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER: GENERALIDADES

La espectroscopía Mössbauer es una espectroscopía de resonancia en la que los fotones resonantes son rayos gamma emitidos por los núcleos atómicos.

La absorción resonante de fotones gamma fue observada por primera vez en 1957 (66) por el joven físico alemán R. L. MÖSSBAUER. Hasta entonces, el fenómeno fue considerado indetectable debido a efectos —el retroceso nuclear, principalmente— que producen el ensanchamiento y/o desplazamiento de las bandas de emisión y absorción, reduciendo el solapamiento entre las mismas necesario para la resonancia.

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

En el proceso inverso, cuando un núcleo libre es excitado, el fotón incidente deberá tener una energía $E_\gamma' = E_T + E_R$ para compensar

$$* P_a = -P_\gamma$$

$$P_a = Mv; \quad P_\gamma = mc = \frac{E_\gamma}{c}$$

$$E_R = 1/2 Mv^2 = \frac{P^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$$

el efecto de retroceso de la absorción y las bandas de emisión y absorción estarán separadas por $2E_R$.

En la espectroscopía infrarroja E_R es del orden de 10^{-12} eV, valor totalmente despreciable en comparación a la anchura natural de las líneas de emisión y absorción ($\Gamma \approx 10^{-6}$ eV)*; en cambio, para transiciones gamma la E_R es $10^{-2} - 10^2$ eV y, como la anchura natural de resonancia es del orden de 10^{-8} eV (suele estar comprendida entre 10^{-10} y 10^{-4} eV), el efecto de retroceso del núcleo, al apropiarse de una parte considerable de la E_γ , destruye la condición de solapamiento de bandas necesaria para la resonancia (10).

Como hemos citado anteriormente, fue Mössbauer quien descubrió que, bajo determinadas condiciones, es posible observar, a pesar de todo, la resonancia gamma. Estas condiciones son:

- Los núcleos, emisores y absorbentes, deben estar fuertemente ligados a los átomos vecinos en una red cristalina rígida, de forma que el momento de retroceso nuclear sea asumido por la totalidad del cristal ($E_R = E_\gamma^2 / 2M'c^2$; M' es ahora la masa del cristal).
- No debe cambiar la energía interna de la red; es decir, no se deben crear ni aniquilar fonones. Debido a la cuantización de la energía fonónica existe una cierta fracción de fotones gamma que se emiten con toda la energía de la transición (efecto Mössbauer). Tal fracción o probabilidad será tanto mayor cuanto menor sea la energía de retroceso en relación a la energía mínima que es capaz de aceptar el cristal ($E_R < k\theta_D$; $k =$ cte. de Boltzman, $\theta_D =$ tempe

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

ratura de Debye del cristal) y está altamente influida por la temperatura de forma que, para minimizar la energía térmica de la red, la temperatura del experimento deberá ser cercana a la de Debye.

Así se explica que el efecto Mössbauer sólo se observe experimentalmente en sólidos y para $E_\gamma < 130$ KeV y que por encima de 30 KeV haya que trabajar a temperaturas de unos pocos grados Kelvin (N_2 , H_2 o He líquidos) para detectar el fenómeno.

Las condiciones precedentes no son aun suficientes para observar la resonancia gamma. Es necesario, además, que los niveles de energía del núcleo emisor y los del absorbente sean exactamente iguales. Como las posiciones de los niveles nucleares se alteran por interacciones eléctricas (monopolo y cuadrupolo) y magnéticas (efecto Zeeman), la absorción resonante no se observará si los núcleos emisor y absorbente se encuentran en entornos físico-químicos diferentes. Modulando por efecto Döppler* la energía de los rayos gamma emitidos se pueden compensar las pequeñas variaciones energéticas, fruto de las interacciones señaladas, y, en determinado rango de velocidades Döppler, conseguir la resonancia. Usualmente, los cambios de energía necesarios son muy pequeños ($\approx 10^{-8}$ eV) en comparación con la E_γ , y la velocidad requerida es de unos pocos mm. s^{-1} .

Los componentes necesarios para la realización de un espectro Mössbauer son simples: una fuente emisora de la radiación gamma apropiada, un absorbente (muestra problema) que contenga el mismo isótopo en estado fundamental que el que la fuente produce en estado excitado, un detector de radiación y un sistema para imprimir un movimiento relativo entre fuente y absorbente. Un espectro Mössbauer es, por tanto, un re-

* Despreciando los términos de segundo orden, la energía de la radiación gamma emitida por una fuente móvil (de velocidad v) viene dada por: $E'_\gamma = E_\gamma \left(1 \pm \frac{v}{c} \right)$

gistro de las diferentes velocidades a las que tiene lugar la absorción resonante.

La medida cuantitativa de las interacciones del núcleo con su entorno viene dada por parámetros espectrales —parámetros Mössbauer— cu yos valores son de especial importancia para la interpretación de los espectros Mössbauer. A continuación se describen brevemente las interacciones hiperfinas del núcleo y los principales parámetros correspondientes a las mismas.

El núcleo tiene unas dimensiones finitas y cuando se introduce en el campo eléctrico de los electrones atómicos queda sometido a un potencial electrostático no homogéneo (efecto monopolo). El parámetro Mössbauer que cuantifica esta interacción monopolar eléctrica es el "desplazamiento isomérico", IS, directamente ligado al número de oxidación del elemento estudiado.

La asimetría en la distribución de carga en torno al núcleo origina un gradiente de campo eléctrico que da lugar a una interacción con el momento cuadrupolar del núcleo. Esta interacción energética es diferente para cada posible orientación del núcleo; los niveles nucleares se desdoblan en subniveles y, en consecuencia, la transición gamma se multiplica. Modulando convenientemente la energía de los fotones de la fuente se puede establecer la resonancia para las diferentes transiciones. La separación entre las bandas de absorción del espectro Mössbauer correspondiente constituye el parámetro de "desdoblamiento cuadrupolar", QS, cuya magnitud depende de la distribución espacial de los orbitales electrónicos y de los iones adyacentes, así como de la naturaleza de los ligandos.

Los núcleos con espín $I \neq 0$ poseen propiedades magnéticas descritas por un momento magnético nuclear. La interacción entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo —ya sea aplicado o impuesto por los electrones atómicos— origina un multiplete en el espectro Mössbauer correspondiente, consecuencia del desdoblamiento de los niveles nucleares. El espectro Mössbauer permite el cálculo del campo

magnético interno, H_{ef} .

El efecto Mössbauer ha sido detectado en 104 transiciones nucleares que corresponden a 83 isótopos de 44 elementos químicos (89), aunque a temperatura ambiente se puede trabajar, prácticamente, sólo con el ^{57}Fe y el ^{119}Sn . En el caso de la transición gamma de 14,4 KeV del ^{57}Fe la producción de efecto Mössbauer es altamente favorable y la abundancia isotópica natural del ^{57}Fe (2,245% (1)) permite obtener la absorción resonante a temperatura ambiente. Estas circunstancias hacen que, en la actualidad, el Fe sea el elemento elegido en la mayor parte de los trabajos de espectroscopía Mössbauer.

4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER APLICADA AL ESTUDIO DE LA CERAMICA

La espectroscopía Mössbauer asociada al isótopo de hierro ^{57}Fe reviste particular interés en el contexto arqueológico, pues puede aplicarse al estudio de todos aquellos materiales que contengan compuestos o minerales de hierro, situación frecuente en muchos objetos arqueológicos.

La utilización de esta técnica está plenamente justificada en el caso de la cerámica debido a que las arcillas empleadas en su fabricación contienen un 5-10% de hierro (53) en forma de iones paramagnéticos que sustituyen al Si o Al de los minerales arcillosos; o bien, como hierro magnético, en forma de óxidos y/o hidróxidos dispersos habitualmente en la arcilla en pequeñas partículas cuyo tamaño es del orden de 100 Å (52). Estas dos formas de hierro dan espectros Mössbauer diferentes: los iones paramagnéticos dan un doblete y, en condiciones favorables de temperatura y tamaño de partícula, los óxidos magnéticos dan un sextete.

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

De los resultados que acerca de la química-física del Fe suministra el espectro Mössbauer de una cerámica se puede extraer información sobre el origen, la técnica de fabricación y la edad de las cerámicas, aspectos de considerable interés arqueológico que discutimos a continuación.

4.1. Origen o procedencia de la cerámica

Las arcillas de diferentes localizaciones contienen distintos compuestos y minerales de hierro en proporciones, asimismo, diferentes; gracias a esta circunstancia la espectroscopía Mössbauer puede emplearse como procedimiento de caracterización de cerámicas.

Así, GANGAS y col. (36) llevaron a cabo un estudio sobre catorce piezas de cerámica del periodo 800-500 a. de J.C., obtenidas en la excavación de la necrópolis de Vitsa-Zagorion (NE Grecia), que fueron clasificadas en cuatro grupos de acuerdo con los criterios arqueológicos convencionales. La clasificación realizada por GANGAS y col., en base a los parámetros Mössbauer, concordó estrechamente con los grupos arqueológicos establecidos.

Después de este trabajo exploratorio, los autores citados emprendieron un estudio sistemático de cerámicas micénicas y minoicas y los resultados obtenidos demostraron que las diferencias en los parámetros espectrales de ambos grupos eran suficientes para caracterizar estos dos tipos de cerámica con un buen índice de fiabilidad (55, 56).

4.2. Técnicas de cocción

En el calentamiento de una arcilla ocurren dos transiciones bruscas alrededor de 550°C y 980°C, que corresponden a la deshidratación y a la reordenación cristalográfica de la caolinita, respectivamente. La reacción de deshidratación de la caolinita:



se conoce como "cambio cerámico" pues es la transformación imprescindible para la adquisición de los caracteres específicos de la cerámica (43a).

Los resultados de la espectroscopía Mössbauer son consistentes con la secuencia de las reacciones descritas: el espectro Mössbauer de una arcilla típica calentado a 550°C se hace difuso por la relajación de los átomos de Fe en sus lugares de sustitución (sitios octaédricos de la caolinita o en superficies silíceas tetraédricas, por ejemplo) y el ensanchamiento de los picos, junto con el aumento del QS del Fe³⁺ paramagnético indican la presencia de vacantes en la estructura y de distorsiones en la red (53); en ulterior distribución, cerca de 980°C, el QS (del Fe³⁺) muestra un descenso significativo por efecto de la progresiva disminución de vacantes y reordenación en un entorno cristalográfico bien definido en el que los átomos de Fe están enlazados firmemente (53).

En otro orden de cosas, el contenido en Fe³⁺ y Fe²⁺ de la cerámica depende del ciclo térmico y del tratamiento oxidante o reductor que la arcilla haya recibido durante el proceso de cocción.

Varios equipos de investigadores han encaminado sus trabajos al estudio de las técnicas de cocción de las arcillas utilizadas en la Antigüedad para la fabricación de cerámicas. BOUCHEZ y col. (12), JANOT y DELCROIX (53) y EISSA y col. (25) han logrado distinguir, en base a la relación ferroso/férrico (determinada, a su vez, por espectroscopía Mössbauer), la cerámica cocida en atmósfera oxidante de la cocida en atmósfera reductora. Otros trabajos (12, 25, 57, 61, 87, 93, 94) han puesto de manifiesto la influencia del ciclo térmico y de la temperatura alcanzada en la cocción sobre los valores de los parámetros de desdoblamiento cuadrupolar y desplazamiento isomérico del Fe³⁺ y del Fe²⁺ de las cerámicas obtenidas. Por su parte, SIMOPOULOS y col. (87) relacionaron la anchura de línea de la componente magnética del espectro de la cerámica con la temperatura de cocción.

Sin embargo, a la hora de establecer generalizaciones es prudente

considerar que, aparte de los parámetros del proceso de cocción y los debidos a los diferentes compuestos de Fe de la arcilla, existen otros factores de influencia que pueden alterar los resultados de la espectroscopía Mössbauer. Por ejemplo, en un trabajo muy reciente presentado al último Congreso Internacional de espectroscopía Mössbauer (63), se demuestra que el contenido en CaO de la arcilla influye en la evolución del QS del doblete de Fe³⁺ con la temperatura de cocción y en el tamaño de partícula de los óxidos de Fe de la cerámica.

A la vista de estos resultados parece cierta la necesidad de complementar la espectroscopía Mössbauer con otros métodos (análisis mineralógico, susceptibilidad magnética, etc.) a fin de obtener una información fidedigna acerca del proceso de cocción de la cerámica.

4.3. Datación

Es un hecho conocido el superparamagnetismo que presentan las sustancias ferro- o antiferromagnéticas cuando su tamaño de grano es menor que unos pocos cientos de Å (38). Con el paso del tiempo, los óxidos de hierro constituyentes de las cerámicas sufren un proceso de disgregación que disminuye el tamaño de sus partículas originando especies superparamagnéticas que pueden cuantificarse por espectroscopía Mössbauer. Por esta razón, el espectro Mössbauer de una cerámica es una prueba inmediata de detección de falsificaciones: tal y como se ilustra en la FIGURA 1, la cerámica cocida recientemente da un espectro en el que, por contraposición al de una cerámica antigua, la intensidad de los picos del sextete correspondiente a óxidos magnéticos es mucho mayor que la intensidad del doblete central de Fe paramagnético.

GANGAS y col. (37) presentaron al Congreso Internacional de Espectroscopía Mössbauer de 1976 un trabajo sobre cerámicas griegas en el que demostraron la correlación existente entre la relación superparamagnética y la edad de la cerámica. Los trabajos del Prof. DANON (23, 24) sobre cerámicas del Amazonas llegaban a la misma conclusión.

