

ESTUDIO ARQUEOMETRICO DE PIGMENTOS DE ALGUNAS PIEZAS CERAMICAS DE CERRO MACARENO (SEVILLA)⁽¹⁾

M.^a C. GONZALEZ VILCHEZ

F. GONZALEZ GARCIA *

G. GARCIA RAMOS

M. GONZALEZ RODRIGUEZ

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química

* Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla.

RESUMEN

Se estudia la composición química y mineralógica de los pigmentos de un conjunto de piezas cerámicas antiguas de Cerro Macareno, Sevilla, por datos químicos, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microsonda electrónica y espectroscopía de fotoelectrones (XPS). 41 de las 49 muestras estudiadas tienen pigmentos rojos, con hematitas como componente principal. La proporción mayor de hematitas corresponde a los pigmentos de piezas de los siglos V a III a.C. coincidiendo con el mayor desarrollo de Cerro Macareno. Solo 6 de las muestras mencionadas tienen pigmentos muy oscuros, negros o negro-brillante. El pigmento negro-brillante de la muestra 15-17-1 contiene un compuesto del grupo magnetita-hercinita que parece ser el responsable del color negro, pero a la vista de los datos de XPS no se puede descartar la presencia de carbono libre, al menos en la capa superficial.

Archaeometric study of pigments of some sherds from Cerro Macareno (Sevilla)

The chemical and mineralogical composition of the pigments of ceramic pieces from the archaeological bed «Cerro Macareno» (Seville, Spain) has been studied by chemical data, X-ray diffraction, electron microscopy, electron microprobe, and photo-electron spectroscopy (XPS) methods. 41 of a total 49 studied samples have red pigments, with Fe₂O₃ hematite as principal component. The higher proportions of hematite belongs to pieces from V to II centuries b.C. corresponding to the greater development of Cerro Macareno. Only 6 of the examined samples are brilliant black, black or dark decorated. The study by X-ray diffraction of the brilliant black pigment on the sample 15-17-1 shows a magnetite-hercynite compound as main responsible for the aspect of the pigment. Nevertheless, from the XPS data, the presence of the free carbon as a component of this pigment, at least on the surface of the pieces, can not be excluded.

Etude archeometrique des pigments de pièces céramiques de «Cerro Macareno» (Seville)

Les auteurs étudient la composition chimique et minéralogique des pigments d'un ensemble de pièces céramiques antiques de Cerro Macareno (province de Séville) par des méthodes chimiques, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, microsonde électronique et spectroscopie des photoélectrons (XPS). 43 des 49 échantillons étudiés présentent des pigments rouges avec pour composant principal l'hématite. La proportion d'hématite la plus élevée est celle des pigments de pièces du Ve au IIIe siècles av. J. C., ce qui coïncide avec le plein essor de Cerro Macareno. Six seulement de ces échantillons ont des pigments très foncés, noirs ou noir brillant. Le pigment noir brillant, échantillon 15-17-1, contient un composé du groupe magnétite-hercynite qui semble être responsable de la couleur noire mais, compte tenu des données de la spectroscopie des photoélectrons (XPS), on ne peut pas écarter la présence de carbone libre, au moins dans la couche superficielle.

Untersuchung von Pigmenten antiker Keramikobjekte aus Cerro Macareno (Sevilla)

Die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Pigmente einer Sammlung von antiken Keramikobjekten aus Cerro Macareno (bei Sevilla) wurde unter Zuhilfenahme chemischer Verfahren sowie der Röntgenstrahlenbeugungsmethode, Rasterelektronenmikroskopie, elektronischer Mikrosonde und der Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Von den 49 untersuchten Proben enthalten 43 rote Pigmente, deren Hauptbestandteil Hämatite sind. Der höchste Hämatitanteil entfällt auf Pigmente von Objekten aus dem 5.-8. vorchristlichen Jh., der Blütezeit von Cerro Macareno. Lediglich 6 Proben enthalten sehr dunkle, schwarze bzw. glänzend schwarze Pigmentierungen. Das schwarze Glanzpigment der Probe 15-17-1 enthält eine Verbindung der Magnetit-Hercynitgruppe, die vermutlich die Schwarzfärbung verursacht, doch ist aufgrund der mit XPS erhaltenen Ergebnisse das Vorhandensein von freiem Kohlenstoff, zumindest in der Oberflächenschicht, nicht von der Hand zu weisen.

