

CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ARQUEOLÓGICOS

Eusebio Alarcón Real⁽¹⁾, María José Feliu⁽¹⁾ y Joaquín Martín Calleja⁽¹⁾

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al aplicar distintas técnicas instrumentales basadas en la medida de propiedades físico químicas de los carbones obtenidos en laboratorio (a partir de maderas actuales) y sus cenizas.

Asimismo se exponen los resultados de aplicar algunas de dichas técnicas a carbones de muestras reales tomadas en yacimientos arqueológicos de Cádiz.

Palabras clave: Antracología, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), energía dispersiva de rayos X (EDS), colorimetría, ph, conductividad, espectroscopía infrarroja, termogravimetría.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando en un yacimiento aparecen restos de carbones estos habitualmente proceden de maderas que han sido expuestas a los efectos de una combustión incompleta. Estas maderas pueden haber formado parte de material mobiliario o de empalizadas, que sufrieron los efectos de algún incendio fortuito, o bien se tratan de fuegos controlados tales como fogones para la comida, hornos para la fabricación de cerámicas, tumbas de incineración, etc.

Por regla general estos carbones vegetales conservan bien la estructura interna anatómica del árbol o arbusto del que proceden y, por tanto pueden ser fácilmente clasificados con la ayuda de un microscopio óptico de iluminación intraocular, o si deseamos mayor calidad de imagen, con microscopía electrónica de barrido. Este tipo de estudios conforma el campo de la antracología.

El trabajo que se presenta añade al método anatómico y morfológico anteriormente referido, un estudio sobre técnicas que pueden añadir más datos para caracterizar un

⁽¹⁾ Grupo de Investigación: Síntesis, caracterización y evolución de materiales. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Polígono Río San Pedro. Puerto Real (Cádiz).

carbón arqueológico, aportar información sobre el yacimiento y consecuentemente a la historia del mismo.

Hemos tomado como referencia dos especies pertenecientes a los dos grandes grupos de árboles y arbustos: por un lado las angiospermas, de la cual se ha elegido el chopo (*populus s.p.*) y por otro lado de las gimnospermas el pino tea (*pinus tadea*), para valorar las técnicas en función de la capacidad de los datos obtenidos para distinguirlas. La metodología desarrollada en las especies patrón la hemos aplicado en los carbones de tres excavaciones de la ciudad de Cádiz y podemos aventurar alguna conclusión al respecto en función de los datos obtenidos.

1.1. OBTENCIÓN DE LOS CARBONES

Los carbones de estudio fueron obtenidos en laboratorio por combustión incompleta a partir de madera de las especies patrón, las cuales se introducían en recipientes adecuados (principalmente crisoles), tapados y posteriormente bien envueltos en papel de aluminio e introducidos en el horno, de tal forma que, al subir la temperatura a unos 350-400 °C, se consiguiera, en el interior del crisol, una atmósfera pobre en oxígeno durante aproximadamente 1 1/2 hora, lo que favorecía su carbonización.

2. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

2.1. INSTRUMENTACIÓN

Se ha utilizado el microscopio óptico con iluminación intraocular modelo Nikon ALPHAPHOT 2 YS 2, el cual fue conectado a una cámara de video SONY CCD IRIS de alta resolución, para la toma de fotografías. Algunas de las fotografías fueron tomadas con filtro de luz polarizada y a través de lamina 1/4 de onda con lo que se detectan posibles cristalizaciones formadas en el interior de los vasos.

Para el corte de las muestras se utilizó cortadora con disco de diamante, lo que nos permitía realizar cortes muy finos de las muestras.

2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron cortadas usando la cortadora referida según los tres planos anatómicos: transversal, longitudinal radial y longitudinal tangencial. Los cortes deben ser frescos ya que A. Cecilia Western [1], el corte no permanece invariante en el tiempo, sino que se van acumulando restos de polvo que le hace perder claridad y nitidez. Asimismo siguiendo la misma autora, debido a la poca profundidad de campo, cuanto más finos y planos fueran estos cortes se dispone de muestras más fáciles de visualizar para su interpretación.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESPECIE Y OTRAS OBSERVACIONES DE INTERÉS

Una vez observada la muestra al microscopio se identifica la especie de procedencia atendiendo a las morfologías estructurales que presenta, para ello podemos acudir

a distintas guías de clasificación, algunas de ellas vienen citadas por Stéphanie Thiébaud en su estudio [2]. Esto forma una parte esencial de inicio del trabajo, ya que según las publicaciones y estudios ya realizados dentro de este campo, supone la primera caracterización que nos servirá de guía y referencia para el resto de los métodos empleados.

