

NUEVAS APLICACIONES DE LA TERMOLUMINISCENCIA A LA DATACIÓN ABSOLUTA DE ARTE RUPESTRE

*P. Beneitez⁽¹⁾, T. Calderón⁽²⁾, A. Millán⁽²⁾, P. Arias⁽³⁾, R. Ontañón⁽³⁾,
C. González⁽³⁾ y A. Moure⁽³⁾*

Resumen

En el presente trabajo se describe una nueva metodología para la datación por termoluminiscencia (TL) de muestras arqueológicas ricas en carbonato de calcio, que pueden ser datadas si la emisión de TL es filtrada a través de un filtro Newport OG-550.

Palabras clave: termoluminiscencia, arte rupestre, carbonato cálcico.

1. INTRODUCCIÓN

Desde una perspectiva general, parece ampliamente aceptado el hecho de que, tanto en lo referente a las condiciones experimentales de trabajo (por ejemplo, el uso de un fotocátodo bialcali EMI 5265 QB y filtro de color azul) como metodológicas (grano fino, de inclusión de circón, etc.), la datación absoluta por termoluminiscencia (TL) parece haber conseguido establecer unas condiciones de trabajo que aparecen como concluyentes. No obstante, y como ha sido reconocido desde hace tiempo [1], un tanto por ciento relativamente importante de cerámicas ricas en carbonato cálcico no pueden ser datadas con esta técnica. En este sentido, y tratando de solucionar este problema se ha comenzado a trabajar en el campo de la datación geológica utilizando el carbonato cálcico [2, 3, 4, 5 y 6] introduciendo algunas novedades a la técnica, aunque con éxito desigual. En estos trabajos, todo parece indicar que el carbonato cálcico sería un buen candidato como mineral dosímetro.

⁽¹⁾ Departamento de Química Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Cantoblanco, Madrid.

⁽²⁾ Departamento de Química Agrícola-Geología-Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Cantoblanco, Madrid.

⁽³⁾ Departamento de Ciencias Históricas. Universidad de Cantabria. 39005 Santander.

2. CONTEXTO ARQUEOLÓGICO

El aspecto más novedoso de este trabajo es la aplicación de nuevas metodologías a la datación del arte rupestre prehistórico, ya que se pone de manifiesto la validez de la técnica de datación para materiales ricos en carbonatos, sobre los cuales existían representaciones paleolíticas. Así mismo esta metodología ha servido para la datación en varios depósitos estratigráficos, lo cual ha permitido atisbar la posibilidad de adoptar el método para la datación de manifestaciones artísticas paleolíticas asociadas a costras, así como correlacionar estos niveles con diferentes momentos ocupacionales. En este trabajo presentamos los resultados de las dataciones de TL de las Cuevas de la Garma y de Venta de La Perra (Santander).

Esta investigación de carácter multidisciplinar tiene dos objetivos correspondientes a las dos disciplinas implicadas en el desarrollo del mismo.

a) Desde el punto de vista arqueológico, permite abordar la datación de una parte relevante del arte rupestre Cantábrico, hasta ahora imposible de fechar por otros procedimientos, más allá de las atribuciones estilísticas: los grabados y las pinturas ejecutadas con pigmentos minerales, que constituyen la gran mayoría de las figuraciones paleolíticas y a los que no es aplicable la metodología más utilizada en la datación directa del arte rupestre, el radiocarbono.

b) En el campo de la investigación aplicada, estos trabajos pueden ser también de gran utilidad, dado que amplían el campo de trabajo de la datación absoluta por termoluminiscencia.

3. CONTEXTO EXPERIMENTAL

La caracterización previa de los minerales componentes de las cerámicas fue llevada a cabo mediante el método de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips 2000.