1. INTRODUCCION

En trabajos anteriores se estudiaron numerosos fragmentos pertenecientes a piezas cerámicas, ánforas (1), y no-ánforas, (2) del yacimiento arqueológico de Cerro Ma-

careno (Sevilla) desde un punto de vista físico-químico y tecnológico. Se determinaron la composición química y mineralógica de los fragmentos, el contenido de elementos escasos, la naturaleza de las materias primas y probables temperaturas de cocción empleadas en la fabricación de las piezas, así como la procedencia de algunas de estas (3), por análisis químico, análisis térmico diferencial, aná-

(1) Original recibido el 8 de julio de 1987.

lisis por activación con neutrones y estudio por difracción de rayos X, este último realizado en los fragmentos originales y en muestras de los mismos calentadas previamente a temperaturas crecientes desde 400 a 1.100° C.

El yacimiento arqueológico de Cerro Macareno, situado a 9 km al nordeste de Sevilla, en la margen izquierda del río Guadalquivir, ha sido estudiado por Pellicer (4) desde un punto de vista arqueológico. Su cronología se extiende desde la mitad del siglo VIII a.C., en la última etapa del Bronce Final a través de los períodos Orientalizante (siglos VII y VI a.C.) e Ibérico Pleno (siglos V y III a.C) hasta el período Ibérico-Romano (a comienzos de la primera centuria a.C) (fig. 1). La exploración, que alcanza los 7,5 m de profundidad, incluye 26 niveles diferentes. En ellos se han identificado muchas piezas cerámicas, desde ibéricas a púnicas, griegas, itálicas, así como ánforas romanas y otros tipos diferentes de vasijas.

Muchas de las piezas están decoradas con pinturas, pinturas postcocción y engobes. Estos adornos muestran formas diferentes, con bandas anchas o estrechas, claras o rojas, por lo general sobre engobes finos, siendo los tonos predominantes el ocre, el amarillo y el rojo.

EXTRACTOS	NIVELES	PERIODOS	CRONICA
IX	1		100
VIII	2	Ibérico-Romano	250-175
	3		
	4	Ibérico-Final	
	5		
	6		
VII	7	Ibérico-Pleno	375-250
	8		
	9		
VI	10	Ibérico-Pleno	300
	11		
	12		
V	13	Ibérico-Inicial	400
	14		
	15		
IV	16	Proto-Ibérico (transición)	575-450
	17		
	18		
	19		
III	20	Orientalizante	600
	21		
II	22	Orientalizante	700-575
	23		
	24		
	25		
I	26	Bronce-Final	750-700

Fig. 1.—Períodos y cronología de Cerro Macareno.

En el presente trabajo se estudia la naturaleza de los pigmentos empleados en la decoración de algunas de las piezas representativas de los diversos períodos, en función de su cronología. Se trata de un modo especial la composición del pigmento negro brillante de una pieza cerámica singular, de tipo griego, hecha, según todos los datos, en el sur de Italia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales empleados

Cada una de las muestras se designa por tres números: el primero indica el nivel del yacimiento del que se tomó la muestra; el segundo, el número de la misma dentro de dicho nivel y el tercero, la zona de la pieza donde se encuentra el pigmento (1, la parte exterior convexa, y 2, la interior cóncava). En la tabla I se recogen las muestras estudiadas en este trabajo. Los respectivos pigmentos tienen siempre un aspecto más fino y pulido que los soportes subyacentes.

2.2. Preparación de las muestras

Después de una limpieza adecuada de las piezas, se separaron cuidadosamente capas delgadas de la superficie decorada de cada una, con ayuda de una espátula fina, procurando arrastrar la menor cantidad posible del soporte. Los materiales así preparados se molieron en mortero de ágata para su análisis. Para el estudio por microscopía electrónica de barrido, microanálisis EDX (por dispersión de energías de rayos X) y espectroscopías de fotoelectrones, XPS, del pigmento negro brillante de la muestra 15-17-1, se cortó y limpió un pequeño fragmento de ésta, de modo que la superficie de la pintura o un corte reciente de la misma y del soporte pudiera exponerse directamente a la radiación del instrumento.

