

L'espectroscòpia aplicada a l'arqueologia

GEMMA RAURET I DALMAU

Molts arqueòlegs sovint han fet servir algun mètode espectroscòpic per estudiar algun objecte interessant però a vegades s'han trobat amb dificultats a l'hora de saber quin és el millor mètode i quin tipus d'informació en poden obtenir, de cadascun d'ells. L'objecte d'aquest resum és ajudar a aclarir algunes idees sobre què és l'espectroscòpia i com aquesta ajuda l'arqueòleg.

QUÈ ÉS L'ESPECTROSCÒPIA?

L'espectroscòpia és una de les tècniques analítiques més àmpliament emprades en l'anàlisi de materials arqueològics. Aquesta tècnica es basa en la interacció entre l'energia radiant i la matèria. A partir de l'anàlisi d'aquestes interaccions i coneixent el tipus de radiació emprada hom pot deduir les propietats de la matèria que s'estudia.

Per tal de conèixer la naturalesa d'aquestes interaccions convé en primer lloc definir els conceptes d'energia radiant i matèria. L'energia radiant és un tipus d'energia que es comporta a la vegada com una ona electromagnètica i com una partícula. La característica d'una ona electromagnètica és el nombre de períodes per segon o freqüència ν , o bé la longitud d'ona λ , que és la distància lineal entre dos màxims o mínims successius d'una ona, ambdues propietats estan relacionades entre si de la següent manera: $c = \nu\lambda$, on c és la velocitat de la llum. Degut al caràcter d'ona, la radiació presenta el fenomen de la difracció. Com a partícula la radiació rep el nom de fotó i té una energia E , la qual depèn de la freqüència segons l'equació: $E = hc/\lambda$, on h és l'anomenada constant de Plank.

La radiació electromagnètica es classifica segons la seva energia, originant el que es coneix com «espectre electromagnètic». A la figura de la pàgina 24, hom representa la classificació de la radiació en diferents re-

gions espectrals segons la seva energia a què correspon una freqüència i una longitud d'ona. Les regions espectrals són: la dels raigs γ i la dels raigs X, la ultraviolada, la visible, la infrarroja, les microones i les ones de ràdio.

Quan la radiació electromagnètica arriba a un àtom o a una molècula els dóna energia i aquests poden passar a un estat excitat que és poc estable. (Si la radiació es molt energètica, cas dels raigs γ , provoca reaccions nuclears i els fenòmens que tenen lloc no pertanyen al camp de l'espectroscòpia). Els àtoms o les molècules excites per la radiació tornen ràpidament a l'estat fonamental cedint l'energia que havien absorbit ja sigui com a radiació electromagnètica o en una altra forma d'energia. A vegades els àtoms o les molècules passen a l'estat excitat absorbint energia no radiant com a calor o per xocs amb partícules d'elevada energia cinètica i tornen a l'estat fonamental cedint l'energia absorbida en forma d'energia radiant.

Ja que els àtoms i les molècules tenen nivells d'energia definits, la quantitat d'energia que absorbeixen o cedeixen és característica de l'àtom o molècula en estudi. Si les interaccions d'energia tenen lloc amb àtoms, s'originen transicions molt ben definides caracteritzades per espectres de ratlles, si les interaccions són amb molècules s'originen espectres de bandes. Segons l'energia de la radiació, les interaccions són de diversos tipus, així els raigs X o les partícules amb molta energia cinètica interaccionen sempre amb els electrons interns dels àtoms, les radiacions ultraviolades i visibles interaccionen amb els electrons externs dels àtoms o molècules, la radiació infra-roja només és capaç de fer variar la vibració entre els àtoms i dóna sempre informació sobre molècules.

QUÈ ES MESURA?

Per posar en evidència la interacció de la radiació amb la matèria hom mesura les característiques de la radiació absorbida o cedida pels àtoms o molècules. Aquestes característiques són: la longitud d'ona o freqüència, les quals donen informació qualitativa, és a dir sobre el tipus d'àtoms o molècules amb què s'ha produït la interacció, la intensitat de la radiació, nombre de fotons absorbits o emesos, la qual cosa dóna informació quantitativa, és a dir sobre el nombre d'àtoms i molècules que han intervingut en la interacció.

D'una manera molt àmplia els mètodes espectroscòpics es divideixen en dos grups: mètodes d'emissió, els quals mesuren la radiació emesa pels àtoms o molècules excites, i els mètodes d'absorció, els quals mesuren la radiació absorbida pels àtoms i molècules en estat fonamental.