Las medidas de Termoluminiscencia 2D se realizaron en un equipo Riso TLDA-10 siguiendo la metodología establecida del grano fino [7]. Después de cinco días a 50 °C las muestras preparadas fueron procesadas para el cálculo de la Dosis Equivalente (ED) siguiendo el método de las Dosis Aditivas (DA). Para estas medidas las condiciones experimentales pueden considerarse como las usuales, esto es: vacío previo, gas de alta pureza y la presencia de filtro de color HA-3 entre el horno y el fotomultiplicador (EMI 9652 QB). Se realizó un segundo conjunto de medidas de TL, de las mismas muestras, con objeto de calcular nuevamente la ED, pero esta vez intercalando un filtro óptico (NEWPORT OG-550) entre la muestra y el correspondiente tubo fotomultiplicador. Este filtro tiene la ventaja de aislar solamente la longitud de onda correspondiente a la emisión característica de los carbonatos, que como se sabe está situada entre 610 y 630 nm.

La efectividad de las partículas alfa para producir TL (con relación a las partículas beta), esto es el valor $-k$, fue determinada mediante el suministro de dosis alfa crecientes, procedentes de una fuente de ^{241}Am , con una tasa de dosis de 0,0297 mGy/s. Los cálculos para el correspondiente valor de k fueron obtenidos en la región de temperaturas correspondiente al "plateau" de la curva resultante de la representación de Termoluminiscencia natural (TLn) / Termoluminiscencia inducida por irradiación beta (TLi) frente a la temperatura [5 y 8].

El cálculo de la Dosis Anual (DA), para cada muestra, fue realizado mediante la combinación de dos tipos de medidas, por un lado la determinación de la actividad beta procedente del ^{40}K presente en las muestras mediante un sistema de recuento Geiger-Muller, y por otra la medida de la actividad alfa procedente del Uranio y Torio, también presentes en las muestras, en este caso usando un sistema de recuento de centelleo sólido (ZnS). En este último método, no se observaron pérdidas de actividad como consecuencia de posibles escapes de Radon. La actividad gamma procedente de la radiación cósmica fue medida "in situ", a la toma de muestras, mediante un sistema de recuento de centelleo sólido INa(Tl). Las conversiones de las velocidades de recuento alfa, beta, gamma y cósmica, han sido realizadas sobre la base de los trabajos de Nambi y Aitken [9].

Para la obtención de los correspondientes espectros de emisión de las cerámicas aquí estudiadas, se utilizó un equipo de termoluminiscencia 3-D, previamente descrito en la referencia [10].

Las muestras de calcita utilizadas como patrón referencia en este estudio fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX).

Con objeto de comprobar si la calcita puede ser utilizada como un dosímetro convencional de radiación se irradiaron con radiación gamma, procedente de una fuente de ^{60}Co diferentes muestras de calcita triturada a dosis comprendidas entre 500 Gy y 30 kGy, a una tasa de dosis de 4,45 kGy/h. A estas muestras se les suspendió en acetona y posteriormente fueron pipeteadas sobre discos de acero inoxidable contenidos en tubos de ensayo para permitir la correspondiente evaporación del solvente y la obtención de las muestras minerales para su lectura por TL.

4. DISCUSIÓN

La tabla 1 presenta la caracterización mineralógica de los componentes mayoritarios detectados en las muestras estudiadas y correspondientes a los yacimientos arqueológicos La Garma y Venta de la Perra. Como puede observarse, los minerales que componen estas muestras corresponden a aquellos considerados como usuales, esto es: feldespato, cuarzo para la cerámica y para las costras estalagmíticas el componente mayoritario es calcita.

Como ha sido comentado anteriormente, parece ampliamente aceptado el hecho de que en las condiciones de trabajo protocolarias establecidas para la datación por TL, utilizando la metodología de grano fino, debe asumirse al menos dos condiciones: a) la muestra polimineral procedente de la cerámica se comporta como un dosímetro en el rango considerado de tiempo y dosis de radiación; b) la emisión termoluminiscente de las muestras después de irradiación beta en el laboratorio, siguiendo una estrategia de dosis aditiva, está situada en la región azul-visible (300-500 nm) del espectro de radiación electromagnética, que es precisamente la región en la cual la mayoría de fotomultiplicadores utilizados tienen mayor eficiencia cuántica (son más sensibles). Que nosotros sepamos y hasta el momento, esto es sólo una consideración de tipo práctico, está claro que la interposición de un filtro azul (por ejemplo UG-11) a la entrada del detector reduce la señal roja procedente del horno y con esto mejoramos la calidad de la señal de la muestra, lo cual demostraría que existe emisión en esta región del espectro, pero no ha sido demostrado hasta el momento que ésta sea la mejor o al menos sea la única opción. En cambio, sí se ha detectado desde hace tiempo la existencia de cierto tipo de cerámicas que presentan grandes dificultades para ser datadas por TL [1].