2.3. Análisis químico

Porciones de 0,25 g. de los pigmentos separados del modo indicado y secos a 110°C, se trataron en cápsula de platino con una mezcla de 5 ml. de cada uno de los ácidos nítrico y perclórico, en proporción 1:4 de ácido concentrado: agua, y 10 ml. de ácido fluorhídrico concentrado, durante 15 minutos, evaporando luego a sequedad. A continuación se trató nuevamente el residuo hasta sequedad con 10 ml de ácido perclórico de la misma concentración antes empleada, disolviendo finalmente el nuevo residuo obtenido con 1 ml de ácido clorhídrico concentrado. En esta disolución, enrasada con agua hasta 100 ml., se determinaron por espectroscopia de absorción atómica los elementos a analizar. Dado el aspecto general rojo de la mayoría de los pigmentos (41 de los 49 examinados) y el negro brillante de algunos de ellos, el análisis se limitó por el momento al hierro, manganeso y cobre, cuyos contenidos podrían guardar relación con las tonalidades observadas.

TABLA I
MUESTRAS

Muestra	Período	Clase de decoración	Color o aspecto
3-8-1	Ibérico-Romano	Decorada precocción	rayas rojas paral.
3-20-1	»	«Atípica»	negro brillante
4-2-1	»	decor. postcocción	rojo suave
4-6-1	»	decor. precocción	líneas rojas
4-6-2	»	»	rayas blancas
5-4-1	»	»	rojo
5-4-2	»	»	rojo oscuro
6-1-1	Ibérico Final	decor. postcocción	rojo
7-2-1	Ibérico Pleno	decor. precocción	pardo rojizo
7-6-1	»	»	rojo
7-10-1	»	»	rojo
7-10-2	»	»	amarillo pardo
8-1-1	»	decor. postcocción	rojo
8-3-1	»	decor. precocción sobre engobe	rojo
8-3-2	»	»	rayas rojas
9-9-1	»	decor. postcocción	rojo
10-5-1	»	decor. precocción	rojo
10-11-1	»	decor. postcocción	rojo
11-10-1	»	decor. precocción sobre engobe	rojo
11-10-2	»	»	blanco
11-18-1	»	decor. postcocción	rojo
12-29-1	»	decor. precocción	cara convexa roja
12-29-2	»	»	cara cóncava roja
13-7-1	Ibérico Inicial	»	rojo
13-29-1	»	»	rojo
14-7-1	»	decor. postcocción	rojo
14-11-1	»	»	negro
15-15-1	»	decor. precocción	negro
15-17-1	»	cerám. griega	negro brillante
16-7-1	Proto Ibérico	decor. postcocción	rojo
16-9-1	»	decor. precocción	negro
16-12-1	»	griega «ática»	negro brillante
17-7-1	»	decor. postcocción	rojo naranja
17-9-1	»	decor. precocción	rojo oscuro
18-13-1	»	»	pardo rojizo
18-14-1	»	»	rojo oscuro
19-13-1	»	»	rojo
20-10-1	Orientalizante	»	rayas rojas
20-12-1	»	»	rojo
21-13-1	»	»	rojo
22-24-1	»	»	rojo
22-25-1	»	»	rojo
23-16-1	»	»	rojo
23-18-1	»	»	rojo
24-18-1	»	»	pardo rojizo
24-20-1	»	»	rojo
25-30-1	»	»	rojo
25-31-1	»	»	rojo
26-17-1	Bronce Final	»	rojo oscuro

2.4. Difracción de rayos X

El método es de gran utilidad, ya que permite la determinación de las fases minerales cristalinas presentes en las piezas cerámicas y obtener consecuencias sobre la naturaleza de las materias primas empleadas en la fabricación, probables temperaturas de cocción, posible naturaleza de los pigmentos que aquellas poseen, etc. habiéndose empleado en estos fines o análogos por numerosos autores, (1, 2, 5, 6, 7, 8). Se ha empleado un equipo Philips con anticátodo de cobre y registro gráfico, y muestras pulverizadas. Las condiciones de trabajo fueron 40 KV, 20 mA, 2°/min y una constante de tiempo igual a 2.