Usando luz polarizada y observación a través de una lamina de 1/4 de onda pudieron detectarse, en el pino tea, numerosas cristalizaciones en el interior de las traqueidas.

Dichas imágenes fueron registradas en fotografía constituyendo lo que Raquel y Josep Miquel Pique i Huerta [3] denominan IDC (Imagen Digitalizada del Carbón).

2.4. TRATAMIENTO DE IMÁGENES Y CLASIFICACIÓN

A partir de las fotografías obtenidas y siguiendo la propuesta de Raquel y Josep Miquel Pique i Huerta, podemos establecer un registro gráfico siguiendo los siguientes pasos en el tratamiento de imágenes por *software*:

- Contorneado: Detección de cambios bruscos de nivel de gris en la IDC.
- Limpieza de contornos y elementos no deseados.
- Proceso de cierre de contornos y rellenado.
- Proceso de binarización.

Una vez obtenida la IDC con los elementos extraídos, se establecen los denominados descriptores, así como efectuar medidas de dichos elementos, los cuales pueden ser usados en su clasificación. A modo de referencia, los citados autores, proponen en el caso particular de las angiospermas, los siguientes descriptores referidos a las traqueas vistas desde el plano transversal:

- Tipo de porosidad: anular, difusa, flameada.
- Por agrupamiento: aisladas, agrupadas, agrupadas en filas radiales.
- Por disposición: radial, agrupadas en bandas tangenciales, alineadas al inicio del anillo de crecimiento.
- Progresión del tamaño de las tráqueas: disminución progresiva desde el inicio al final del anillo de crecimiento o bien el mismo tamaño desde el inicio al final. Más abundantes en el leño inicial.
- Respecto al tamaño: muy pequeñas (10 a 30); pequeñas (20 a 60), medianas (50 a 100), grandes (100 a 250) y muy grandes (250-500).
- Según la cantidad: muy abundantes y poco abundantes.

Aplicados a nuestra especie patrón podemos comprobar como la IDC (figura 1) concuerda con los descriptores correspondiente al chopo:

1. Porosidad difusa.
2. Tráqueas agrupadas radialmente de dos a tres con alguna aislada.

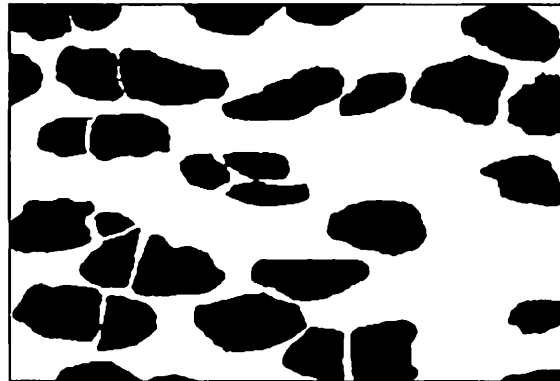


Figura 1. IDC con traqueas extraídas de la especie chopo.

3. Mismo tamaño tráqueas en leños inicial y final.
4. Tráqueas de tamaño mediano.

De igual manera, en el caso del *pinus tadea*, por la forma uniforme del plano transversal, carente de tráqueas y con la presencia de traqueidas, así como de algunos elementos longitudinales como las punteaduras areoladas, podemos caracterizar que efectivamente corresponde al grupo de las coníferas concretamente de las pináceas.

2.5. VALORACIÓN DE LA TÉCNICA

La limitación con la que nos encontramos en esta técnica es la poca profundidad de campo que se obtiene, lo cual nos dificulta la recogida de buenas imágenes para su caracterización y clasificación.

3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

3.1. INSTRUMENTACIÓN (SEM Y EDS)

En sus distintas modalidades de SEM: utilizando detector de Electrones Secundarios (SE) y retrodispersados (BSE), se ha empleado el Microscopio Electrónico JEOL JSM 820, perteneciente a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz.

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron cortadas, en la misma forma que para el caso de MO siguiendo los tres planos anatómicos, pero posteriormente fueron fijadas sobre soporte metálico de los usos habitualmente en microscopía electrónica, por medio de una cinta conductora doble adhesiva y sometidas a recubrimiento con una capa de oro de unos 20 nm de espesor mediante un proceso de "sputtering".