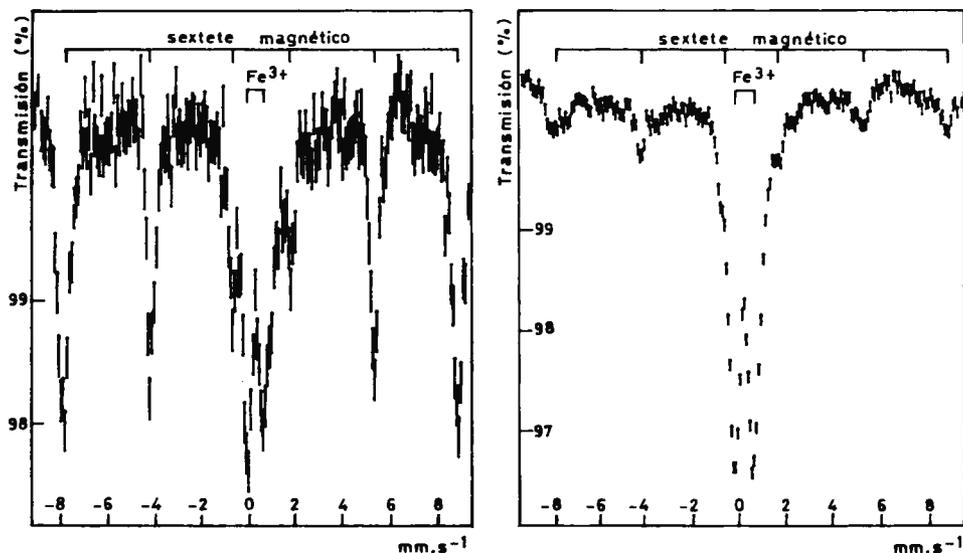


Figura 1.- Espectros Mössbauer correspondientes a una cerámica cocida recientemente (izqda.) y a una cerámica antigua (dcha.)

Las aportaciones señaladas son indicios esperanzadores de la contribución de la espectroscopía Mössbauer al esclarecimiento de problemas de interés arqueológico concernientes a la cerámica.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Muestras de cerámica estudiadas

Cerámica griega

Hemos estudiado veinticuatro muestras de cerámica pertenecientes a vasijas antiguas de la colección de cerámica griega del Museo Arqueológico Nacional. Las muestras fueron obtenidas realizando un pequeño taladro en la base de la vasija con una fresa de carborundo. La clasificación de las muestras fue la siguiente:

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

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

Cerámica ibérica

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

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

Cerámica gris.— Cinco fragmentos de cerámica, también fabricada con torno, de color gris.

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

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

Pruebas de cocción

A fin de constatar el efecto de la cocción en atmósfera oxidante o

reductora sobre los valores de los parámetros Mössbauer, así como sobre la presencia en las cerámicas de especies oxidadas o reducidas de hierro o de determinados minerales, realizamos varios ensayos recociendo, en diferentes atmósferas y a distintas temperaturas, algunas de las muestras de la cerámica ibérica.

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

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

Los trozos de cerámica recocida se pulverizaron de igual forma que los de la cerámica ibérica original y se prepararon así las muestras correspondientes a los distintos tratamientos de cocción realizados.

5.2. Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer de todas las muestras fueron efectuados en un espectrógrafo Mössbauer de aceleración constante, en la modalidad de transmisión, a temperatura ambiente y con una fuente de ^{57}Co . Se realizaron, además, siete espectros a 77 K correspondientes a muestras representativas de los diferentes grupos arqueológicos estudiados.

El espectrógrafo Mössbauer utilizado fue montado en el Instituto de Química Física "Rocasolano" por el Dr. J.R. GANCEDO y algunas de las unidades del equipo (preamplificador, transductor de velocidades Döppler, generador de ondas (35), etc.) fueron construidas en los talleres del Instituto. Los detectores de radiación utilizados fueron contadores proporcionales (REUTER-STOKES, modelo RS-P3 1605 261 y HARWELL, MPC 200) y hemos dispuesto de dos analizadores multicanal, uno de la firma IN-

TERTECHNIQUE, modelo SA41, con una memoria de 400 canales, y un segundo multicanal marca ELSCINT, modelo PROMEDA, con 1024 canales de memoria. La salida de datos del equipo va conectada a un teletipo DATA DYNAMICS 390 que proporciona un registro del número de cuentas acumulado en cada canal, impreso en papel y perforado en cinta, simultáneamente.

Las muestras, constituidas por polvo de cerámica, las preparamos con un espesor de capa de, aproximadamente, 5 mg/cm^2 de Fe y la acumulación del número de cuentas necesario para obtener una desviación estadística aceptable en los parámetros calculados del espectro —que es, de hecho, una serie de medidas de radiactividad cuyas fluctuaciones se ajustan a una distribución de Poisson (34)— supuso un mínimo de cuarenta horas por espectro. Se obtuvieron dos espectros Mössbauer por muestra, a baja y alta velocidad, con el fin de estudiar detalladamente los dobletes centrales, correspondientes a Fe^{2+} y/o Fe^{3+} , y el sextete magnético que presentaron las cerámicas.

Las bandas de absorción de los espectros se ajustaron, mediante un programa de cálculo, a una suma de curvas lorentzianas. El ajuste efectuado se describe en el apartado 5.5.

5.3. Análisis por espectrometría de absorción atómica

Las muestras se disgregaron mediante fusión con metaborato de litio en crisol de platino siguiendo el procedimiento descrito en (74).

Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica a la llama PERKIN ELMER, modelo 360, equipado con una serie de lámparas de cátodo hueco (marcas CATHODEON e INTENSITRON) a las que, obviamente, limitamos la elección de los elementos a analizar. Los elementos analizados en las cerámicas en estudio fueron: Fe, Al y Mg. Ensayamos otros cuatro elementos: Ti, V, Cr y Ni que resultaron estar presentes en las muestras en cantidades menores a las detectables en nuestras condicio-

nes de trabajo.

5.4. Análisis mineralógico.

El análisis mineralógico por difracción de rayos X de las muestras lo hemos llevado a cabo en un difractómetro PHILIPS, modelo PW 1130/00 con tubo de rayos X de anticátodo de cobre al que se aplicó una corriente de 40 KV de tensión y 40 mA de intensidad, y goniómetro PW 1050/25 con una unidad discriminadora y un contador proporcional como elemento detector. La velocidad del goniómetro se ajustó a 1^o/min y la del registro gráfico a 10 mm/min; la constante de tiempo se fijó en 1 s. Una vez calculados, a partir de los ángulos de difracción de los correspondientes difractogramas, los valores de los espaciados interplanares (d), realizamos la identificación semicuantitativa de los minerales presentes en cada muestra por comparación con los datos de espaciados publicados para minerales conocidos (7).

El examen con el microscopio petrográfico de una lámina muy delgada de cerámica permite la identificación de los fragmentos de rocas y minerales incluidos en la matriz arcillosa de la cerámica. Para ello es necesario seccionar transversalmente un fragmento de la cerámica y separar de ella una lámina de, aproximadamente, 3 mm de espesor. Para evitar la desintegración de esta lámina se cementa con bálsamo del Canadá, lakeside-70 o resina epoxi y se pega a un porta; a continuación se desbasta hasta un espesor de 20-30 μm y, una vez realizadas las tinciones necesarias, la lámina queda en condiciones de ser estudiada mediante las técnicas petrográficas convencionales. La preparación de muestras descrita fue llevada a cabo en los talleres del Instituto Geológico y Minero y D. Carlos Berenguer realizó el examen de las mismas con un microscopio petrográfico, también perteneciente a la dotación de dicho Instituto.

5.5. Tratamiento de datos

Espectroscopía Mössbauer

El resultado final de un espectro Mössbauer es una serie de números (400 ó 512, en los espectros de este estudio) que indican el número de cuentas acumuladas en cada canal. La desviación estadística de las medidas de radiactividad, las diferencias en la distancia fuente radiactiva -detector (consecuencia del movimiento de la fuente) y el desplazamiento lateral de la fuente de la dirección de vibración alteran dichos contajes. A estos factores se une el hecho de que, con frecuencia, las bandas de absorción se solapan y es necesario resolverlas para calcular las posiciones de las mismas y su área. Las razones expuestas hacen imprescindible el tratamiento de los datos experimentales en un ordenador.

Los espectros de este trabajo se ajustaron en un ordenador UNIVAC 1108 del Centro de Proceso de Datos del Ministerio de Educación y Ciencia, mediante un programa de cálculo preparado por A. J. STONE (90, 91, 92) en FORTRAN V y adaptado al citado ordenador por J. M. OTON (68). Este programa ajusta, por mínimos cuadrados mediante el método de regresión no lineal de Gauss, el espectro experimental a una suma de curvas lorentzianas superpuestas a una línea base sinusoidal y oblicua.

Como en las cerámicas no se encuentran especies químicas bien definidas, en los espectros Mössbauer obtenidos fue frecuente la superposición de las líneas de absorción de las diferentes especies originando grandes anchuras de banda ($\approx 0,75 \text{ mm. s}^{-1}$, por término medio), circunstancia que hizo difícil el ajuste. Para llevarlo a cabo realizamos, como ya hemos señalado, dos espectros por muestra, a baja y alta velocidad, para ajustar las bandas centrales en el de baja velocidad y, utilizando dichos valores ajustados, proceder, mediante sucesivas restricciones, al ajuste del espectro completo.

Este ajuste proporcionó las posiciones y áreas de las bandas de absorción de los espectros con sus correspondientes desviaciones estándar.

dar. Los datos así obtenidos se utilizaron para calcular los parámetros Mössbauer de las muestras estudiadas y para efectuar la representación gráfica de los correspondientes espectros ajustados; representación que fue llevada a cabo en un ordenador DIGITAL COMPUTER CONTROL, modelo D116, equipado con una lectora óptica de cinta perforada y un registrador gráfico X-Y HEWLETT-PACKARD 7044A, mediante un programa escrito en BASIC (68).

Espectrometría de absorción atómica: cálculo de errores

Se realizó un ensayo previo para calcular los errores sistemáticos correspondientes a los procesos de pesada, fusión, disolución y dilución, cometidos en la preparación de las muestras. El porcentaje de variación en la concentración obtenida fue de 1,5 %, error habitual en este tipo de medidas (95b).

En el cálculo de las desviaciones estándar que aparecen en la Tabla II (apartado siguiente) de este trabajo, sólo se han tenido en cuenta dos factores:

- Los errores instrumentales inherentes al espectrómetro utilizado (se realizaron seis medidas de la absorbancia de cada muestra y se calculó la correspondiente desviación estándar).
- Los errores aportados por el mismo método de medida, debidos al carácter aproximado de la correlación teórica establecida (Ley de Lambert-Beer) que vincula la magnitud observada en el experimento (absorbancia) con la magnitud de interés directo (concentración). Las curvas de calibrado para cada análisis, establecidas mediante soluciones de concentración conocida, fueron ajustadas por mínimos cuadrados, proporcionando los valores de pendiente y ordenada en el origen con sus correspondientes desviaciones estándar.

Por interpolación en la curva de calibrado correspondiente y me-

diante la aplicación de las ecuaciones apropiadas (58, 98), fueron calculadas las desviaciones estándar que aparecen en la Tabla II del apartado siguiente.

6. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1. Cerámicas ática y suritálica

Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras de cerámica ática presentaron un doblete cuadrupolar típico de Fe^{3+} en coordinación octaédrica ($QS = 0,91 \pm 0,04 \text{ mm. s}^{-1}$; $IS = 0,31 \pm 0,05 \text{ mm. s}^{-1}$) (53) y un sextete correspondiente a Fe magnético en forma de pequeñas partículas de óxidos (los parámetros Mössbauer obtenidos son asimilables a los del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (53)). La FIGURA 2 muestra el espectro experimental, con las líneas de absorción ajustadas mediante el programa descrito en el apartado 5.5., de una de las muestras de cerámica ática.

Doce de las diecinueve muestras de cerámica suritálica presentaron espectros con un doblete paramagnético correspondiente a Fe^{3+} ($QS = 0,89 \pm 0,04 \text{ mm. s}^{-1}$; $IS = 0,29 \pm 0,04 \text{ mm. s}^{-1}$), similar al de la cerámica ática, y un sextete magnético. Algunas muestras de cerámica suritálica mostraron dobletes correspondientes a Fe^{2+} de pequeña intensidad pero perfectamente detectables (FIGURA 3).

Siete de las muestras de cerámica suritálica exhibieron en sus espectros Mössbauer, además del típico sextete magnético y de dobletes de pequeña intensidad asimilables a uno o dos sitios de Fe^{2+} , dos dobletes correspondientes a dos sitios diferentes de Fe^{3+} . La presencia de esta segunda especie de Fe^{3+} (FIGURA 4) diferencia los espectros de estas siete cerámicas de las otras doce del mismo grupo arqueológico que dan espectros Mössbauer como el de la izquierda de la FIGURA 4 con una sola especie de Fe^{3+} . La espectroscopía Mössbauer separa, pues, en dos grupos diferentes (A y B) las vasijas suritálicas que, según los datos ar-

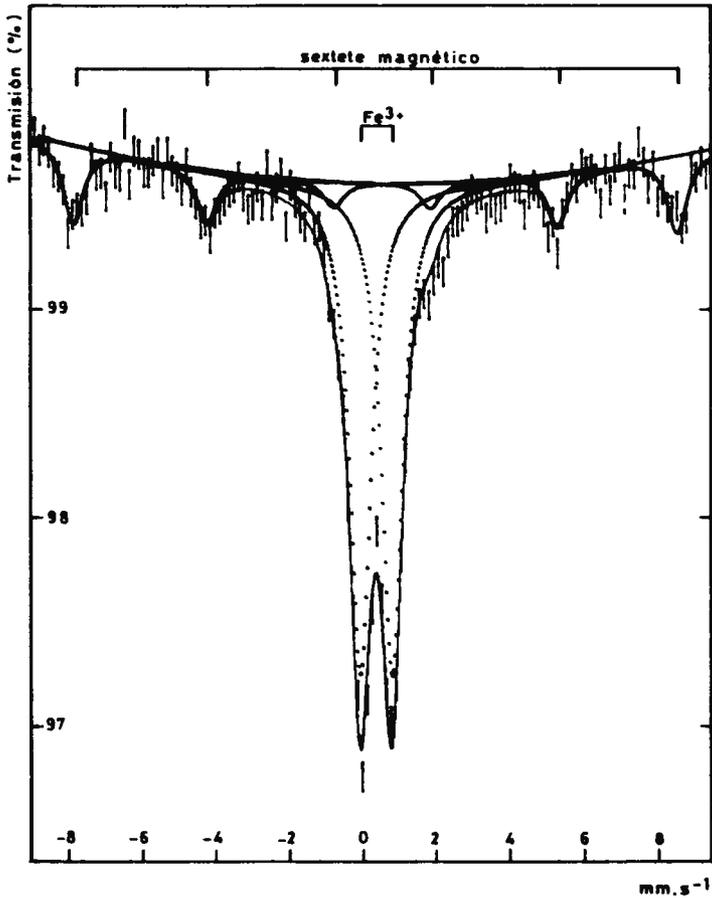


Figura 2. - Espectro Mössbauer típico de una cerámica ática a temperatura ambiente.