2.5. Microscopía electrónica de barrido, microanálisis EDX y estudio por XPS

Las microscopía electrónica de barrido y el microanálisis EDX son técnicas no destructivas, la primera de las cuales suministra valiosa información sobre la textura y microestructura de la superficie o de secciones de las piezas cerámicas, mientras que la segunda informa de la composición química que la muestra presenta. Se han empleado por numerosos autores para estos análogos fines, (5, 7, 9). Para el estudio de estas técnicas de la muestra 15-17-1 se utilizó un equipo ISSI SS-40, con sistema Kevex de energía dispersiva. Se trabajó con una energía de 20 KeV y se realizaron observaciones y tomaron microfotografías de zonas diversas de la superficie y corte del pigmento y del soporte. En puntos elegidos de este corte se realizaron estudios por microanálisis EDX.

La superficie limpia, negra brillante, del pigmento de esta misma muestra, se estudió también por XPS, utilizando un aparato Leybol Haereus LHS 10. Se trabajó con un potencial de cañón de rayos X de 10,5 KV, intensidad de 10 mA y ánodo de magnesio. Como es sabido, el método se basa en la medida de la energía de los electrones emitidos directamente de niveles atómicos de los átomos cuando la superficie de un material se bombardea con fotones de energía mayor que la de enlace de los electrones. Como las energías de los diversos niveles electrónicos son generalmente diferentes para materiales distintos, los espectros de fotoelectrones son característicos del material de la superficie. Se obtuvo el espectro general de los elementos presentes en la superficie del pigmento de la muestra citada, así como los espectros particulares para cada uno de ellos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Análisis químico

En la fig. 2 se indican los contenidos de manganeso, hierro y cobre de los pigmentos de las muestras analizadas, en relación con la profundidad de estas en el yacimiento. En la gráfica se han unido con línea continua gruesa los puntos correspondientes a los mayores porcentajes de Fe₂O₃. El contenido en este componente varía desde 6,18 % para la muestra 3-20-1, a 51,4 % para la 9-9-1. El manganeso varía entre 206 ppm de MnO para la muestra 12-29-1 y 5.048 ppm para la 14-11-1, que representarían proporciones entre 0,025 % y 0,62 % de pirolusita, en el caso de que dicho elemento se encontrara en forma de tal óxido. Sólo 17 de las 49 muestras investigadas contienen cobre en proporción que varía entre 132 y 368 ppm de CuO. Puede concluirse que el hierro como Fe₂O₃ es el principal componente de los pigmentos analizados. Así lo indican también los datos de difracción de rayos X que demuestran la presencia de hematites en la mayoría de las muestras. Por el contrario, las proporciones halladas de cobre y manganeso no son significativas en cuanto a su aportación al color de los pigmentos.

Un examen de los datos de la fig. 2, muestra que el contenido de Fe₂O₃ de los pigmentos permanece bajo y casi constante (10 a 20 %) desde el nivel 26 (Bronce Final) hasta el 17 (transición al Período Protoibérico). Muchos pigmentos rojos de piezas tomadas desde este último nivel hasta los pertenecientes a los períodos Ibérico Inicial e