Tabla 1. Caracterización mineralógica por Difracción de rayos X; xxx: muy abundante, xx: abundante y x: minoritario.

Yacimiento	Muestra Ref. Lab.	Mineral 1 Cuarzo	Mineral 2 Feldespatos	Mineral 3 carbonato cálcico	Localización en el Yacimiento
La Garma A	Mad-644	—	—	xxx	Costra Estalagmítica. Mad-18. N° Inv. 1316
La Garma A	Mad-646	—	—	xxx	Costra Estalagmítica. Mad-23. N° Inv. 1312
La Garma A	Mad-647	xxx	x	xx	Cerámica incrustada en costra Estalagmítica Mad-22
La Garma A	Mad-648	—	—	xxx	Costra Estalagmítica Mad-21. N° Inv. 1310
Venta de la Perra	Mad-984	—	---	xxx	Costra estalagmítica soporte de Pinturas. Mad-27
Venta de la Perra	Mad-985	---	---	xxx	Costra estalagmítica que cubre las pinturas de la Mad-984

Siguiendo esta idea, se ha obtenido el espectro de emisión termoluminiscente (TL-3D) de las muestras arqueológicas. El ejemplo más significativo se presenta en las figuras 1a y 1b, en ellas se muestra una representación tridimensional de la intensidad de termoluminiscencia frente a la temperatura y longitud de onda correspondiente a

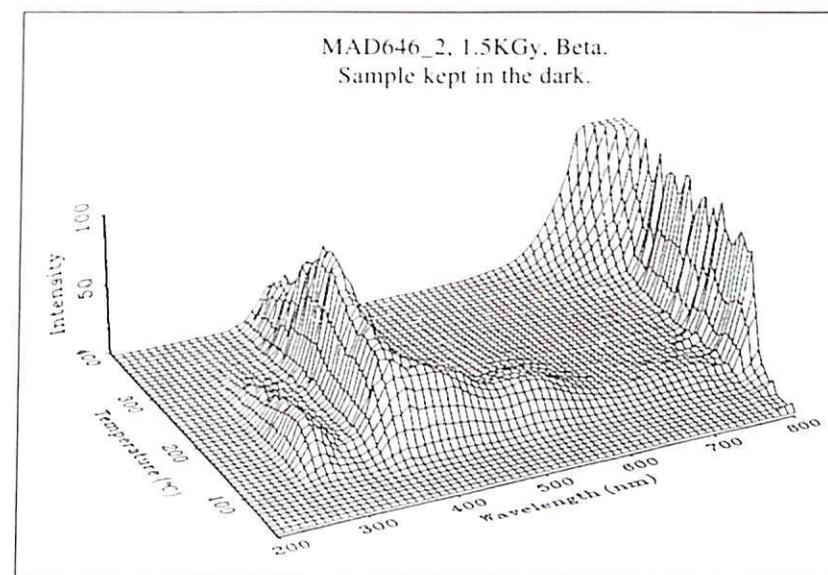


Figura 1a. Representación tridimensional de una muestra sin calcita a 1.5 KGy (beta).