Els mètodes espectroscòpics d'emissió es classifiquen segons el tipus d'energia emprada per l'excitació. A la taula I hom dóna els mètodes d'emissió més importants indicant el tipus d'excitació emprada i el tipus

Taula I
MÈTODES D'EMISSIÓ

	<i>Excitació</i>	<i>Tipus d'interacció</i>	<i>Mostra</i>
O.E.S.	Elèctrica	Electrons externs dels àtoms	Sòlida (destruïtiu)
Fotometria de flama	Calor	Electrons externs dels àtoms	En solució (destruïtiu)
I.C.P.-A.E.S.	Xocs amb àtoms d'argó	Electrons externs dels àtoms	En solució (destruïtiu)
Fluorescència de raigs X	Raigs X	Electrons interns dels àtoms	Sòlida
Microsonda de Raigs X	Raigs X	Electrons interns dels àtoms	Sòlida
Microsonda electrònica	Electrons	Electrons interns dels àtoms	Sòlida

Taula II
MÈTODES D'ABSORCIÓ

	<i>Radiació absorbida</i>	<i>Espècie absorbent</i>	<i>Mostra</i>
A.A.S.	UV o VIS	Electrons externs dels àtoms	En solució (destruïtiva)
UV-VIS	UV-VIS	Electrons externs molècules	En solució (destruïtiva)
IR	IR	Vibracions entre àtoms	Sòlida

d'interacció que té lloc. Tots els mètodes d'emissió són mètodes que donen informació sobre àtoms i originen les espectroscòpies atòmiques. A la taula I també s'indica si la mostra que s'estudia amb aquestes espectroscòpies ha d'ésser sòlida o en dissolució. Els mètodes en què la mostra és excitada per radiació electromagnètica i emet també aquest tipus d'energia s'anomenen mètodes de fluorescència. Si la interacció té lloc en una superfície molt petita, degut a les característiques de l'instrument emprat, el mètode rep el nom de microsonda i dona informació puntual (sobre les característiques d'un punt de la mostra en estudi). Els mètodes classificats com a destructius donen informació de les característiques de tota la mostra analitzada, els classificats com a no destructius només donen informació de la superfície de la mostra.

Els mètodes d'absorció es classifiquen segons el tipus d'energia absorbida i segons quina sigui l'espècie absorbent. A la taula II hom relaciona els mètodes d'absorció més importants indicant si la mostra a estudiar ha d'ésser sòlida o en solució.

COMPARACIÓ DELS PRINCIPALS MÈTODES ESPECTROSCÒPICS

Al comparar els principals mètodes espectroscòpics que s'empren a l'arqueologia hi ha una sèrie de característiques que són les que tenen més interès a l'hora de triar quin és el mètode més adient per resoldre un determinat problema. A la taula III hom dona un resum de les característiques més importants, com el dany que pot comportar l'anàlisi a l'objecte que s'estudia, aspecte de gran interès en peces de valor; tipus d'informació que s'obté o sigui si s'analitza només la superfície o el conjunt de la mostra; nombre d'elements que poden analitzar-se amb una determinada tècnica; l'exactitud del mètode quan s'aplica en anàlisi quantitativa; el cost de l'anàlisi, el qual depèn del cost de la instal·lació i del manteniment del laboratori i finalment el tipus de mostra a la qual el mètode analític és aplicable.

APLICACIÓ DELS MÈTODES ESPECTROSCÒPICS A L'ARQUEOLOGIA

Els mètodes espectroscòpics han sigut emprats a l'arqueologia principalment amb les següents finalitats:

- aclarir fets històrics
- estudiar procedència
- conèixer tècniques de fabricació
- evitar frauds.

Un dels exemples més il·lustratius sobre l'aportació dels mètodes analítics a aclarir fets històrics és la determinació del contingut en or de les

Taula III
COMPARACIÓ DELS PRINCIPALS MÈTODES ESPECTROSCÒPICS

<i>Mètode</i>	<i>Dany</i>	<i>Anàlisi interior o superficial</i>	<i>Elements analitzables</i>	<i>Exactitud</i>	<i>Cost</i>	<i>Aplicacions</i>
O.E.S.	Poc (mg)	I	30 - 40	5 - 10 %	Mitjà	Ceràmica, vidre, objectes metàl·lics
I.C.P.-A.E.S.	Poc (mg)	I	30 - 40	2 %	Mitjà	Ídem
Fluorescència Raigs X	Cap	S	Z > 22	2 - 5 %	Alt - Mitjà	Ceràmica, vidre, pigments, objectes metàl·lics
Microsonda Raigs X	Cap	S (puntual)	Z > 22	2 - 5 %	Alt - Mitjà	Ídem
A.A.S.	Poc (mg)	I	30 - 40	2 %	Baix - Mitjà	Vidre, objectes metàl·lics, ceràmica
IR	Poc		Substàncies orgàniques (Quali)	---	Baix	Ambre, resina, vernissos, etc.