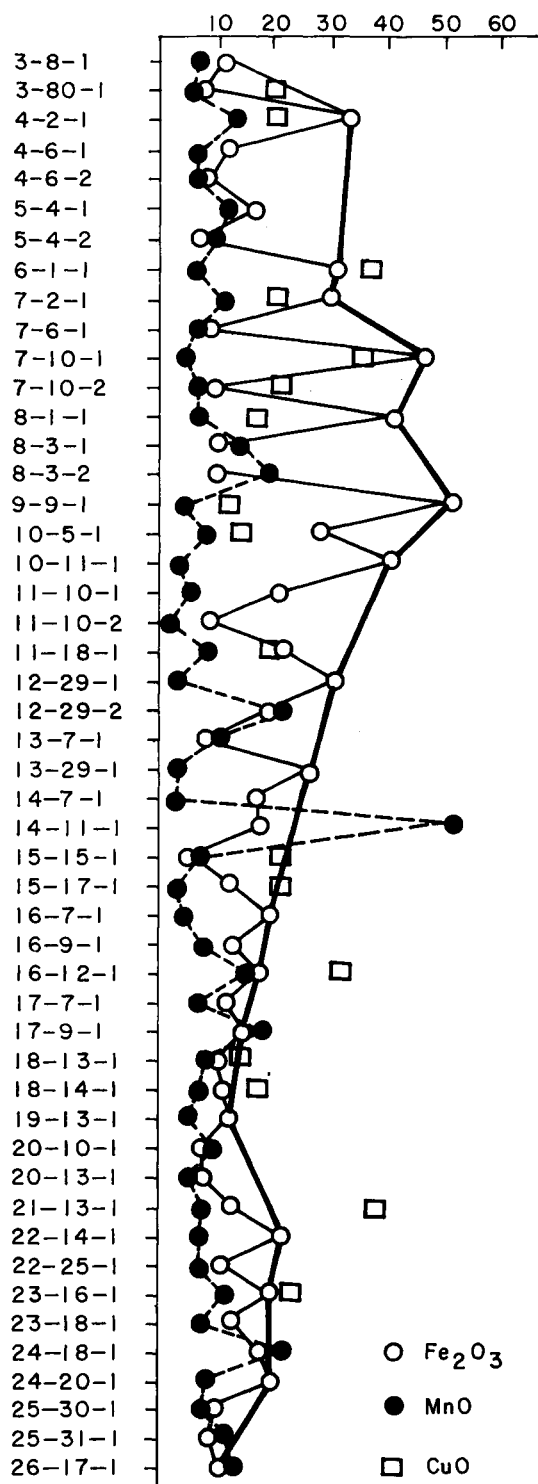


Fig. 2. — Contenido en Fe₂O₃ (%), MnO (ppm/100) y CuO (ppm/10).

Ibérico Pleno contienen mayores proporciones de Fe₂O₃, que alcanzan un máximo (45 a 51 %) para algunas muestras de este último. Según los arqueólogos, estos períodos corresponden al mayor desarrollo comercial del establecimiento de Cerro Macareno. El contenido en Fe₂O₃ de los pigmentos disminuye a través de los períodos Ibérico final e Ibérico Romano, de una forma paralela al decrecimiento de las actividades comerciales y generales de Cerro Macareno.

No existe una correlación clara entre los contenidos de hierro y manganeso de los pigmentos, ni entre los de manganeso o cobre y la cronología de las piezas respectivas.

Sólo tres de las muestras tienen una decoración negra-brillante, habiendo otras tres negras. Sus pigmentos contienen baja proporción de Fe₂O₃ (4,72 a 14,11 %). Cinco de ellas contienen entre 232 y 1.449 ppm de manganeso, expresado como MnO; y una de ellas alcanza 5048 ppm. Estas proporciones no podrían explicar, sin embargo, el aspecto negro ni el negro-brillante de los pigmentos respectivos.

3.2. Diagramas de polvo de difracción de rayos X

Se efectuaron sobre un conjunto de 12 de los pigmentos considerados, representativos de todos los estratos del yacimiento de todos los períodos, con excepción del estrato I, con una sola muestra que corresponde al Bronce Final, que no se eligió por su escasa representatividad y consiguiente menor interés. Del estudio de los diagramas correspondientes se dedujo la composición mineralógica aproximada que se muestra en la tabla II.

Como puede observarse, todos los pigmentos contienen cuarzo en proporción desde media hasta muy abundante. En siete de ellos se ha comprobado la presencia de ilita, que se encuentra en proporción baja y media en los pigmentos rojos y abundante sólo en los de aspecto negro y negro-brillante. En nueve de los pigmentos se han detectado feldespatos, en su mayoría plagioclasas, que, si bien podrían proceder de las materias primas, atribuimos a la formación por reacción de la ilita con el carbonato de calcio que se produce por calentamiento, según hemos comprobado en otros casos, (1), (2). Nueve de las muestras contienen calcita y ocho de ellas, que coinciden casi siempre con las anteriores, contienen yeso. Asimismo se ha detectado en nueve muestras la presencia de wollastonita que, si bien podría encontrarse en las materias primas, atribuimos, de un modo análogo a las plagioclasas, a su formación en la reacción por calentamiento del carbonato de calcio (presente con frecuencia en arcillas de alfarería) con la sílice libre existente, o con la procedente de la descomposición de las arcillas. Finalmente todos los pigmentos rojos y uno negro (correspondiente a una pieza con decoración postcocción) contienen hematites, en su mayoría en proporción media, abundante o muy abundante. En bastantes pigmentos se han detectado proporciones escasas de magnetita-hercinita, compuesto que sólo se encuentra en proporción media en la capa superficial negra brillante de la muestra 15-17-1. Sobre este pigmento, que además no contiene hematites, volveremos a tratar en el apartado siguiente.