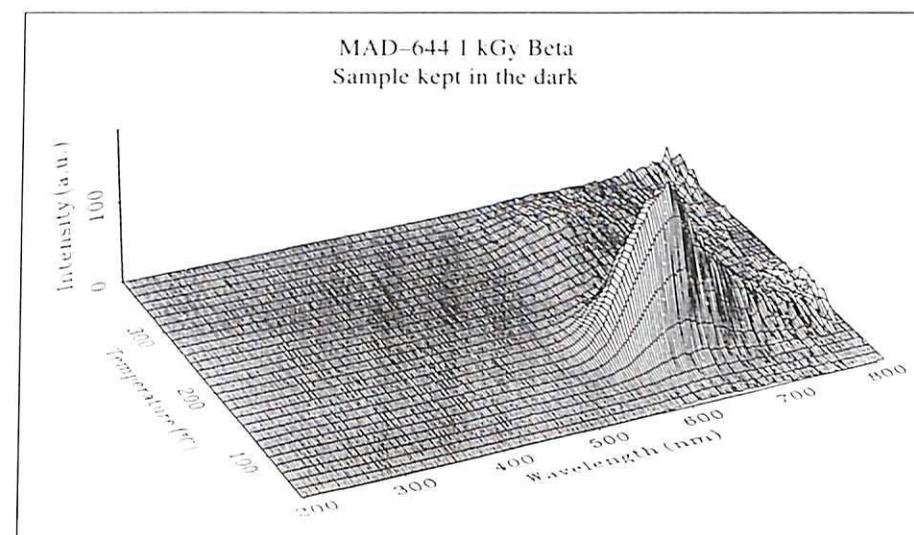


Figura 1b. Representación tridimensional de una muestra con calcita a 1 KGy (beta).

dos muestras Mad-646 y Mad-644, la primera de ellas representativa del conjunto de cerámicas sin calcita y la segunda rica en este mineral (ver tabla 1). Como puede observarse en esta figura 1a, el espectro de emisión de este tipo de muestras indica que está compuesto por un conjunto de picos de TL cuya emisión más intensa está situada en la parte azul del espectro 400-410 nm, que pueden ser relacionados con la presencia de dosímetros naturales importantes (cuarzo, feldespatos), los cuales están presentes en la composición original de la muestra.

A la vista de estos resultados, está claro que las consideraciones de tipo histórico-práctico acerca de la selección de filtros y fotomultiplicadores en relación con la datación por TL parece correcta. Sin embargo, en la figura 1b, se muestra la emisión corres-

pondiente a una muestra cerámica, rica en calcita irradiada con radiación beta. Como puede verse, el principal pico de TL detectado presenta ahora su máximo de emisión en la zona naranja-roja del espectro (600-629 nm). Esta emisión está relacionada con la presencia del ión Mn^{2+} en calcitas. En estas condiciones, y con este tipo de muestras ricas en calcita, cualquier equipo comercial, preparado para detectar en la región azul del espectro, no detectaría nada de luz procedente de la TL y por lo tanto la muestra sería catalogada como "no datable por TL". Sin embargo, el problema no parece radicar en la muestra, sino más bien en la mala selección de las condiciones experimentales. Parece evidente ahora que, en ocasiones el procedimiento experimental anteriormente descrito necesita ser modificado y la caracterización previa de la composición mineral puede ayudar a la hora de seleccionar la estrategia. Otro hecho que parece deducirse de la figura 1b, es que parece más que justificado que la emisión característica de la calcita (610-620 nm) puede aislarse mediante el uso de un filtro rojo (por ejemplo, Newport OG550) y que la emisión observada para este tipo de muestra es, al menos, del mismo orden que el correspondiente observado para el resto de los minerales componentes de las cerámicas.