3.3. RESULTADOS OBTENIDOS

En primer lugar, en la modalidad SE hemos obtenido una calidad de imagen muy superior a la obtenida para el caso de microscopía óptica, con mayor aumento, pro-

fundidad de campo y resolución, lo que nos ha permitido realizar fotografías muy nítidas para la caracterización anatómica y morfológica, visualizando con mucha mayor claridad y detalle aquellos aspectos que pudieran resultar de interés, así como una mejor medida de las estructuras deseadas.

La modalidad BSE nos permite encontrar heterogeneidades composicionales, como tal es el caso de las partículas observadas anteriormente en MO con luz polarizada en el pino tea, las cuales fueron confirmadas por esta técnica y posteriormente analizadas por EDS.

Ambas técnicas combinadas nos permite hacernos una idea bastante fidedigna de la composición elemental de las partículas encontradas en los carbones, identificándose las partículas detectadas en el pino tea con cristalizaciones de hierro y manganeso, entre otros elementos.

Aplicando esta técnica a otra especie de pino (*pinus pinaster*), pudo detectarse la existencia de partículas cristalinas de plata (figura 2), cuya explicación aún no hemos desentrañado a la espera de profundizar en estudios más detallados, pero que nos refleja la validez de la técnica en la caracterización de carbones.

4. PÉRDIDA DE MASA POR CALCINACIÓN Y ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La calcinación de la madera es un complejo proceso que en términos generales podríamos describir en los siguientes pasos: desecación y destilación de los compuestos más volátiles, carbonización por combustión incompleta de las estructuras leñosas y finalmente combustión completa de los esqueletos leñosos carbonizados. En las muestras de carbón, éstos han pasado las dos primeras fases y por lo tanto sólo queda la última fase del proceso donde podrá observarse una fuerte pérdida de masa a temperatura entre 350 y 400 °C.

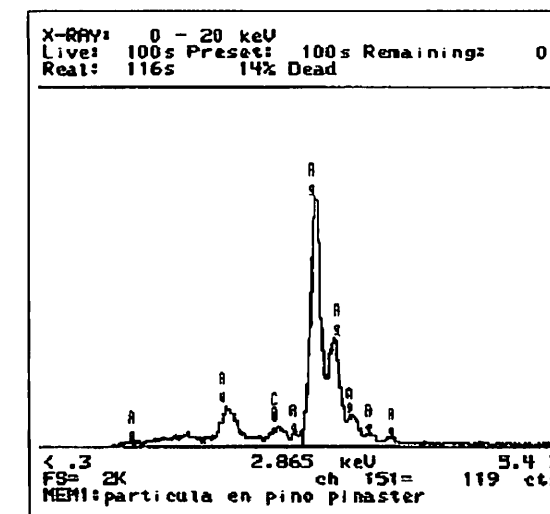


Figura 2. Análisis EDS de partícula detectada en pino pinaster.

4.1. INSTRUMENTACIÓN Y MODO OPERATIVO

En esta técnica se utilizó un equipo de gravimetría de diseño propio consistente en el siguiente dispositivo: horno modelo el cual nos permite realizar un control de la temperatura, definir el número de rampas (etapas de subida), los respectivos tiempos de parada en cada rampa y la velocidad de subida de la temperatura. En el interior del horno se instaló un detector de temperatura y un crisol de pirex, colgado de una balanza de precisión situada en el exterior del horno, modelo CSF 1200, ambos conectados a un sistema informático el cual recoge cada cuatro segundos los datos de masa residual y temperatura para su posterior tratamiento con software de tratamiento de datos. En todos los casos se siguió el siguiente procedimiento:

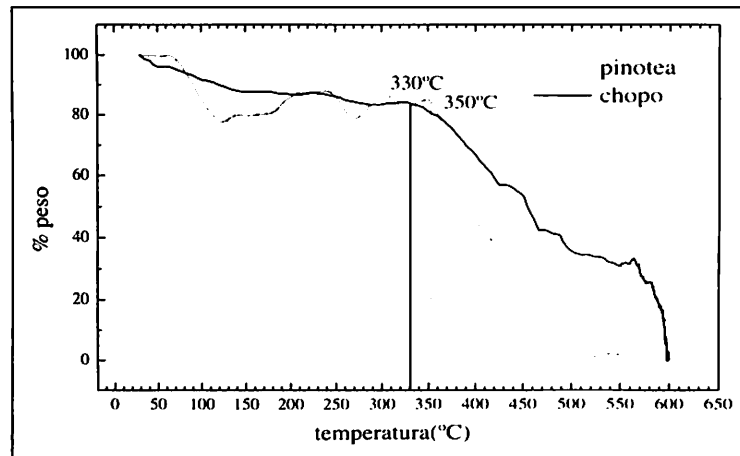
- Temperatura de inicio: ambiental del laboratorio (aproximadamente 24-28 °C).
- Una rampa de subida a razón de 5 °C/minuto.
- Temperatura final 650 °C.
- Tiempo de residencia: no inferior a una hora.