3.3. Estudio por microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDX del pigmento 15-17-1

Por el interés especial de la pieza 15-17-1, vasija de tipo griego fabricada según otros datos en el sur de Italia, que presenta una capa superficial de aspecto negro brillante, se ha añadido a los datos anteriores el estudio de la misma realizado por microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDX. Una sección de la pieza presenta el

TABLA II

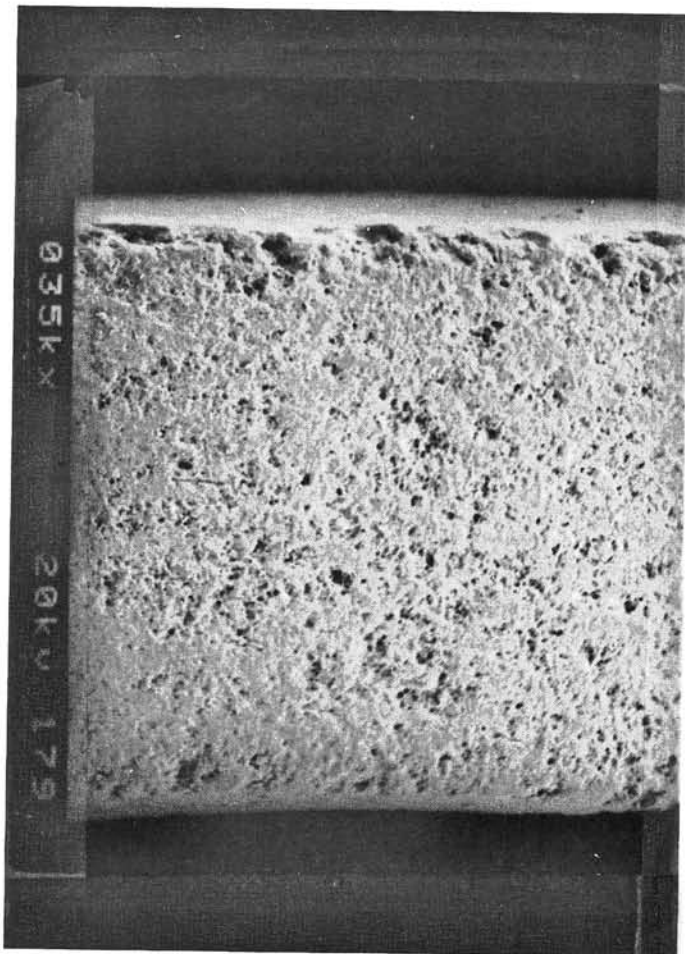
COMPOSICION MINERALOGICA APROXIMADA DE LOS PIGMENTOS, OBTENIDA A PARTIR DE LOS DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X

Pigmento	Color	Q	I	O	P	C	G	W	H	M
5-4-1	rojo	+++	++		++	+		++	++	+
6-1-1	rojo	++++	+		++		+	+	++++	
7-2-1	rojo pardo	+++	+	+		+	++	++	++	+
9-9-1	rojo	+++	+		+		+	+	++++	+
10-5-1	rojo	+++		+	++	+	++	+	++	+
10-11-1	rojo	++					+	+	+++	
12-29-1	rojo	+++				++			+++	+
14-11-1	negro	+++	+++	+		++	+		+++	+
15-17-1	negro brillante	+++	+++			+		+	+++	+
17-9-1	rojo oscuro	+++			++	+++	++	+	+	++
21-13-1	rojo rayado	+++			++	++	+	+	+	+
24-18-1	rojo pardo	++	++		+	++			+	+