Quizá la principal conclusión que parece extraerse de los datos hasta ahora presentados será la clara necesidad de cambios en los equipos destinados a medir TL en función, precisamente, de la composición mineral de la muestra cerámica. Esta conclusión es importante cuando nuestra actividad requiere la cuantificación de la señal luminiscente que proviene de los dosímetros minerales contenidos en las cerámicas y esta cuantificación se emplea directamente para datar. Parece evidente, que es imposible medir señales que aparecen en el naranja-rojo (que proceden de los carbonatos) en el azul (con filtro azul o con fotomultiplicadores que son sensibles en esta zona a los que se les añade un filtro azul). Otra cuestión que debemos preguntarnos es la necesidad de cambiar todo el sistema de detección (fundamentalmente el fotomultiplicador) o simplemente aislar la longitud de onda deseada mediante el uso de filtros ópticos. La primera opción sería deseable pero quizás, dado su excesivo costo, no es justificable. En el segundo supuesto hemos de asumir una pérdida de señal cercana al 90% (la eficiencia cuántica QE del fotomultiplicador EMI9235QA es cercana al 3% a 600 nm), aunque la misma puede ser compensada con señales muy intensas y con la simplicidad de la metodología.

Con objeto de estudiar la potencialidad de este método, basado en la utilización de carbonatos como mineral dosímetro, comenzamos nuestro trabajo investigando las posibilidades dosimétricas de este mineral aisladamente, para lo cual recurrimos a una muestra de carbonato cálcico mineral. A partir de esta muestra de calcita, preparada de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado experimental, se obtuvieron diferentes conjuntos de muestras, las cuales fueron irradiadas con radiación gamma a diferentes dosis desde 0,5 a 30 kGy y posteriormente analizadas por TL. Todas las medidas sobre la calcita se llevaron a cabo con la ayuda del filtro OG-550, cuya transmisión característica se muestra en la figura 2. La razón de esta elección está claramente relacionada con la emisión de la calcita (610-620 nm) que queremos aislar. Los datos

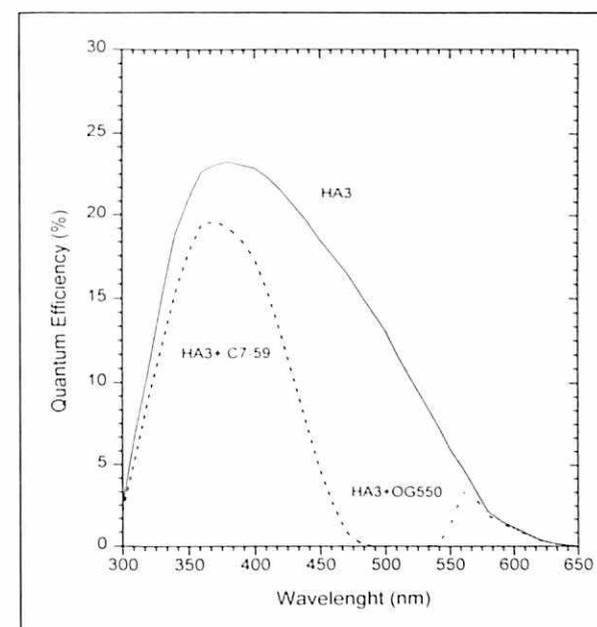


Figura 2. Eficiencia cuántica del tubo fotomultiplicador EMI-9635Q.

en la figura 3, representan las curvas de TL para diferentes muestras alicuotas de calcita y muestran la evolución de las curvas de TL con la dosis gamma de irradiación. Como puede observarse las curvas de TL de este mineral están caracterizadas por la presencia de dos picos, uno a baja temperatura 316 °C y otro a más alta a 360 °C. El comportamiento de ambos picos con la dosis (figura 3) es similar muestra un crecimiento supralineal a muy bajas dosis para después comportarse como lineal hasta al menos 7 kGy, donde comienza a saturarse.

Otra condición necesaria para que este mineral pueda utilizarse como dosímetro en muestras arqueológicas es que su señal, almacenada al cabo de cierto tiempo, permanezca estable, es decir que no presente decaimiento. Para explorar la estabilidad de la