Para el ensayo de pérdida de masa por calcinación, se pesó una cantidad conocida de polvo de carbón con una precisión de 0,0001 gramos con la balanza modelo Mettler AE-200, se sometió a calcinación total a 650 °C durante más de una hora y finalmente el residuo fue nuevamente pesado.

4.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para considerar un proceso *standard* igual para todas las muestras se realizó la siguiente preparación:

- En atmósfera muy pobre en aire, elevación de la temperatura hasta 650 °C por tiempo no inferior a una hora.



Gráfica 1. Termogramas comparados de las dos especies estudiadas con los puntos T.C. marcados.

- Molido de la muestra, tamizada hasta obtener polvo de carbón de un tamaño medio inferior a 0,040 mm.

4.3. RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados de termogravimetría son presentados en la gráfica 1 donde pueden observarse las temperaturas de comienzo de la combustión (T.C.).

Los resultados obtenidos para la pérdida de masa por calcinación son presentados en la tabla 1.

Tabla 1. Datos característicos de las muestras: P.B. peso antes de calcinar, P.C. peso tras la calcinación, % R del residuo, T.C. temperatura de comienzo de la combustión.

Muestra	P.B.	P.C.	% R	T.C.
Chopo	0,3057	0,0347	11,35	330
Pino Tea	0,4200	0,0031	0,74	350

5. MEDIDAS DE LAS PROPIEDADES QUÍMICO FÍSICAS DE LAS CENIZAS: PH, CONDUCTIVIDAD Y CARACTERIZACIÓN DEL COLOR

5.1. INSTRUMENTACIÓN

5.1.1. Espectrómetro Ultravioleta-Visible Otsuka MCPD-1100 (Cromaticidad)

Equipado con fibra óptica tanto para el sistema de iluminación como para el de captación de la luz reflejada. Software de cálculos matemáticos, colorimétricos y de representaciones gráficas: Otsuka Electronics CO. LTD.

La determinación de la reflectancia difusa dentro del rango de las frecuencias del visible presenta además las siguientes características:

- El sistema de iluminación consta de una lámpara sobrevoltada y filtrada que permite obtener una emisión próxima al iluminante teórico D65.
- Como blanco patrón se ha usado una pastilla de polvo prensado de MgO.
- La geometría de iluminación/observación empleada corresponde a la 0/45, que corresponde a una iluminación normal de la superficie y un ángulo de observación de 45°.

5.1.2. Conductímetro y pH-metro. Baño termostático

En todas las medidas se usó el conductímetro CRISON modelo 524 y el pH-metro CRISON modelo 507, ambos con compensador automático de temperatura y lectura directa por inmersión en la disolución. Para conseguir las condiciones de isotermicidad se usó baño termostático programado a 25 °C.

5.2. PREPARACIÓN DE LAS CENIZAS Y MODO OPERATIVO

Se tomó cantidad de ceniza la cual se dispersó en medio acuoso hasta alcanzar la proporción final standard de 0,005 gramos por 50 cc de agua destilada. La suspensión obtenida se estabiliza térmicamente en baño termostático a 25 °C.

5.3. RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados obtenidos son presentados en la tabla 2, donde se pueden comparar las variaciones obtenidas entre ambas muestras, sobre todo para el caso de la conductividad, donde se pueden apreciar diferencias considerables. Las coordenadas cromáticas corresponden a colores claramente diferenciados, que por cuestiones técnicas de publicación no pueden ser presentados en este trabajo, aunque pueden ser fácilmente introducidas en cualquier programa informático de imagen que cuente con dichas coordenadas y podrá visualizarse el color del que se trata.

En definitiva podemos concluir que esta metodología puede servir para apoyar los resultados obtenidos con las técnicas anteriores.

Tabla 2. Datos físico químicos de las cenizas estudiadas: pH, C σ conductividad en μ S.cm⁻¹ y coordenadas cromáticas L*, a*, b*.