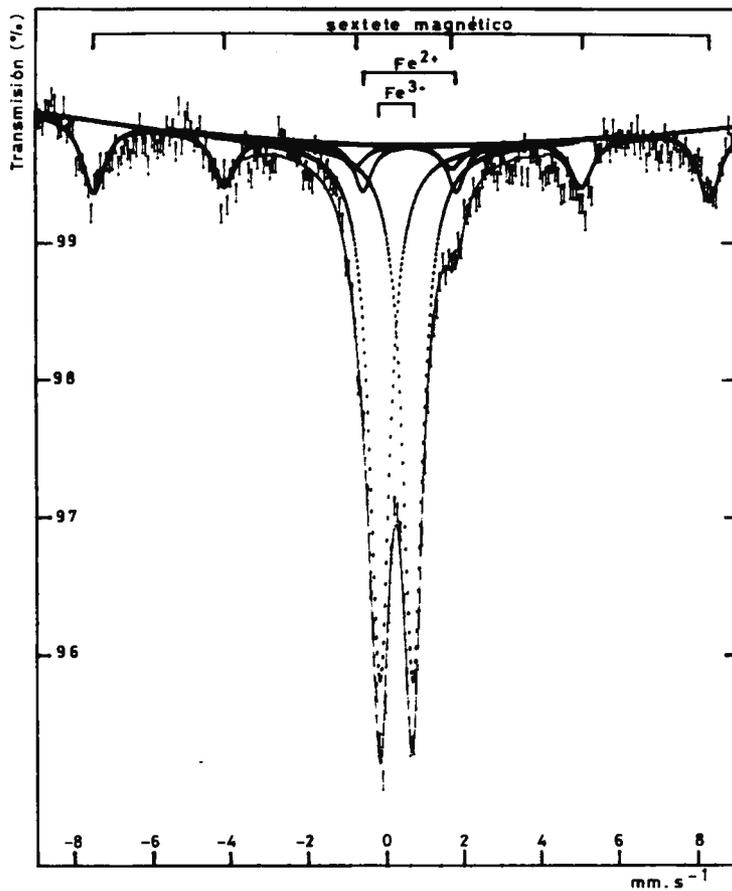


Figura 3.- Espectro Mössbauer de una cerámica suri-tánica del grupo "A" (con Fe²⁺) a temperatura ambiente

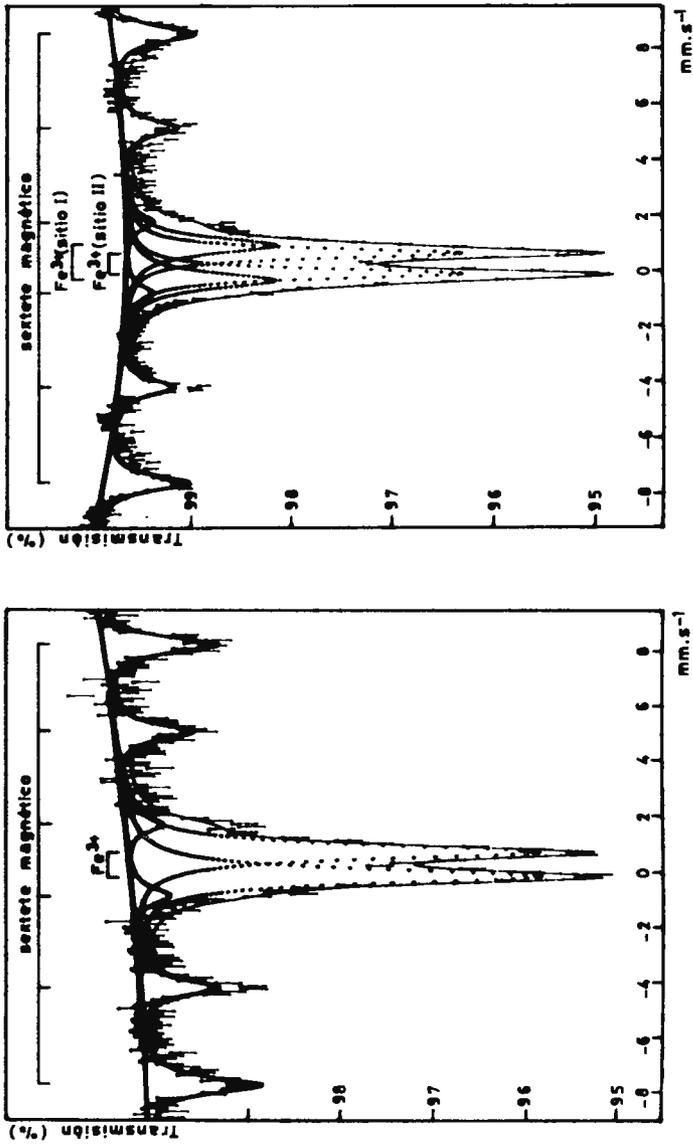


Figura 4.- Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la cerámica suritánica: grupo "A" (izquierda) y grupo "B" (derecha).

queológicos, proceden de un mismo taller.

Los espectros Mössbauer de muestras áticas y suritálicas realizados a la temperatura del nitrógeno líquido, mostraron un ligero aumento en el porcentaje de la componente magnética respecto al del espectro efectuado a temperatura ambiente; aumento que no consideramos suficientemente significativo para establecer la existencia de especies superparamagnéticas en estas muestras.

Los valores de los parámetros Mössbauer obtenidos para las cerámicas áticas y suritálicas se muestran en la TABLA I. La observación de los resultados resumidos en esta Tabla nos permite afirmar:

- La ausencia de iones ferrosos en los espectros de las muestras de cerámica ática indica que éstas fueron cocidas en atmósfera oxidante (20). Como los valores de los parámetros Mössbauer del Fe^{3+} paramagnético se corresponden con temperaturas de cocción próximas a los 1000°C (53, 61), es lógico pensar que fuesen de este orden los niveles térmicos de cocción de tales cerámicas.
- La existencia de iones ferrosos, aun en pequeñas proporciones, en los espectros Mössbauer de las muestras de cerámica suritálica sugiere atmósferas de cocción ligeramente reductoras o —según una técnica muy utilizada en la fabricación de la cerámica griega (67, 95a)— la acción de dos cocciones sucesivas: reductora, la primera, y una segunda cocción oxidante que no fue capaz de reoxidar a Fe^{3+} todo el Fe^{2+} producido en la primera.
- Los valores de los parámetros Mössbauer obtenidos para las cinco muestras de cerámica ática estudiadas son comparables a los obtenidos por KOSTIKAS y col. (55) para cerámicas griegas, tipo ático, del periodo clásico (500 a. de J.C.).
- Sobre la presencia de dos especies de Fe^{3+} paramagnético en los espectros de siete de las vasijas suritálicas estudiadas caben varias hipótesis. De acuerdo con los datos de SIMOPOULOS y col.

TABLA I

PARAMETROS MÖSSBAUER DE LAS CERAMICAS ATICA Y SURITALICA

	cerámica ática (5 muestras)	cerámica suritálica "A" (12 muestras)	cerámica suritálica "B" (7 muestras)	
Fe^{3+} (sitio I)	QS (mm. s ⁻¹)	0,91 ± 0,04	0,89 ± 0,04	1,12 ± 0,08
	IS (mm. s ⁻¹)	0,31 ± 0,04	0,29 ± 0,04	0,26 ± 0,03
Fe^{3+} (sitio II)	QS (mm. s ⁻¹)	-	-	0,69 ± 0,03
	IS (mm. s ⁻¹)	-	-	0,27 ± 0,03
Fe^{2+} (sitios I y II)	QS (mm. s ⁻¹)	-	2,42 - 2,11	2,22 - 1,45
	IS (mm. s ⁻¹)	-	1,16 - 0,60	1,10 - 0,68
Parte magnética	QS (mm. s ⁻¹)	-0,17 ± 0,07	-0,12 ± 0,06	-0,06 ± 0,03
	IS (mm. s ⁻¹)	0,42 ± 0,02	0,42 ± 0,05	0,45 ± 0,02
	H _{ef} (KG)	511 ± 3	502 ± 6	501 ± 5
	I _{mag} /I _{tot}	0,24 ± 0,06	0,26 ± 0,09	0,22 ± 0,06

(IS referido a Fe metálico)

(87), acerca de la posible relación existente entre la temperatura de cocción de la cerámica y la aparición de una segunda especie de Fe^{3+} , se podría concluir que la existencia de ambas especies en las muestras de cerámica viene condicionada por la temperatura de cocción y que ésta fue inferior a los 700°C .

Ahora bien, la comparación de las intensidades relativas de los dos dobletes de nuestros espectros con las publicadas por SIMOPOULOS (87) permite deducir que la temperatura de cocción apenas habría sobrepasado los 500°C , y a esta temperatura la textura y acabado de las vasijas suritálicas "B" no se corresponden con la realidad (la cerámica cocida a 500°C es de muy mala calidad). Pensamos, por ello, que la presencia de las dos especies de Fe^{3+} observadas en los espectros de estas siete cerámicas es independiente de la temperatura de cocción y debe estar relacionada, de alguna manera, con la naturaleza de la arcilla empleada en su fabricación. La conclusión, para nosotros, es clara: en este grupo particular de siete vasijas suritálicas o se utilizaron arcillas diferentes o los aditivos empleados en la elaboración de la pasta fueron distintos. En cualquier caso este hallazgo contradice la hipótesis arqueológica que establece una procedencia única (Paestum) para las diecinueve vasijas e incluso su fabricación en el mismo taller.

En otro orden de cosas, como era de esperar, los análisis de tan sólo tres elementos efectuados por espectrometría de absorción atómica (TABLA II), diferencian la cerámica ática de la suritálica. En cambio, los difractogramas de rayos X de las muestras de los dos grupos arqueológicos (TABLA III) no presentan entre sí diferencias significativas.

TABLA II

Resultados del Análisis por Espectrometría de Absorción Atómica

	% de Fe	% de Al	% de Mg
cerámica ática	5,7 ± 0,2	8,6 ± 0,7	3,3 ± 0,5
cerámica suritálica	4,4 ± 0,2	10,3 ± 0,3	1,5 ± 0,2
cerámica ibérica			
"P"	4,0 ± 0,2	7,5 ± 0,7	1,2 ± 0,1
"G"	4,0 ± 0,2	7,5 ± 0,7	1,2 ± 0,1
"M"	4,5 ± 0,8	9,3 ± 1,3	1,3 ± 0,6

TABLA III

Resultados del Análisis Mineralógico por Difracción de Rayos X

	cerámica ática	cerámica suritálica	cerámica ibérica "P"	cerámica ibérica "G"	cerámica ibérica "M"
Micas	mb	mb	b	b	ma
Cuarzo	ma	ma	ma	ma	ma
Feldesp. potásico	a	a	a	a	ma
Plagioclasas	a	a	a	a	ma
Calcita	-	-	b	a	-
Dolomita	b	b	mb ?	mb ?	-
Wollastonita	b	b	mb	mb	mb ?

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

6.2. Cerámica ibérica

Los espectros Mössbauer de las cerámicas pintadas ("P") y grises ("G") presentaron: a) un doblete paramagnético ($QS = 1,00 \pm 0,06 \text{ mm. s}^{-1}$; $IS = 0,34 \pm 0,02 \text{ mm. s}^{-1}$) correspondiente a Fe^{3+} en coordinación octaédrica (53); b) un segundo doblete ($QS = 2,25 \pm 0,07 \text{ mm. s}^{-1}$; $IS = 1,15 \pm 0,03 \text{ mm. s}^{-1}$) típico de Fe^{2+} , también en coordinación octaédrica (10a), y c) un sextete característico de Fe magnético. La FIGURA 5 muestra el espectro típico de una cerámica ibérica "P".

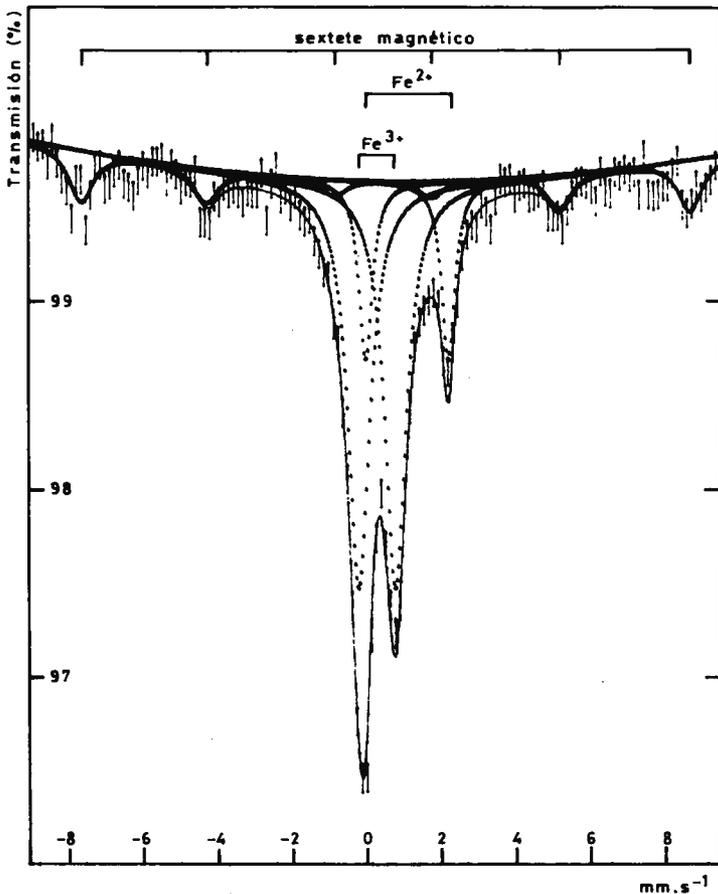


Figura 5. - Espectro Mössbauer típico de una cerámica ibérica pintada ("P")

La intensidad de los dobletes ferrosos observada en los espectros de las cerámicas "G" (FIGURA 6) es mucho mayor que la correspondiente a los de las cerámicas "P" (FIGURA 5) y en los ajustes efectuados encontramos un segundo doblete de Fe^{2+} ($QS = 1,75 \pm 0,13 \text{ mm. s}^{-1}$; $IS = 0,89 \pm 0,08 \text{ mm. s}^{-1}$) semejante al obtenido por LONGWORTH y WARREN (59) para la superficie vidriada negra de cerámicas etruscas, cuyos parámetros Mössbauer corresponden a iones ferrosos de espín alto, tales como los constituyentes de algunos silicatos ferromagnesianos (8).