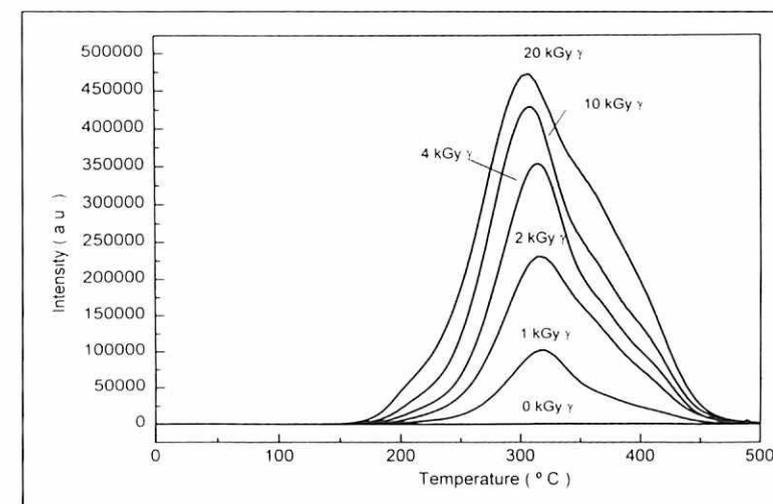


Figura 3. Curvas de TL de calcita tras sucesivas irradiaciones gamma.

señal con el tiempo se hicieron medidas adicionales de TL, para muestras irradiadas, y conservadas en la oscuridad. Estas medidas dieron como resultado la estabilidad de la señal con el tiempo para ambos los picos a 316 °C y 360 °C. Siendo más precisos, podemos establecer la inexistencia de variaciones de intensidad señal de TL mayores al 3%, durante los dos meses en que las muestras permanecieron almacenadas.

A la vista de estos resultados podemos sugerir:

- i) Parece razonable medir la principal emisión de la calcita (o carbonatos) que tiene lugar en la región rojo-naranja del espectro electromagnético con ayuda de un filtro rojo (tipo Newport OG-550 o similar) y no en la zona azul donde se ha venido trabajando [10].
- ii) La calcita parece un buen dosímetro para ser utilizado en datación arqueológica o geológica.

5. RESULTADOS

Una vez establecida la posibilidad de datación a partir de muestras de calcita, se decidió probar este método en muestras procedentes de las Cuevas de La Garma y Venta de la Perra, se trataba de muestras de costras estalagmíticas (Mad-644, 646 y 648), asociadas a diferentes momentos ocupacionales y una cerámica incrustada en una de las costras (Mad-647) y costras de carbonatos donde existían representaciones de arte rupestre; se tomaron muestras del paramento donde aparecían las pinturas y de la costra estalagmítica que cubría parcialmente la misma (Mad-984 y 985).

Las muestras estudiadas previamente aparecen identificadas en la tabla 1. Hemos datado las mismas muestras siguiendo el procedimiento de grano fino y utilizando un filtro naranja Newport OG-550. Para el cálculo de las correspondientes Dosis Equivalente se utilizó el método de las Dosis Aditivas.

Los resultados obtenidos, se muestran en la tabla 2. A la vista de los cuales, se hacen evidentes algunas conclusiones.

Las muestras ricas en carbonato cálcico pueden ser perfectamente datadas si la emisión de termoluminiscencia es detectada en la región apropiada del espectro electromagnético usando un filtro naranja-rojo (Newport OG - 550 o similar).

En el yacimiento de la Garma [11] se ha demostrado la gran utilidad de la técnica para la determinación cronoestratigráfica como complemento del C-14. El relleno sedimentario de esta cavidad alcanza una gran potencia y ha ofrecido una compleja estratigrafía en la que se han identificado, por el momento, 23 estratos correspondientes al Paleolítico Antiguo, al final del Paleolítico Superior, el Mesolítico, el Neolítico, el Calcolítico y la Edad del Bronce.

La presencia de formaciones de precipitación estalagmítica intercaladas entre algunos niveles arqueológicos ha proporcionado la utilización combinada de los dos métodos de datación citados y la contratación de sus resultados, pueden considerarse al-

Tabla 2. Resultados de datación absoluta por TL correspondiente a los yacimientos arqueológicos de La Garma y Venta de la Perra (Santander).