Muestra	pH	C σ	Cromaticidad			
			Apreciación visual	L*	a*	b*
Chopo	8,07	163,8	Gris claro	75,8	0,4	-0,4
Pino tea	9,16	71,5	Ocre	79,2	3,7	8,7

6. ANÁLISIS DE LAS CENIZAS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

6.1. INSTRUMENTACIÓN

La misma que fue explicada con anterioridad en el punto 3.1. aplicándose en este caso sobre las cenizas obtenidas tras la calcinación.

6.2. RESULTADOS OBTENIDOS

En el estudio de las cenizas por esta técnica obtenemos la composición química elemental de aquellas morfologías seleccionadas en la imagen del monitor del microscopio. Los espectros obtenidos con las dos muestras patrón (figuras 3 y 4), nos muestran los elementos esperados para un vegetal (C, K, Ca, Mg, Si), pero en las muestras de pino se detecta, además, una proporción alta de un elemento que no aparece en otras cenizas estudiadas y que además se repite en dichas especies: el manganeso.

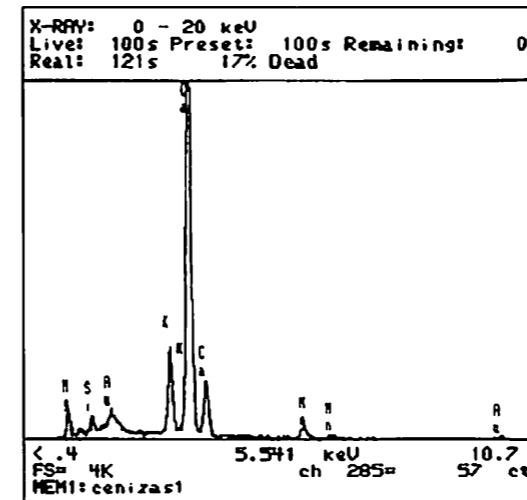


Figura 3. Análisis de cenizas por EDS de la especie pino.

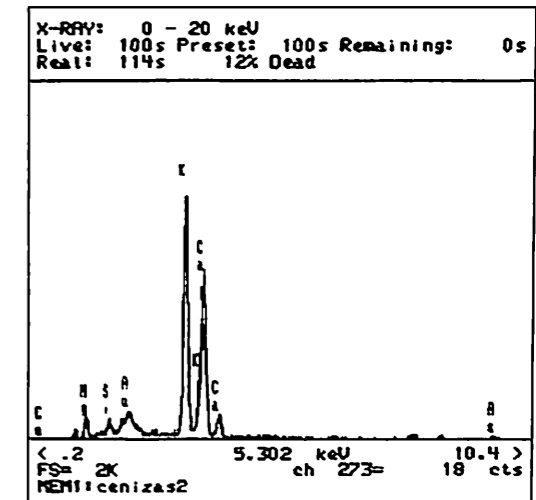


Figura 4. Análisis de cenizas por EDS de la especie chopo.

7. ESPECTRÓMETRO INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

7.1. INSTRUMENTACIÓN

Un espectrómetro FT-IR trabaja basándose en el mismo principio que un espectrómetro simple de IR. Su mecanismo se basa en dos componentes: un banco óptico y un ordenador.

El banco óptico mide la intensidad de la radiación IR obteniéndose un interferograma que contiene información sobre todas las frecuencias presentes en el haz analizado. El ordenador lee el interferograma y utiliza un proceso matemático llamado transformada de Fourier para obtener la información de cada frecuencia presente en el espectro.

7.2. RESULTADOS OBTENIDOS

Aplicada esta técnica sobre las cenizas de las dos muestras de trabajo iniciales (figura 5), no se observa que exista un parámetro diferenciador entre ambas. En el chopo existe, aproximadamente a los 1.050 cm⁻¹, un pico identificado como isometil propil celulosa. Esto más que un punto de diferencia pudiera tratarse de restos de ceniza aún sin carbonizar completamente.