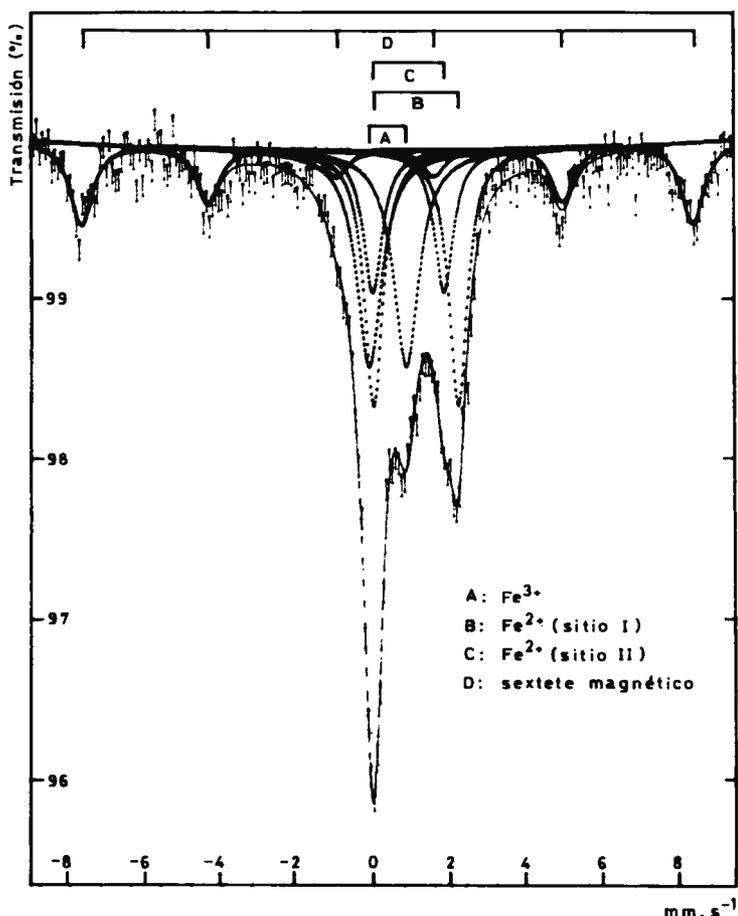


Figura 6.- Espectro Mössbauer típico de una cerámica ibérica gris ("G")

El espectro de la muestra con mayor contenido de iones ferrosos del grupo "P" ajustó, al igual que los espectros de las muestras grises, a dos especies de Fe^{2+} (FIGURA 7). El espectro de la izquierda de la Figura 7* corresponde a dicha cerámica y el de la derecha es el espectro típico del grupo de cerámica ibérica gris. La similitud de ambos espectros sugiere un origen único para las cerámicas "P" y "G" y técnicas de cocción distintas capaces de producir las diferencias en cantidad y número de especies de Fe^{2+} observadas en las muestras. Más adelante veremos las pruebas que confirman esta hipótesis.

Por su parte, las cerámicas ibéricas hechas a mano ("M") dan espectros como el de la FIGURA 8, en general, con algo menos de Fe^{2+} que los de las cerámicas pintadas y con un valor de H_{ef} del orden de 490 KG, significativamente inferior a los obtenidos para las cerámicas "P" y "G". La TABLA IV muestra los parámetros Mössbauer de los tres tipos de cerámica ibérica estudiados.

La presencia de iones ferrosos en las muestras de los tres grupos de cerámica ibérica ("P", "G" y "M") indica que la cocción fue llevada a cabo en atmósfera reductora. Las dos especies de Fe^{2+} y la elevada relación $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ obtenidas para el grupo "G" corresponden a atmósferas de cocción fuertemente reductoras (12) que, obviamente, fueron producidas intencionadamente para obtener el color gris característico de estas muestras.

En las muestras "P" (color cuero claro, decoradas con franjas pintadas), sin embargo, la atmósfera reductora debió ser producida por la conjunción de un fuego rico en humos y una mala ventilación del horno; circunstancias éstas que, junto a los posibles restos orgánicos existentes en la arcilla, pudieron originar el "núcleo oscuro" que observamos en tres de las muestras de este grupo (64, 82).

*Los espectros están realizados a velocidad baja y sólo abarcan las bandas centrales.

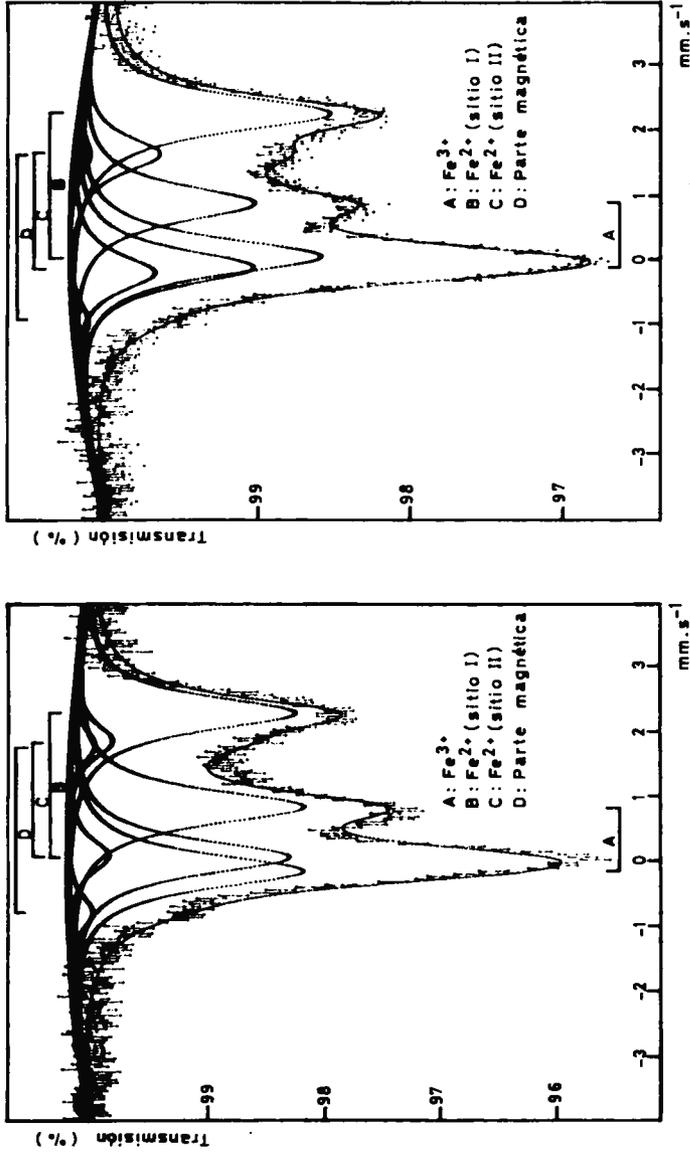


Figura 7. -. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la cerámica ibérica pintada con mayor porcentaje de iones ferrosos de su grupo (izqda.) y de una de las muestras de cerámica ibérica gris (dcha.).

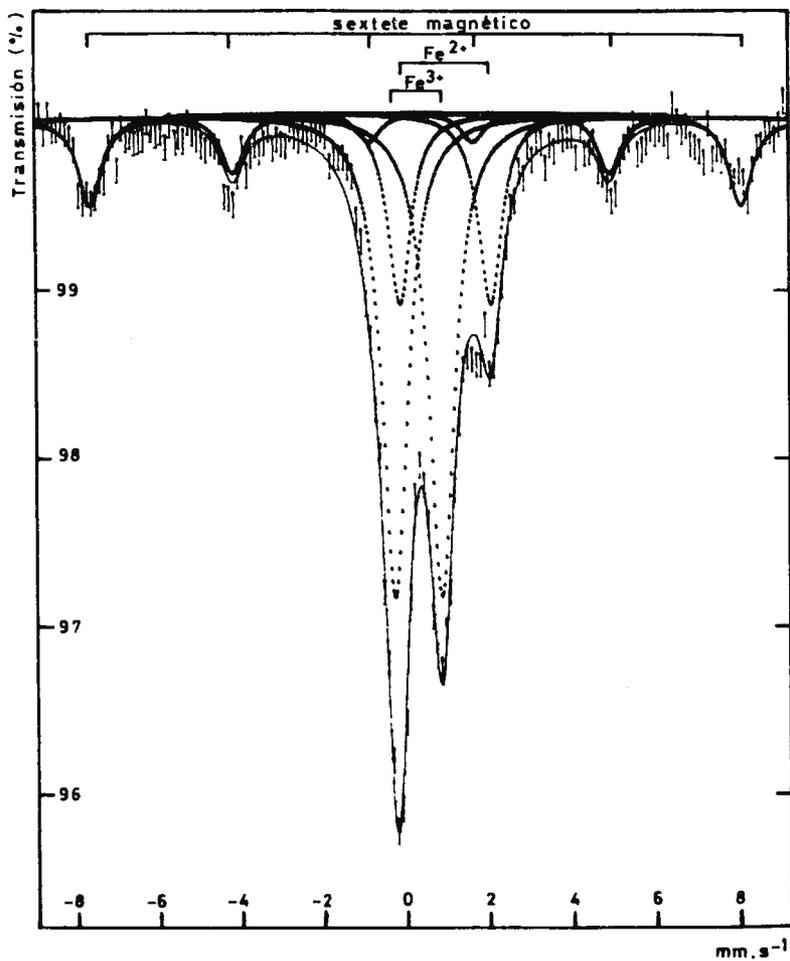


Figura 8.- Espectro Mössbauer típico de una cerámica ibérica hecha a mano (⁵⁷Fe) a temperatura ambiente

TABLA IV

PARAMETROS MÖSSBAUER DE LA CERAMICA IBERICA

		cerámica "P" (5 muestras)	cerámica "G" (5 muestras)	cerámica' (5 muestr
Fe ³⁺	QS (mm. s ⁻¹)	1,00 ± 0,09	1,00 ± 0,03	1,13 ± 0,
	IS (mm. s ⁻¹)	0,34 ± 0,01	0,34 ± 0,02	0,36 ± 0,
Fe ²⁺ (sitio I)	QS (mm. s ⁻¹)	2,20 ± 0,04	2,30 ± 0,04	2,36 ± 0
	IS (mm. s ⁻¹)	1,13 ± 0,04	1,17 ± 0,02	1,10 ± 0,
Fe ²⁺ (sitio II)	QS (mm. s ⁻¹)	1,78 (1 muestra)	1,74 ± 0,14	-
	IS (mm. s ⁻¹)	0,97	0,89 ± 0,08	-
Parte magnética	QS (mm. s ⁻¹)	-0,04 ± 0,06	0,03 ± 0,06	-0,14 ± 0
	IS (mm. s ⁻¹)	0,43 ± 0,03	0,35 ± 0,05	0,39 ± 0
	H _{ef} (KG)	509 ± 4	499 ± 2	491 ± 4
	I _{mag} /I _{tot}	0,21 ± 0,02	0,15 ± 0,07	0,19 ± 0,

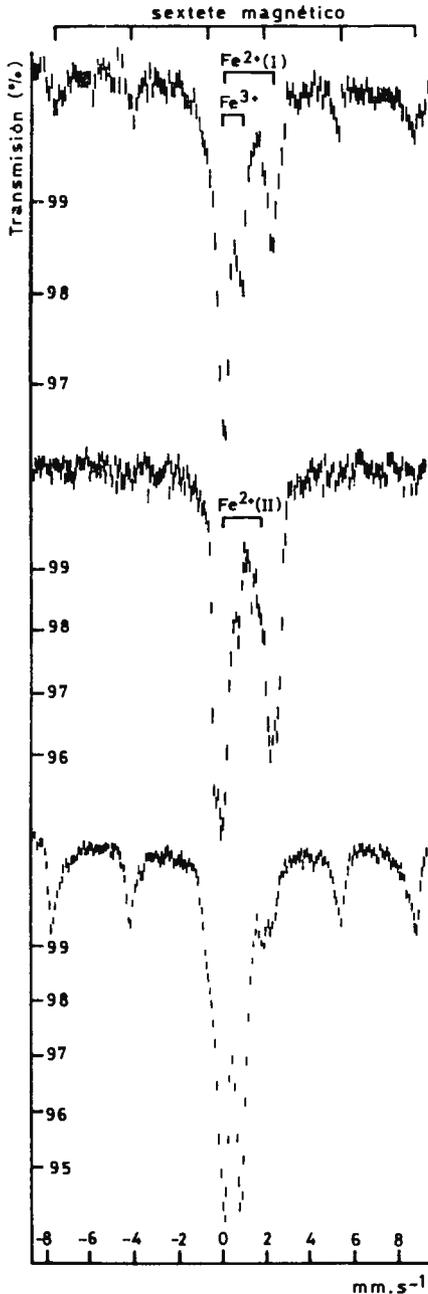
(IS referido a Fe metálico)

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

Como hemos señalado anteriormente, las características del espectro de la cerámica pintada con mayor contenido de Fe^{2+} de su grupo —análogas a las de los espectros de las muestras grises— sugieren que las diferencias observadas entre los espectros de las muestras "P" y "G" son debidas únicamente a la técnica de cocción empleada en la fabricación de las mismas. Para comprobar esta hipótesis realizamos varios ensayos recociendo, en diferentes atmósferas y a distintas temperaturas, algunas muestras de las cerámicas ibéricas pintadas y grises. Las pruebas de cocción que efectuamos consistieron en cocer la muestra de la cerámica original en atmósfera reductora durante 1-2 horas, y, a continuación, la cerámica obtenida —que resultó de color gris, tanto si la original de partida fue "pintada" o "gris"— la sometimos a una segunda cocción oxidante que la transformó en cerámica roja. La secuencia de cocciones —reductora primero, oxidante después— descrita la efectuamos para cada muestra a dos temperaturas: 850 y 1000°C, aproximadamente.