monedes el llarg de la història, així per exemple en el segle VI i a principis del VII els reis germànics encunyen monedes d'or degut a les connexions que tenen amb l'imperi bizantí, quan aquestes connexions es trenquen, cessen les entrades d'or i la llei de les monedes que inicialment era de 23 a 24 quirats passa a un 30 % en Au cap l'any 656. Igualment la concentració de coure en les monedes de plata ajuda a aclarir els canvis en la situació política i econòmica a Siracusa. El contingut en coure en monedes de plata purificades no pot superar l'1 o 2 % de coure, si la concentració és superior, és senyal que aquesta ha estat afegida, doncs bé, entre els anys 474 i 450 abans de Crist s'observen importants fluctuacions en la concentració de coure, la qual cosa s'associa a la fràgil situació política dels tirans de Siracusa els quals foren expulsats l'any 460 abans de Crist. Amb el restabliment de la democràcia tornà a augmentar el contingut en plata a les monedes.

Energia	100 MeV	1 MeV	1 KeV	10^3 cm^{-1}		33 cm^{-1}	1 cm^{-1}
Longitud d'ona		0,1 Å	1 Å	400 nm		500 μm	1 cm
Regions espectrals	Raigs γ	Raigs X	Ultraviolat	Visible	Infra-roig	Microones	Ràdio

Un altre aspecte de gran interès és el saber si un determinat artefacte procedeix d'un lloc geogràfic o d'un altre. Per cada tipus de mostra poden establir-se unes característiques, ja sigui la presència d'un determinat element, o bé la quantitat en què aquest es troba en un objecte fabricat per l'home, de manera que poden establir-se grups que permeten classificar els objectes segons aquestes propietats.

Per dur a terme estudis de procedència cal plantejar en primer lloc un procés d'acumulació de dades. Només amb l'anàlisi acurada d'un nombre elevat de mostres poden establir-se uns grups diferenciats que permeten classificar les mostres de manera inequívoca. En general les mostres que han d'analitzar-se per establir aquestes propietats són mostres no massa valuoses ja que les mostres més apreciades poden haver sigut fàcilment objecte de comerç i poden aportar informacions poc aclaridores especialment quan el grup de mostres analitzades no és gaire nombrós. També és interessant, el fer estudis de procedència, analitzar les matèries primeres que hom suposa varen ésser emprades en el procés de fabricació.

L'anàlisi proporciona també una bona manera de fer evident possibles frauds en objectes antics, basant-se en la composició qualitativa o quantitativa de l'objecte estudiat. Així per exemple l'anàlisi qualitativa és molt

adient en el cas d'alguns pigments, la composició química dels quals ha variat al llarg dels segles, com succeeix amb el pigment blanc, el qual en les pintures antigues és blanc de plom, a partir de l'any 1832 apareix el blanc de zinc i des de l'any 1920 té importància el blanc de titani. En altres casos és l'anàlisi quantitativa la que aporta informació sobre possibles enganys, com passa amb l'anàlisi de monedes de plata, les quals sempre solen anar acompanyades de petites quantitats d'or, actualment però els processos de purificació són molt més elaborats que abans i el contingut en or en les monedes de plata actuals és extremadament baix, per tant una moneda de plata amb un contingut d'or anormalment baix és sospitosa d'encunyament recent.

CONCLUSIÓ

Com a conclusió d'aquest breu resum sobre el fonament i sobre les possibilitats d'aplicar l'anàlisi espectroscòpica a l'arqueologia hom pot afirmar que aquesta tècnica és de gran interès però que per a poder aplicar-la convenientment com a ciència auxiliar a l'arqueologia és necessari en primer lloc reunir àmplia informació sobre la composició de diversos tipus de materials que poden ésser estudiats. Això requereix un esforç considerable puix un programa complet d'anàlisi és llarg i car; ara bé, aquesta és l'única manera d'obtenir informació de la qual es podran derivar conclusions vàlides.

BIBLIOGRAFIA

- OLSEN, E. D.: *Modern Optical Methods of Analysis*. McGraw-Hill, 1975.
GOFFER, Z.: *Archaeological Chemistry*. John Wiley and Sons, 1980.
BROTHWELL, D., and HIGGS, E. ed.: *Science in Archaeology*. Thames and Hudson. London, 1969.
BECK, C. W. ed., *Archaeological Chemistry*. Advances in Chemistry Series, 138. American Chemical Society, 1974.
CARTER, G. F. ed.: *Archaeological Chemistry*. Advances in Chemistry Series, 171. American Chemical Society, 1978.