8. CONCLUSIONES

La caracterización de carbones arqueológicos mediante las técnicas que hemos aplicado es eficaz para distinguir especies y deducir las circunstancias que rodean o han influido en la situación presente de la muestra. Sin embargo unas determinaciones han sido más decisivas que otras:

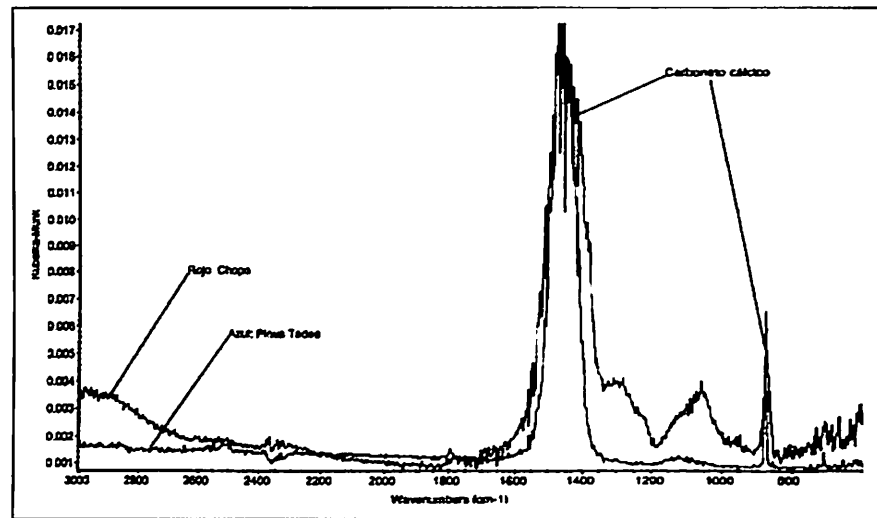


Figura 5. Espectro FT-IR de ambas especies.

- La microscopía óptica y la microscopía electrónica con la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X proporcionan resultados sumamente útiles y han sido la base de las conclusiones.
- La determinación del color, las medidas físico químicas de pH y conductividad, aportan datos que apoyan los resultados de las técnicas anteriores.
- La termogravimetría no ha sido determinante en la distinción de especies, tal vez debido a la poca sensibilidad del instrumental utilizado.
- La espectroscopia FT-IR, en principio, no parece una técnica válida para la caracterización de carbones.
- Los datos obtenidos sirven para extraer conclusiones desde el punto de vista arqueológico.
- A partir de la caracterización hemos podido establecer relaciones entre los resultados de muestras actuales y las de distintos yacimientos y planteamos como hipótesis a confirmar con un mayor número de casos, que la especie "pino" fija el manganeso en mayor proporción.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Don Brothwell y Eric Higgs, compiladores, *Ciencia en arqueología*.
- [2] Stéphanie Thiébaud, *L'Homme et le milieu végétal*. Documents d'Archéologie Française. Editions de la Maison des Sciences de l'Homme Paris.
- [3] Raquel y Josep Miquel Piqué i Huerta, 1991, *Aplicación del tratamiento de imágenes digitalizadas al análisis antracológico: un ensayo de determinación automática*, Nuevas tendencias en arqueología, C.S.I.C.
- [4] AENOR (Instituto Español de Normalización). *Normas UNE: C.T.72 Iluminación y Color*, Madrid.

- [5] Bacci, M., Baronti, S., Casini, A., Lotti, F., Picollo, M. y Casazza, O., 1992, *Non-Destructive Spectroscopic Investigations on paintings using Optical Fibers*, *Material Issues in Art and Archaeology III* 267, 265-283. (Materials Research Society Symposium Proceedings.)
- [6] C.I.E., 1932, *Proceedings of 1931 C.I.E. Conference*, Cambridge University.
- [7] Edreira, M.C., Felu, M.J. y Martín, J., *Caracterización químico-física de las pinturas murales de la Casa del Mitreo de la ciudad de Mérida (Badajoz)* (en prensa).
- [8] Felu Ortega, M.J., 1994, *Aplicación de la Microscopía Electrónica de Barrido a la Arqueometría*, Tesis Doctoral, Servicio de publicaciones, Universidad de Cádiz. ISBN 84-7786-181-1.
- [9] Felu, M.J. y Martín, J., *Colaboración en la Misión Arqueológica Española en Pompeya*, Comisión Internacional de Estudios de Pompeya, 1994 (en preparación).
- [10] Gilabert, E.J., 1992, *Medida del Color*, Universidad Politécnica de Valencia, ISBN 84-7721-185-X.
- [11] Martín, J., Felu Ortega, M.J., Edreira, M.C. y Guiral, C., 1996, Roman Paintings characterisation from Thermal Baths In Campo Valdés (Spain). Chromatic and Electron Microscopy Analysis, *Revue d'Archeometrie*, Supplement, 83-86.
- [12] Wyszecki G. y Stiles, W.S., 1982, *Color Science*, John Wiley & Sons. ISBN 0-471-02106-7, New York.
- [13] Joaquín Martín Calleja, *Caracterización de muestras arqueológicas*, Informe del contrato OT 57/97.