El espectro superior de la FIGURA 9 corresponde a una de las muestras de la cerámica "P", el espectro central es el de la cerámica gris obtenida al recocer a 850°C en atmósfera reductora la muestra pintada original y el espectro inferior de la figura corresponde a la cerámica roja obtenida por la cocción oxidante, también a 850°C, de la muestra gris originada en la primera cocción.

Los espectros de la Figura 9 ponen de manifiesto la reducción a Fe^{2+} , que produce la cocción reductora, de una gran proporción del Fe^{3+} existente en la cerámica original; situación que se refleja en el aumento de la relación ferroso/férrico del espectro correspondiente y en la aparición del segundo sitio de Fe^{2+} característico del grupo de cerámica ibé



a): cerámica P-2 original

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

b): cerámica P-2(a) recocida en atmósfera reductora

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

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

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

Figura 9. - Prueba de cocción a 850°C de una cerámica ibérica pintada: espectros de la cerámica original y de las muestras obtenidas
Fundación Juan March (Madrid)

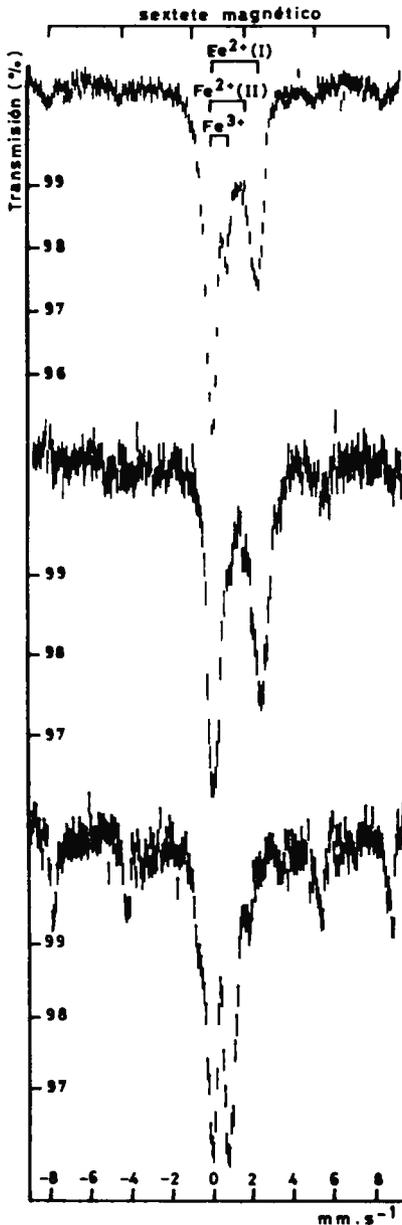
rica gris. La cocción oxidante reoxidó a Fe^{3+} —ya en forma de iones paramagnéticos, ya en la de óxidos magnéticos— la mayor parte del Fe^{2+} .

Los espectros correspondientes a las dos muestras obtenidas en la prueba de cocción a 850°C de la cerámica pintada (Figura 9) fueron superponibles a los de las muestras originadas al repetir la misma secuencia de cocciones para una muestra del grupo de cerámica ibérica gris (FIGURA 10).

La secuencia de cocciones (reductora-oxidante) descrita efectuada a 1000°C (FIGURA 11) originó en la primera cocción reductora Fe metálico, cuyo sextete característico se destaca claramente en el espectro correspondiente (espectro central de la Figura 11). Este resultado se obtuvo tanto partiendo de una cerámica pintada como de una gris. La segunda cocción oxidante reoxidó a Fe^{3+} prácticamente todo el Fe^{2+} , así como el Fe metálico producidos en las cerámicas "P" o "G" por la cocción reductora a 1000°C (Figura 11).

Por tanto, los espectros Mössbauer de las muestras obtenidas en las cocciones descritas constituyen pruebas a favor de una procedencia única para las cerámicas ibéricas pintadas y grises y corroboran, además, los datos que habíamos extraído de los espectros de las muestras originales acerca de la técnica utilizada en la cocción de estas cerámicas: atmósferas fuertemente reductoras para las cerámicas "G" y ligeramente reductoras para las "P".

Los análisis de Fe, Al y Mg, efectuados por absorción atómica (TABLA II, p. 31), confirman, asimismo, la procedencia común de las muestras pintadas y grises: los resultados obtenidos para las cerámicas de los dos grupos son idénticos. La gran dispersión que presentan los resultados del análisis de las cinco cerámicas "hechas a mano" la atribuimos a la elevada proporción de inclusiones existente en la matriz arcillosa de estas muestras, así como al gran tamaño de dichas inclusiones.



a): cerámica G-4 original

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

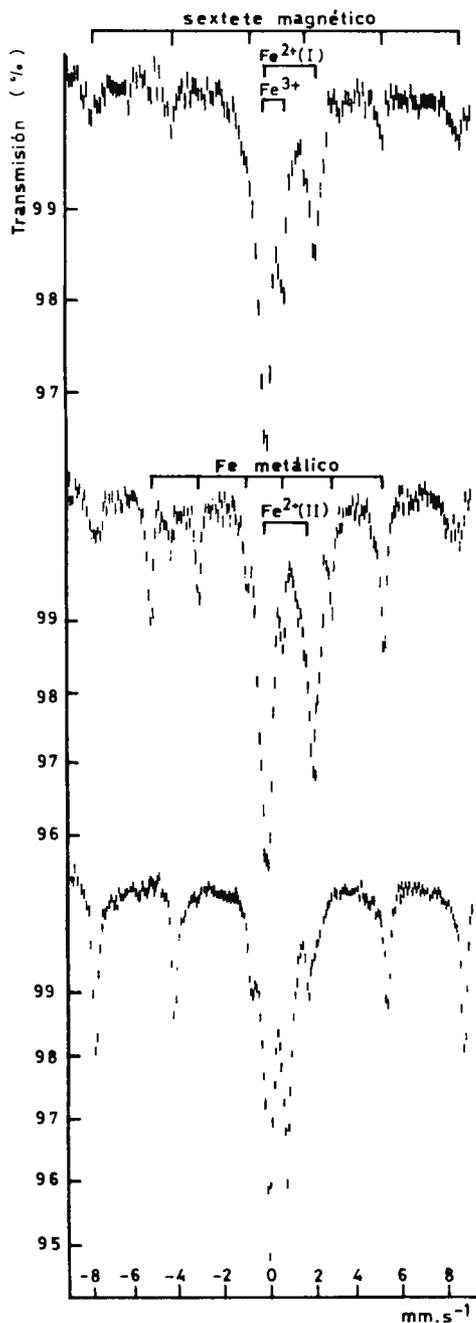
b): cerámica G-4 (a) recocida en atmósfera reductora

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

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

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

Figura 10.- Prueba de cocción a 850°C de una cerámica ibérica gris: espectros de la cerámica original y de las muestras obtenidas



a): cerámica P-2 original

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

b): cerámica P-2(a) recocida en atmósfera reductora

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

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

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

Figura 11. - Prueba de cocción a 1000°C de una cerámica ibérica pin-tada: espectros de la cerámica original y de las muestras obtenidas

Los resultados del análisis mineralógico se han resumido en la TABLA III (pgna. 31). Observamos en ella que el contenido en minerales micáceos separa, sin ningún género de dudas, la cerámica ibérica "hecha a mano" de los demás grupos y la calcita que aparece sólo en las cerámicas "P" y "G" diferencia éstas de las restantes cerámicas estudiadas.

El mayor contenido de calcita que presentan las cerámicas grises podemos atribuirlo a la atmósfera de cocción que, según los datos obtenidos de la espectroscopía Mössbauer, fue fuertemente reductora para dichas cerámicas. Esta afirmación puede sustentarse con las pruebas siguientes:

- a) Algunas muestras de cerámica "pintada" presentaron un núcleo o estrato interior de color gris que, como hemos señalado, separamos de la corteza obteniendo así parejas de muestras que estudiamos individualmente. Los espectros Mössbauer correspondientes a las mismas se muestran en la FIGURA 12: el espectro de la corteza presenta un doblete de Fe^{2+} de intensidad muy pequeña, en cambio el contenido en iones ferrosos del núcleo es considerable. Esta diferente relación $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ es debida a una reducción local a Fe^{2+} del óxido férrico por el carbón procedente de las raíces y restos orgánicos que suele contener la arcilla; reducción que tiene lugar durante la cocción en el interior de la masa arcillosa donde escasea el oxígeno (43). El C se oxida a CO_2 y aumenta la presión de CO_2 en el interior de la masa con el subsiguiente desplazamiento del equilibrio de la reacción de descomposición de la calcita por el calor.
- b) De acuerdo con lo expuesto, los difractogramas de rayos X de la corteza y del núcleo de las muestras "P" con núcleo oscuro acusaron diferencias en la intensidad del pico principal ($d = 3,04 \text{ \AA}$) correspondiente a la calcita, mayor en el difractograma del núcleo (FIGURA 13).

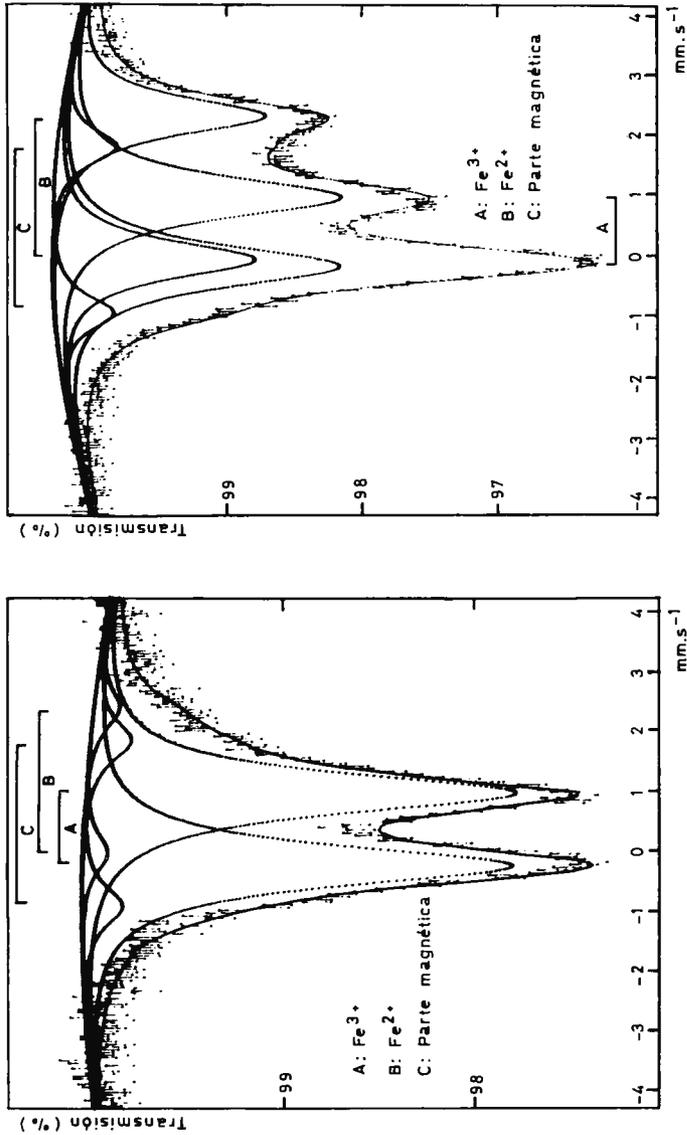


Figura 12.- Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la corteza (izqda.) y del núcleo (dcha.) de una de las muestras con núcleo oscuro del grupo de cerámica ibérica pintada.

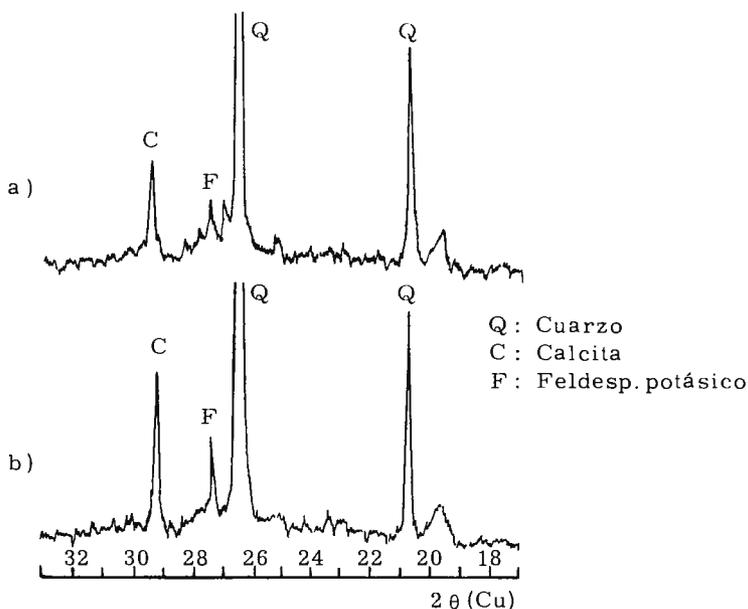


Figura 13. - Difractogramas de rayos X de la corteza (a) y del núcleo (b) de una de las muestras con núcleo oscuro del grupo de cerámica ibérica pintada.