Muestra Ref. Lab	Dosis Total ED+I (Gy)	Dosis Anual (mGy/a)	Edad
Mad-644 Con Filtro Naranja OG-550	86,79	7,98	11.000 ± 1.100
Mad-646 Con Filtro Naranja OG-550	47,13	5,78	8.400 ± 2.000
Mad-647	110,50	16,44	6.700 ± 500
Mad-648 Con Filtro Naranja OG-550	22,11	5,63	5.700 ± 800
Mad-984 Con Filtro Naranja OG-550	19,46	1,12	25.900 ± 2.200
Mad-985 Con Filtro Naranja OG-550	69,09	2,71	25.000 ± 3.000

tamente coherentes. Las cronologías hasta el momento estudiadas van desde 11.000 ± 1.100 a 5.700 ± 800 años B.P. Se ha podido relacionar la edad de la cerámica 6.700 ± 500 años B.P., se dató con filtro azul, con las costras estudiadas.

Sobre la base de los resultados coherentes obtenidos, se tomaron costras asociadas al arte rupestre paleolítico en la galería inferior de la Garma y cuevas de Pondra y de Venta de la Perra, se han logrado resultados de dos muestras de Venta de la Perra: las pinturas fueron realizadas entre 25.900 ± 2.200 y 25.000 ± 3.000 años B.P. Estos resultados aseguran desde luego la realización de los grabados en el Paleolítico superior, pero además precisan la cronología estilística con la que no desentonan y han sido evaluados por Arias y col. [12].

Es evidente que el método, basado en la presencia de un contenido mineral concreto (calcita), es de uso limitado y por lo tanto no parece justificado una modificación instrumental (por ejemplo, cambio de fotomultiplicador) de los equipos comerciales existentes en la mayoría de laboratorios de datación. No obstante, esta metodología puede ser de utilidad en aquellos casos donde otras no hayan podido datar o cuando el carbonato cálcico es un mineral evidente en la composición mineralogía de la muestra.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Martini, M., Sibila, M., Calderón, T. y Renzo, F., 1988, Spurious TL in archaeological ceramics: a study of affecting factors, *Nuclear Tracks. Radiat. Meas.* **14**, 1/2, 339-342.

- [2] Wintle, A.G., 1978, Thermoluminescence dating study of some Quaternary calcite: potential and problems, *Canad. J. Earth Sci.* **15**, 1977-1986.
- [3] Henning, G.J., Bangert, U., Herr, W. y Poulianos, A., 1980, Uranium series dating and thermoluminescence ages of spelaeothem from Petralona Cave, *Anthropos* **7**, 174-214.
- [4] Debenham, N.C., 1983, Reliability of tl dating of stalagmitic calcite, *Nature* **304**, 154-156.
- [5] Debenham, N.C. y Aitken, M.J., 1984, Thermoluminescence dating of stalagmitic calcite, *Archaeometry* **26** (2), 155-170.
- [6] Skimmer, A.F. y Weiker, N., 1992, ESR dating of *Chione cancellata* and *Chama sinuosa* Quaternary, *Science Rew.* **11**, 225-230.
- [7] Zimmerman, D.W., 1971, Thermoluminescence dating using fine grains from pottery, *Archaeometry* **13**, 29-52.
- [8] Aitken, M.J., 1985, *Thermoluminescence Dating*, Academic Press, London, UK.
- [9] Nambi, K. y Aitken, M.J., 1986, Thermoluminescence dating. Refinement of quartz inclusion method, *Archaeometry* **28**, 202-205.
- [10] Luff, B.J. y Townsend, P.D., 1993, High sensitivity tl spectrometer, *Meas. Sci. Technol.* **4**, 65-71.
- [11] Arias Cabal, P., González Sainz, C., Moure, A. y Ontañón, R., 1997, La cueva de la Garma, *Historia* **16** XXII, nº **260** (dic. 1997), 96-105.
- [12] Arias Cabal, P., González Sainz, C., Moure, A., Ontañón, R., Calderón, T. y Millán, A., 1999, Dataciones absolutas para Arte rupestre paleolítico de Venta de la Perra, *Revista Kobie* (Bilbao).