La cantidad de oxígeno presente en la atmósfera del horno y el contenido final de calcita en la cerámica están, pues, relacionados y las diferencias cuantitativas en el contenido de calcita observadas entre las cerámicas "P" y "G" pueden explicarse por la cocción en atmósferas diferentes: más reductoras para las cerámicas "G".

Para determinar la temperatura de cocción de las cerámicas pintadas y grises realizamos el difractograma de rayos X a la muestra obtenida por la cocción en atmósfera fuertemente reductora a 850°C de una cerámica gris. Tal y como era de esperar dado el valor de la presión de disociación del CO_3Ca^* , el difractograma de rayos X mostró la desaparición del pico correspondiente a la calcita presente en el de la cerámica

*381 mm/Hg a 852°C y 760 mm/Hg a 898°C (97)

original (FIGURA 14). Este experimento sitúa por debajo de los 850°C la temperatura alcanzada en la cocción de las cerámicas pintadas y grises.

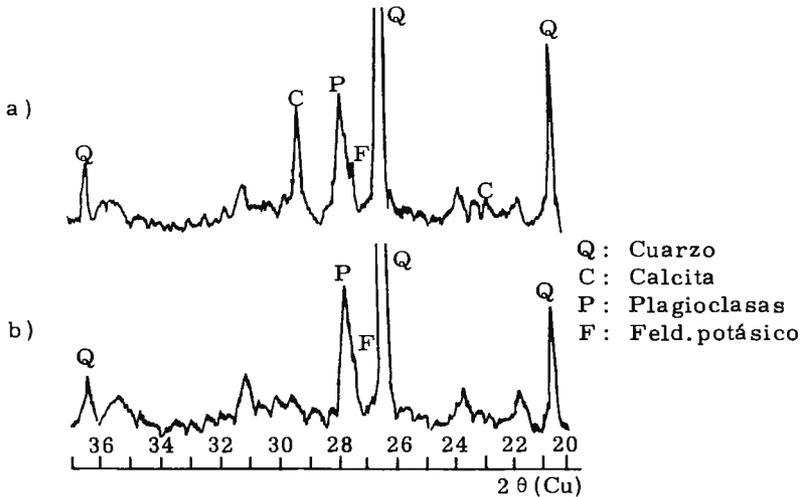


Figura 14. - Difractogramas de rayos X de una cerámica ibérica gris (a) y de la misma cerámica recocida a 850°C en atmósfera reductora (b).

También, y con objeto de obtener datos adicionales sobre la temperatura de cocción de las cerámicas ibéricas hechas a mano —que, en base a los valores de los parámetros Mössbauer de estas muestras, debió ser ligeramente inferior a los 900°C (12, 61)—, recocimos una cerámica del grupo "M" a varias temperaturas y efectuamos los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas. En los difractogramas recogidos en la FIGURA 15, correspondientes a una cerámica ibérica hecha a mano y a la misma cerámica recocida a 850°C y a 950°C, se observa la desaparición de los picos asignados a los minerales micáceos por encima de 850°C. Según este dato, la temperatura alcanzada en la cocción de las cerámicas "M" no debió sobrepasar los 850°C.

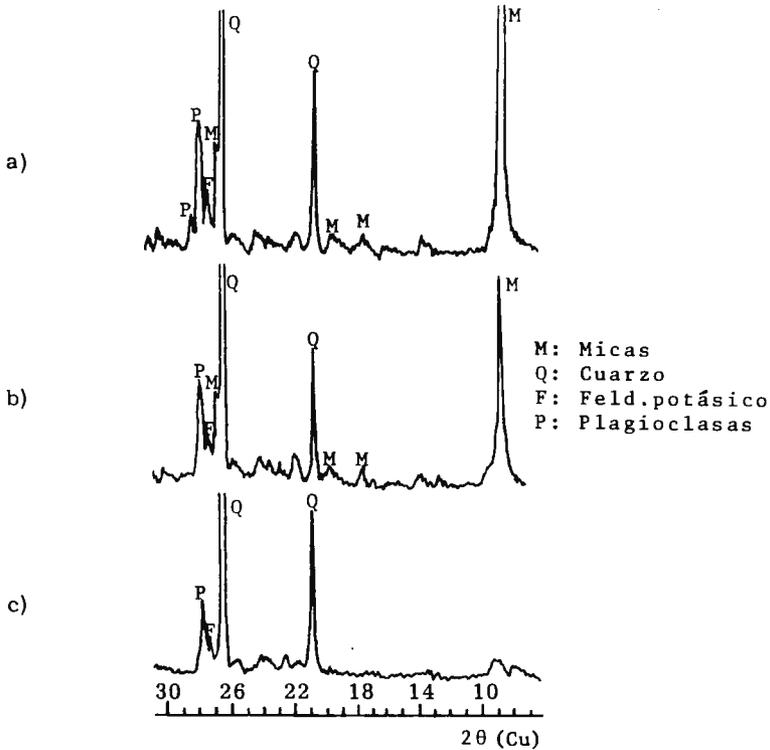


Figura 15. - Difractogramas de rayos X de una cerámica ibérica "M" (a) y de la misma cerámica recocida a 850°C (b) y a 950°C (c).

Entre los valores de los parámetros Mössbauer obtenidos para las muestras cerámicas estudiadas (Tablas I y IV, pgnas. 29 y 37) fueron los correspondientes al H_{ef} los que proporcionaron la mejor correlación entre los distintos grupos arqueológicos. Según JANOT y col. (52) el valor del H_{ef} varía con el grado de sustitución del Fe por Al en la hematita $-(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3-$ y valores diferentes de H_{ef} indicarían, en principio, arcillas diferentes. Sin embargo, en contradicción con los datos de JANOT, en los espectros de las muestras procedentes de las pruebas de cocción realizadas hemos observado la influencia de la atmósfera del horno y de la temperatura de cocción sobre el valor del H_{ef} .

Así, en la prueba de cocción a 1000°C de las cerámicas "P" (Figura 11, p. 42) obtuvimos los siguientes valores de H_{ef} :

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

En la cocción a 850°C de la misma cerámica (Figura 9, p. 39) el valor del H_{ef} de la muestra producida en la cocción oxidante (correspondiente a la C de la secuencia anterior) fue $H_{ef} = 512 \pm 1$ KG.

No obstante, según los datos suministrados por la espectroscopía Mössbauer y por la difracción de rayos X discutidos anteriormente, la atmósfera y la temperatura de cocción de las cerámicas "P" y "M" debieron ser muy próximas; por ello, la diferencia entre los H_{ef} de estas muestras no puede haber sido producida por las condiciones en que fue llevada a cabo la cocción de las mismas. Este dato nos permite, pues, sugerir el empleo de arcillas y/o desengrasantes diferentes en la fabricación de las cerámicas "P" y "M".

Los resultados del análisis mineralógico por difracción de rayos X permiten, asimismo, clasificar las arcillas o desengrasantes utilizados en la manufactura de las cerámicas ibéricas estudiadas en dos grupos de procedencia: 1) muestras "P" y "G" y 2) muestras "M".

En efecto, los difractogramas de rayos X de las muestras "M" presentaron picos correspondientes a la illita y a otros minerales micáceos que pasan a la fase de óxido, tipo espinela, a, aproximadamente, 850°C (14, 39) (entre 850 y 950°C en la prueba de cocción que muestra la Figura 15), y como la descomposición de la calcita por el calor llega a ser completa sobre los 850-900°C, aun en atmósfera reductora (Figura 14), podemos asegurar que la calcita no formaba parte de la arcilla utilizada

en la fabricación de las cerámicas "M". Recíprocamente, si las arcillas de las cerámicas "P" y "G" hubiesen contenido minerales micáceos en proporción análoga a la de la "M", los difractogramas de rayos X de las muestras "P" y "G" deberían exhibir los picos correspondientes a las micas puesto que aparecen en ellos los de la calcita y la destrucción de ambos minerales por el calor ocurre, prácticamente, a la misma temperatura.

Además, el diferente grado calcáreo de las arcillas utilizadas en la fabricación de las cerámicas "P" y "G" y "M" explica —en concordancia con los datos obtenidos por MANIATIS y col. (63)— la diferencia observada entre los valores del QS del Fe^{3+} paramagnético de estas muestras ($\text{QS} = 1,13 \pm 0,08 \text{ mm. s}^{-1}$, para la cerámica "M", y $\text{QS} = 1,00 \pm 0,06 \text{ mm. s}^{-1}$, para las muestras "P" y "G"); diferencia que no podemos imputar —ateniéndonos a los datos publicados por otros autores (12, 52, 53, 61)— a la temperatura del proceso de cocción pues ésta, según hemos determinado mediante la difracción de rayos X, debió ser semejante para las cerámicas de los tres grupos. Como hemos señalado antes, los valores del QS del Fe^{3+} paramagnético de las cerámicas "M" se corresponden con temperaturas de cocción ligeramente inferiores a los 900°C (12, 61) y los del QS del Fe^{2+} octaédrico de las cerámicas de los tres grupos ($\text{QS} = 2,20\text{-}2,36 \text{ mm. s}^{-1}$) fueron análogos a los de la cerámica obtenida por TAKEDA y col. (94) empleando atmósfera reductora y temperaturas de cocción comprendidas entre $780\text{-}850^{\circ}\text{C}$.

En otro orden de cosas, los espectros efectuados a la temperatura del nitrógeno líquido no nos han permitido cuantificar especies superparamagnéticas en las muestras estudiadas y, por consiguiente, no hemos obtenido datos acerca de la edad de las cerámicas. Sería preciso realizar espectros Mössbauer a temperaturas inferiores a 77 K para obtener información en este sentido.

Por último, los hallazgos más significativos del análisis petrográfico efectuado fueron: a) los fósiles observados en las cerámicas ibéricas pintadas y grises y b) la presencia de minerales índice (anfíbol, granate y crista

les de silimanita englobados en plagioclasas) en las cerámicas hechas a mano. En el mapa geológico correspondiente al área próxima a Lora del Río* se describen los minerales índice citados en gneises de metamorfismo regional. El análisis petrográfico de tres diferentes tierras arcillosas recogidas en la zona de Lora del Río cofirmó la existencia de tales minerales en la muestra procedente del arroyo "Churri", muy próximo a la excavación del poblado ibero donde fueron encontradas las cerámicas estudiadas.

6.3. Conclusiones

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

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

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

3. Los datos sobre la temperatura de cocción de la cerámica obtenidos por espectroscopía Mössbauer son poco precisos debido a que las variaciones de los parámetros Mössbauer de la arcilla en relación con la temperatura del proceso de cocción son pequeñas.

* "Mapa Geológico de España"; Hoja nº 76 y hoja nº 942, p. 24. IGME Servicio de Publicaciones del Ministerio de Industria.

4. La espectroscopía Mössbauer es un procedimiento útil para excluir muestras dudosas de una determinada especie cerámica.
5. Los valores de los parámetros Mössbauer obtenidos en el análisis de vasijas de cerámica ática procedentes de excavaciones españolas han resultado ser comparables con los de cerámicas helenísticas, tipo ático, de otras procedencias.
6. Los resultados de la espectroscopía Mössbauer permiten afirmar que la procedencia, la preparación de la pasta o la técnica de cocción de siete de las diecinueve vasijas suritálicas estudiadas fue diferente de las doce restantes. Ello hace improbable, como sostienen los arqueólogos, que la totalidad de las muestras examinadas haya sido fabricada en el mismo taller.
7. El análisis de las cerámicas ibéricas pintadas y grises, por espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y absorción atómica, nos autoriza a establecer una procedencia común para todas ellas y dar así respuesta a una de las principales cuestiones arqueológicas planteadas.
8. Los resultados del análisis petrográfico permiten asegurar que las cerámicas ibéricas hechas a mano están fabricadas con materiales propios de la zona donde fueron encontradas.
9. Entre las cerámicas ibéricas fabricadas con torno y las hechas a mano hemos advertido ciertas diferencias estructurales. La dispersión de los resultados obtenidos en el análisis por absorción atómica y las diferencias observadas en los difractogramas de rayos X, espectros Mössbauer y cortes petrográficos de las muestras, sugieren que tales diferencias pueden ser debidas a la adición de desengrasantes o a la falta de tamizado de la arcilla.

10. Los resultados obtenidos en el presente trabajo y los publicados por otros autores hacen posible afirmar que la espectroscopía Mössbauer es un método muy valioso para el estudio de la cerámica que debe, no obstante, ser utilizado en conjunción con otros procedimientos de análisis para extraer información concluyente sobre la naturaleza de las muestras examinadas.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) ABRAGAM, A.; "L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes", p.38. Gordon and Breach Pub., Nueva York (1964).
- (2) AITKEN, M.J., TITE, M.S. y REID, J.; *Archaeometry* 6, 11 (1962).
- (3) AITKEN, M.J., TITE, M.S. y REID, J.; *Nature* 202, 1032 (1964).
- (4) AITKEN, M.J., ZIMMERMAN, D.W. y FLEMING, S.J.; *Nature* 219, 442 (1968).
- (5) AITKEN, M.J. y FLEMING, S.J.; "Thermoluminescence dosimetry in archaeological dating", en "Topics in radiation dosimetry", p.2-74. F.H. Attix (ed.) Academic Press, Nueva York - Londres (1972).
- (6) AITKEN, M.J.; *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* A269, 77 (1970).
- (7) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS; "Index to the X-ray powder data file" (1957).
- (8) BANCROFT, G.M., MADDOCK, A.G. y BURNS, R.G.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 2219 (1967).
- (9) BANCROFT, G.M., BURNS, R.G. y MADDOCK, A.G.; *Am. Mineralogist* 52, 1009 (1967).
- (10) BANCROFT, J.M.; "Mössbauerspectroscopy: an introduction for inorganic chemist", p. 11 y sig. McGraw-Hill Company L. Londres, 1973.
a) *ibídem*; p. 155 y sig.
- (11) BIMSON, M.; *Stud. Conserv.* 14 83 (1969).
- (12) BOUCHEZ, R., COEY, J.M.D., COUSSEMENT, R., SCHMIDT, K.P., VAN ROSSUM, M., APRAHAMIAN, J. y DESHAYES, J.; *J. Phys. Col.* 35 C-6, 541 (1974).
- (13) BOWER, N.W., BROMUND, R.H. y SMITH, R.H.; *J. Field Archaeology* 2, 299 (1975).
- (14) BRADLEY, W.F. y GRIM, R.E.; "Mica clay minerals", en "The X-ray identification and crystal structures of clay minerals", p.208-241. G.Brown(ed.) Jarrold and Sons Ltd., Norwich (1961).
- (15) CATLING, H.W.; *Archaeometry* 6, 1 (1963).
- (16) CATLING, H.W., RICHARDS, E.E. y BLIN-STOYLE, A.E.; *Ann. Br. School Archaeol. Athens* 58, 94 (1963).
- (17) CATLING, H.W. y MILLET, A.; *Ann. Br. School Archaeol. - Athens* 60, 212 (1965).
- (18) CATLING, H.W. y MILLET, A.; *Archaeometry* 8, 3 (1965)

- (19) CATLING, H.W. y MILLET, A.; *Archaeometry* 11, 3 (1969).
- (20) CHEVALIER, R., COEY, J.M.D. y BOUCHEZ, R.; *J. Phys. Col.* 37, C-6, 861 (1976).
- (21) COUSINS, D.R. y DHARMAWARDENA, K.G.; *Nature* 223, 733 (1969).
- (22) DANIELS, F., BOYD, C.A. y SAUNDERS, D.F.; *Science* 117, 343 (1953).
- (23) DANON, J., ENRIQUEZ, C.R., MATIJEVICH, E. y COUTINHO, M.C.M.; *J. Phys. Col.* 37, C-6, 866 (1976).
- (24) DANON, J. y ENRIQUEZ, C.R.; *Libro de Resúmenes de "International Conference on Mossbauer Spectroscopy"*, C8-10, p. 198 Portorož, Yugoslavia (1979).
- (25) EISSA, N.A., SALLAM, H.A. y KESZTHELYI, L.; *J. Phys. Col.* 35, C-6, 569 (1974).
- (26) EMELEUS, V.M. y SIMPSON, G.; *Nature* 185, 196 (1960).
- (27) FLEMING, S.J.; *Archaeometry* 9, 170 (1966).
- (28) FLEMING, S.J.; *Archaeometry* 12, 133 (1970).
- (29) FLEMING, S.J. y STONEHAM, D.; "New techniques of thermoluminescent dating of ancient pottery: I. the subtraction method". *Dan.A.E.C. Risoe Report n° 249, Part.III*, p.880-894. V.Mejdahl (ed.) (1971).
- (30) FLEMING, S.J.; "New techniques of thermoluminescent dating of ancient pottery: II. the pre-dose method". *Dan.A.E.C. Risoe Report n° 249, Part.III*, p.895-929. V. Mejdahl (ed.) (1971).
- (31) FLEMING, S.J.; "Dating in Archaeology", p. 110-132 (cap. 5). J.M. Dent and Sons Ltd., Londres (1976).
- (32) FRANKEL, D., HEDGES, R. y HATCHER, H.; *Report of the Department of Antiquities Cyprus*, p.35-43. Nicosia-Chipre (1976).
- (33) FREMLIN, J.H. y SRIRATH, S.; *Archaeometry* 7, 58 (1964).
- (34) FRIEDLANDER, G., KENNEDY, J.W. y MALCOLM, J.; "Nuclear and Radiochemistry", p.176, 2ª ed. John Wiley and Sons, Inc., Nueva York-Londres (1964).
- (35) GANCEDO, J.R., MARTINEZ, M.L. y OTON, J.M.; *An. Fis.* 74 (1), 40 (1978).
- (36) GANGAS, N.H., KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A. y VOKOTOPOULOU, J.; *Nature* 229, 485 (1971).
- (37) GANGAS, N.H., SIGALAS, I. y MOUKARIKA, A.; *J. Phys. Col.* 37, C-6, 867 (1976).
- (38) GREENWOOD, N.N. y GIBB, T.C.; "Mössbauer Spectroscopy", p. 246-253. Chapman and Hall Ltd, Londres (1971).
- (39) GRIN, R.E.; "Clay Mineralogy", p.334-336. McGraw Hill, Nueva York (1968).
- (40) GRITTON, V. y MAGALOUSIS, N.M.; "Atomic absorption spectroscopy of archaeological ceramic materials", en "Archaeological Chemistry II" (Advances in Chemistry Series 171), p.258-270. G.F. Carter (ed.). American Chemical Society, Washington - (1978).
- (41) GRÖGLER, N., HOUTERMANS, F.G. y STAUFFER, H.; *Helv. Phys. Acta* 33, 595 (1960).
- (42) HÄGGSTRÖM, L., WÄPPLING, R. y ANNERSTEN, H.; *Chem. Phys. - Lett.* 4, 107 (1969).
- (43) HAMER, F.; "The Potter's Dictionary of Materials and Techniques", p.26, Pitman Pub., Londres (1975).
- a) *ibídem*; p. 121-124.

- (44) HALL, E.T.; "Two examples of the use of chemical analysis in the solution of archaeological problems", en "Science and Archaeology", p. 156-164. R.H.Brill (ed.). The MIT Press, Massachusetts (1971).
- (45) HALL, E.T.; Nature 257, 335 (1975).
- (46) HEDGES, R.E.M. y MOOREY, P.R.S.; Archaeometry 17, 25 (1975).
- (47) HENNESSY, J.B. y MILLET, A.; Archaeometry 6, 10 (1963).
- (48) HERTZENBERG, C.L.; "Mössbauer spectrometry as an instrumental technique for determinative mineralogy", en Mössbauer effect methodology" Vol.5, p. 209-229. I.J.Gruverman (ed.). Plenum Press, Nueva York(1970).
- (49) HOGG, C.S. y MEADS, R.E.; Mineral. Mag. 37, 607 (1970).
- (50) HUGHES, M.J., COWELL, M.R. y CRADDOCK, P.T.; Archaeometry 18, 19 (1976).
- (51) ICHIKAWA, Y.; Bull.Inst.Chem. Res. Kyoto Univ. 43, 1 (1965).
- (52) JANOT, CH., GIBERT, H. y TOBIAS, C.; Bull. Soc.Fr. Min. Crist. 96, 281 (1973).
- (53) JANOT, CH. y DELCROIX, P.; J. Phys. Col. 35, C-6, 557 (1974).
- (54) KENNEDY, G.C. y KNOPF, L.; Archaeology 13, 147 (1960).
- (55) KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A. y GANGAS, N.H.; J. Phys. Col. 35, C-1, 107 (1974).
- (56) KOSTIKAS, A., SIMOPOULOS, A. y GANGAS, N.H.; J. Phys. Col. 35, C-6, 537 (1974).
- (57) KOSTIKAS, A. y SIMOPOULOS, A.; European Spectroscopy News 1, 10 (1976).
- (58) LARK, P.D., CRAVEN, B.R. y BOSWORTH, R.C.L.; "The handling of chemical data" p. 125. Pergamon Press, Oxford (1969).
- (59) LONGWORTH, G. y WARREN, S.E.; Nature 255, 625 (1975).
- (60) MCKERREL, H., MEJDAHL, V., FRANÇOIS, H. y PORTAL, G.; Antiquity XLVII, 265 (1974).
- (61) MAEDA, Y., SAKAI, H., ONOYAMA, S. y YOSHIDA, E.; J. Phys. Col. 40, C-2, 485 (1979).
- (62) MANCHE, E.P.; J. Chem. Ed. 56 (11), A341 (1979).
- (63) MANIATIS, I., SIMOPOULOS, A. y KOSTIKAS, A.; Libro de Resúmenes de "International Conference on Mössbauer Spectroscopy", C8-1, p.189. Portorož, Yugoslavia (1979).
- (64) MATSON, F.R.; "Some aspects of ceramic technology", en "Science in Archaeology", p. 592-602. D.Brothwell y E. Higgs (eds.) Thames and Hudson, Londres (1969).
- (65) MAZESS, R.B. y ZIMMERMAN, D.W.; Science 152, 347 (1966).
- (66) MÖSSBAUER, R.L.; Z. Physik 151, 124 (1958).
- (67) NOBLE, J.V.; "The Techniques of Attic Painted Pottery", p. 31-33. Faber and Faber, Londres (1966).
- (68) OTON, J.M.; Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid (1976).
- (69) PEACOCK, D.P.S.; Archaeometry 10, 97 (1967).
- (70) PEACOCK, D.P.S.; Proc. Prehist. Soc. 34, 414 (1968).
- (71) PEACOCK, D.P.S.; Antiquity 43, 145 (1969).
- (72) PEACOCK, D.P.S.; Wld. Archaeol. 1, 375 (1970).
- (73) PERINET, G.; "Contribution de la diffraction des rayons X à l'évaluation de la température de cuisson d'une céramique" Trans. 7th Intern. Ceram. Congress, p. 371-376 (1960).

- (74) PERKIN-ELMER; "Analytical methods for atomic absorption spectrometry". Perkin Elmer Ltd., Norwalk, U.S.A. (1973).
- (75) PERLMAN, I. y ASARO, F.; "Deduction of provenience of pottery from trace element analysis". Report UCRL-17937. Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley (1967).
- (76) PERLMAN, I. y ASARO, F.; *Archaeometry* 11, 21 (1969).
- (77) PERLMAN, I. y ASARO, F.; "Pottery analysis by neutron activation", en "Science and Archaeology", p. 182-195. R.H. Brill (ed.). The MIT Press, Massachusetts (1971).
- (78) PRAG, A.J.N.W., SCHWEIZER, F., WILLIAMS, J.L.L.W. y SCHUBIGER, P.A.; *Archaeometry* 16, 153 (1974).
- (79) RALPH, E.K. y HAN, M.C.; *Nature* 210, 245 (1966).
- (80) SAYRE, E.V. y DODSON, R.W.; *Am.J.Archaeol.* 61, 35 (1957).
- (81) SAYRE, E.V., CHAN, L.H. y SABLOFF, J.A.; "High resolution gamma-ray spectroscopic analysis of fine orange pottery" en "Science and Archaeology", p. 165-181. R.H. Brill (ed.). The MIT Press, Massachusetts (1971).
- (82) SCOTT, L.; "Pottery", en "A History of Technology" Vol.I, p. 376-412. C. Singer, E.J. Holmyard y A.R. Hall (ed.). Oxford Press, Oxford (1954).
- (83) SHENBERG, C. y BOAZI, M.; *J. Radioanal. Chem.* 27 (2), 457 (1975).
- (84) SCHNEIDER, G. y HOFFMAN, B.; *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 53, 417 (1976).
- (85) SHEPARD, A.O.; "Río Grande paint ware, a study illustrating the place of ceramic technological analysis in archaeological research". Carnegie Institute, Washington (1942).
- (86) SHEPARD, A.O.; "Río Grande glaze-paint pottery: a test of petrographic analysis", en "Ceramics and Man", p. 62-87. F. T. Matson (ed.). Methuen and Co. Ltd., Londres (1966).
- (87) SIMOPOULOS, A., KOSTIKAS, A., SIGALAS, I. y MOUKARIKA, A.; *Clays and Clay Minerals* 23, 393 (1975).
- (88) STERN, W.B. y DESCOEUDRES, J. P.; *Archaeometry* 19, 73 (1977).
- (89) STEVENS, J.G. y BOWEN, L.H.; *Anal. Chem.* 50, 176R (1978).
- (90) STONE, A.J. (apéndice a: BANCROFT, G.M., MADDOCK, A.G., ONG, W.K., PRINCE, R.H. y STONE, A.J.); *J. Chem. Soc. A*, 1966 (1967).
- (91) STONE, A.J.; *Chem. Phys.Lett.* 6, 331 (1970).
- (92) STONE, A.J., AAGAARD, H.J. y FENGER, J.; *Risø-M-1348 Rep.* (1974).
- (93) TAKEDA, M., KAWAKAMI, O. y TOMINAGA, T.; *J. Phys. Col.* 40, C-2, 472 (1979).
- (94) TAKEDA, M., KAWAKAMI, O., KOBAYASHI, H. y TOMINAGA, T.; *J. Phys. Col.* 40, C-2, 483 (1979).
- (95) TITE, M.S.; "Methods of Physical Examination in Archaeology", p. 114-133 (cap. 4). Seminar Press Ltd., Londres (1975).
- a) *ibídem*; p. 250.
- b) *ibídem*; p. 256-305 (cap. 9).
- (96) TITE, M.S.; *Archaeometry* 11, 131 (1969).

- (97) WEAST, R.C., SELBY, S.M. y HODGMAN, CH.D. (eds.); "Handbooks of Chemistry and Physics", p. F-49, 46^a ed. The Chemical - Rubber Co., Ohio (1965).
- (98) WEINBERG, G.H. y SCHUMAKER, J. A.; "Statistics. An intuitive approach", p. 33 y sig. Wadsworth Publishing Company Inc., California (1962).
- (99) WIDEMANN, F., PICON, M., ASARO, F., MICHEL, H.V. y PERLMAN, I.; Archaeometry 17, 45 (1975).
- (100) YOUNG, W.J. y WHITMORE, F.E.; Far East. Ceram. Bull. 9, 1 (1957).
- (101) ZIMMERMAN, D.W.; Archaeometry 10, 26 (1967).
- (102) ZIMMERMAN, D.W.; Archaeometry 13, 29 (1971).



FUNDACION JUAN MARCH

SERIE UNIVERSITARIA

TITULOS PUBLICADOS

Serie Marrón

(Filosofía, Teología, Historia, Artes Plásticas, Música, Literatura y Filología)

- | | |
|---|---|
| 1 Fierro, A.:
Semántica del lenguaje religioso. | 60 Alcalá Galvé, A.:
El sistema de Servet. |
| 10 Torres Monreal, F.:
El teatro español en Francia (1935-1973). | 61 Mourão-Ferreira, D., y Ferreira, V.:
Dos estudios sobre literatura portuguesa contemporánea. |
| 12 Curto Herrero, F. Fco.:
Los libros españoles de caballerías en el siglo XVI | 62 Manzano Arjona, M.ª:
Sistemas Intermedios. |
| 14 Valle Rodríguez, C. del:
La obra gramatical de Abraham Ibn Ezra. | 67 Acero Fernández, J. J.:
La teoría de los juegos semánticos. Una presentación. |
| 16 Solís Santos, C.:
El significado teórico de los términos descriptivos. | 68 Ortega López, M.:
El problema de la tierra en el expediente de Ley Agraria. |
| 18 García Montalvo, P.:
La imaginación natural (estudios sobre la literatura fantástica norteamericana). | 70 Martín Zorraquino, M.ª A.:
Construcciones pronominales anómalas. |
| 21 Durán-Lóriga, M.:
El hombre y el diseño industrial. | 71 Fernández Bastarreche, F.:
Sociología del ejército español en el siglo XIX. |
| 32 Acosta Méndez, E.:
Estudios sobre la moral de Epicuro y el Aristóteles esotérico. | 72 García Casanova, J. F.:
La filosofía hegeliana en la España del siglo XIX. |
| 40 Estefanía Álvarez, M.ª del D. N.:
Estructuras de la épica latina. | 73 Meya Llopart, M.:
Procesamiento de datos lingüísticos. Modelo de traducción automática del español al alemán. |
| 53 Herrera Hernández, M.ª T.:
Compendio de la salud humana de Johannes de Ketham. | 75 Artola Gallego, M.:
El modelo constitucional español del siglo XIX. |
| 54 Flaquer Montequí, R.:
Breve introducción a la historia del Señorío de Bultrago. | 77 Almagro-Gorbea, M., y otros:
C-14 y Prehistoria de la Península Ibérica. |

- 94 Falcón Márquez, T.:
La Catedral de Sevilla.
- 98 Vega Cernuda, S. D.:
J. S. Bach y los sistemas contrapuntísticos.
- 100 Alonso Tapia, J.:
El desorden formal de pensamiento en la esquizofrenia.
- 102 Fuentes Florido, F.:
Rafael Cansinos Assens (novelista, poeta, crítico, ensayista y traductor).
- 110 Pitarch, A. J., y Dalmases Balañá, Nuria:
El diseño artístico y su influencia en la industria (arte e industria en España desde finales del siglo XVII hasta los inicios del XX).
- 113 Contreras Gay, J.:
Problemática militar en el interior de la península durante el siglo XVII. El modelo de Granada como organización militar de un municipio.
- 116 Laguillo Menéndez-Tolosa, R.:
Aspectos de la realeza mítica: el problema de la sucesión en Grecia antigua.
- 117 Janés Nadal, C.:
Vladimir Holan. Poesía.
- 118 Capel Martínez, R. M.^a:
La mujer española en el mundo del trabajo. 1900-1930.
- 119 Pere Julià:
El formalismo en psicolingüística: Reflexiones metodológicas.
- 126 Mir Curcó, C.:
Elecciones Legislativas en Lérida durante la Restauración y la II República: Geografía del voto.

Serie Verde

(Matemáticas, Física, Química, Biología, Medicina)

- 2 Mulet, A.:
Calculador en una operación de rectificación discontinua.
- 4 Santiuste, J. M.:
Combustión de compuestos oxigenados.
- 5 Vicent López, J. L.:
Películas ferromagnéticas a baja temperatura.
- 7 Salvá Lacombe, J. A.:
Mantenimiento del hígado dador In vitro en cirugía experimental.
- 8 Plá Carrera, J.:
Estructuras algebraicas de los sistemas lógicos deductivos.
- 11 Drake Moyano, J. M.:
Simulación electrónica del aparato vestibular.
- 19 Purroy Unanua, A.:
Estudios sobre la hormona Natriurética.
- 20 Serrano Molina, J. S.:
Análisis de acciones miocárdicas de bloqueantes Beta-adrenérgicos.
- 22 Pascual Acosta, A.:
Algunos tópicos sobre teoría de la información.
- 25 I Semana de Biología:
Neurobiología.
- 26 I Semana de Biología:
Genética.
- 27 I Semana de Biología:
Genética.
- 28 Zugastl Arbizu, V.:
Analizador diferencial digital para control en tiempo real.
- 29 Alonso, J. A.:
Transferencia de carga en aleaciones binarias.
- 30 Sebastián Franco, J. L.:
Estabilidad de osciladores no sinusoidales en el rango de microondas.
- 39 Blasco Olcina, J. L.:
Compacidad numerable y pseudocompacidad del producto de dos espacios topológicos.
- 44 Sánchez Rodríguez, L.:
Estudio de mutantes de *saccharomyces cerevisiae*.
- 45 Acha Catalina, J. I.:
Sistema automático para la exploración del campo visual.
- 47 García-Sancho Martín, F. J.:
Uso del ácido salicílico para la medida del pH intracelular.

- 48 García García, A.:
Relación entre iones calcio, fármacos ionóforos y liberación de noradrenalina.
- 49 Trillas, E., y Alsina, C.:
Introducción a los espacios métricos generalizados.
- 50 Pando Ramos, E.:
Síntesis de antibióticos aminoglicosídicos modificados.
- 51 Orozco, F., y López-Fanjul, C.:
Utilización óptima de las diferencias genéticas entre razas en la mejora.
- 52 Gallego Fernández, A.:
Adaptación visual.
- 55 Castellet Solanas, M.:
Una contribución al estudio de las teorías de cohomología generalizadas.
- 56 Sánchez Lazo, P.:
Fructosa 1,6 Bisfosfatasa de hígado de conejo: modificación por proteasas lisosomales.
- 57 Carrasco Llamas, L.:
Estudios sobre la expresión genética de virus animales.
- 59 Afonso Rodríguez, C. N.:
Efectos magneto-ópticos de simetría par en metales ferromagnéticos.
- 63 Vidal Costa, F.:
A la escucha de los sonidos cerca de T_{λ} en el 4π líquido.
- 65 Andréu Morales, J. M.:
Una proteína asociada a membrana y sus subunidades.
- 66 Blázquez Fernández, E.:
Desarrollo ontogénico de los receptores de membrana para insulina y glucagón.
- 69 Vallejo Vicente, M.:
Razas vacunas autóctonas en vías de extinción.
- 76 Martín Pérez, R. C.:
Estudio de la susceptibilidad magnetoelectrónica en el Cr_2O_3 policristalino.
- 80 Guerra Suárez, M.ª D.:
Reacción de Amidas con compuestos organoaluminicos.
- 82 Lamas de León, L.:
Mecanismo de las reacciones de iodación y acoplamiento en el tiroides.
- 84 Repollés Moliner, J.:
Nitrosación de aminas secundarias como factor de carcinogénesis ambiental.
- 86 II Semana de Biología:
Flora y fauna acuáticas.
- 87 II Semana de Biología:
Botánica.
- 88 II Semana de Biología:
Zoología.
- 89 II Semana de Biología:
Zoología.
- 91 Viéitez Martín, J. M.:
Ecología comparada de dos playas de las Rías de Pontevedra y Vigo.
- 92 Cortijo Mérida, M., y García Blanco, F.:
Estudios estructurales de la glucógeno fosforilasa b.
- 93 Aguilar Benítez de Lugo, E.:
Regulación de la secreción de LH y prolactina en cuadros anovulatorios experimentales.
- 95 Bueno de las Heras, J. L.:
Empleo de polielectrolitos para la floculación de suspensiones de partículas de carbón.
- 96 Núñez Álvarez, C., y Ballester Pérez, A.:
Lixiviación del cinabrio mediante el empleo de agentes complejantes.
- 101 Fernández de Heredia, C.:
Regulación de la expresión genética a nivel de transcripción durante la diferenciación de *Artemia salina*.
- 103 Guix Perlas, M.:
Estudio morfométrico, óptico y ultraestructural de los inmunocitos en la enfermedad celíaca.
- 105 Llobera I Sande, M.:
Gluconeogénesis «in vivo» en ratas sometidas a distintos estados tiroideos.

- 106 Usón Finkenzeller, J. M.:
Estudio clásico de las correcciones radiactivas en el átomo de hidrógeno.
- 107 Galián Jiménez, R.:
Teoría de la dimensión.
- 111 Obregón Perea, J. M.ª:
Detección precoz del hipotiroidismo congénito.
- 115 Cacicedo Egües, L.:
Mecanismos moleculares de acción de hormonas tiroideas sobre la regulación de la hormona tirotrópica.
- 121 Rodríguez García, R.:
Caracterización de lisozimas de diferentes especies.
- 122 Carravedo Fantova, M.:
Introducción a las Orquídeas Españolas.
- 125 Martínez-Almoyna Rullán, C.:
Contribución al estudio de la Manometría Ano-rectal en niños normales y con alteraciones de la continencia anal.
- 127 Marro, J.:
Dinámica de transiciones de fase: Teoría y simulación numérica de la evolución temporal de aleaciones metálicas enfriadas rápidamente.

Serie Roja

(Geología, Ciencias Agrarias, Ingeniería, Arquitectura y Urbanismo)

- 3 Velasco, F.:
Skarns en el batolito de Santa Olalla
- 6 Alemán Vega, J.:
Flujo inestable de los polímeros fundidos.
- 9 Fernández-Longoria Pinazo, F.:
El fenómeno de inercia en la renovación de la estructura urbana.
- 13 Fernández García, M.ª P.:
Estudio geomorfológico del Macizo Central de Gredos.
- 15 Ruiz López, F.:
Proyecto de inversión en una empresa de energía eléctrica.
- 23 Bastarache Alfaro, M.:
Un modelo simple estático.
- 24 Martín Sánchez, J. M.:
Moderna teoría de control: método adaptativo-predictivo.
- 31 Zapata Ferrer, J.:
Estudio de los transistores FET de microondas en puerta común.
- 33 Ordóñez Delgado, S.:
Las Bauxitas españolas como mena de aluminio.
- 35 Juvé de la Barreda, N.:
Obtención de series aneuploides en variedades españolas de trigo común.
- 36 Alarcón Alvarez, E.:
Efectos dinámicos aleatorios en túneles y obras subterráneas.
- 38 Lasa Dolhagaray, J. M., y Silván López, A.:
Factores que influyen en el espigado de la remolacha azucarera.
- 41 Sandoval Hernández, F.:
Comunicación por fibras ópticas.
- 42 Pero-Sanz Elorz, J. A.:
Representación tridimensional de texturas en chapas metálicas del sistema cúbico.
- 43 Santiago-Alvarez, C.:
Virus de insectos: multiplicación, aislamiento y bioensayo de Baculovirus.
- 46 Rutz Altisent, M.:
Propiedades físicas de las variedades de tomate para recolección mecánica.
- 58 Serradilla Manrique, J. M.:
Crecimiento, eficacia biológica y variabilidad genética en poblaciones de dípteros.
- 64 Farré Muntaner, J. R.:
Simulación cardiovascular mediante un computador híbrido.
- 79 Fraga González, B. M.:
Las Giberelinas. Aportaciones al estudio de su ruta biosintética.
- 81 Yáñez Parareda, G.:
Sobre arquitectura solar.

- 83 Díez Viejobueno, C.:
La Economía y la Geomatemática en prospección geoquímica.
- 90 Pernas Gall, F.:
Master en Planificación y Diseño de Servicios Sanitarios.
- 97 Joyanes Pérez, M.ª G.:
Estudios sobre el valor nutritivo de la proteína del mejillón y de su concentrado proteico.
- 99 Fernández Escobar, R.:
Factores que afectan a la polinización y cuajado de frutos en olivo (*Olea europaea* L.).
- 104 Oriol Marfá I Pagés, J.:
Economía de la producción de flor cortada en la Comarca de el Mesme.
- 109 García del Cura, M.ª A.:
Las sales sódicas, calcosódicas y magnésicas de la cuenca del Tajo.
- 112 García-Arenal Rodríguez, F.:
Mecanismos de defensa activa en las plantas ante los patógenos. Las Fitalexinas en la interacción *Phaseolus vulgaris*-*Botrytis cinerea*.
- 114 Santos Guerra, A.:
Contribución al conocimiento de la flora y vegetación de la isla de Hierro (Islas Canarias).
- 120 Vendrell Saz, M.:
Propiedades ópticas de minerales absorbentes y su relación con las propiedades eléctricas.
- 123 Pulido Bosch, A.:
Datos hidrogeológicos sobre el borde occidental de Sierra Nevada.

Serie Azul

(Derecho, Economía, Ciencias Sociales, Comunicación Social)

- 17 Ruiz Bravo, G.:
Modelos econométricos en el enfoque objetivos-instrumentos.
- 34 Durán López, F.:
Los grupos profesionales en la prestación de trabajo: obreros y empleados.
- 37 Lázaro Carreter, F., y otros:
Lenguaje en periodismo escrito.
- 74 Hernández Lafuente, A.:
La Constitución de 1931 y la autonomía regional.
- 78 Martín Serrano, M., y otros:
Seminario sobre Cultura en Periodismo.
- 85 Sirera Oliag, M.ª J.:
Las enseñanzas secundarias en el País Valenciano.
- 108 Orizo, F. A.:
Factores socio-culturales y comportamientos económicos.
- 124 Roldán Barber, H.:
La naturaleza jurídica del estado de necesidad en el Código Penal Español: crítica a la teoría de la exigibilidad de la conducta adecuada a la norma.
- 128 De Esteban Alonso, J.:
Los condicionamientos e intensidad de la participación política.