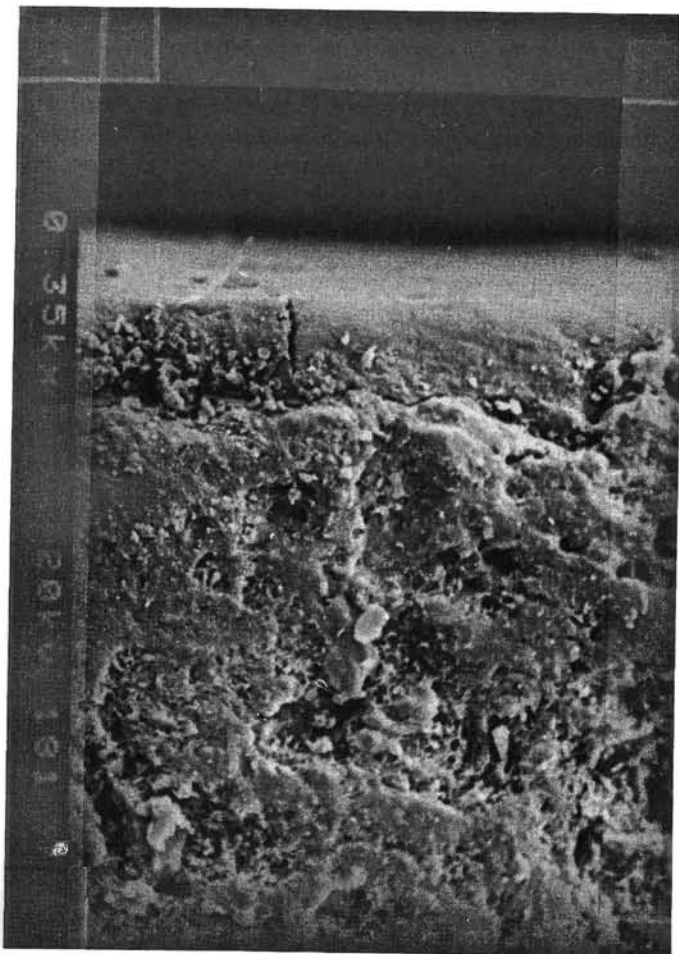
Clave: Q = cuarzo; I = ilita; O = Fel. potásico; P = plagioclasas; C = calcita; G = yeso; W = wollastonita; H = hematites; M = magnetita-hercinita.
 + escaso; ++ medio; +++ abundante; ++++ muy abundante.

aspecto que muestran las microfotografías *a* y *b*, de la figura 3, en las que puede observarse una franja delgada, compacta, superficial, poco o nada porosa, que representa el corte del pigmento, y otra mucho más porosa y de aspecto más basto que corresponde a la sección del soporte.

Los datos de difracción de rayos X de la capa negra del pigmento y del soporte son muy diferentes, conteniendo la primera abundantes difracciones de ilita, según se indicó anteriormente, que están ausentes en el segundo. Este último, además contiene abundante carbonato de calcio (calcita) que es escaso en el pigmento.



a



b

Fig. 3.—Aspecto al microscopio electrónico de barrido de la sección de la muestra 15-17-1, con poco (*a*) y mayor (*b*) aumento.

TABLA III

ANALISIS POR MICROSONDA ELECTRONICA DE PIGMENTO Y SOPORTE DE LA MUESTRA 15-17-1

	PIGMENTO			SOPORTE		
	Punto 1	Punto 2	Media	Punto 3	Punto 4	Media
SiO ₂	42,57	36,15	39,36	36,84	50,99	43,91
Al ₂ O ₃	9,85	11,64	10,24	9,32	9,44	9,38
K ₂ O	8,12	8,00	8,06	5,66	3,27	4,46
CaO	12,57	13,37	12,97	17,47	17,08	17,27
Feo (*)	16,90	20,84	18,87	20,71	7,75	14,23

(*) El hierro está expresado como FeO, cualquiera que sea su estado de oxidación.

Datos del microanálisis EDX practicado en puntos de la capa del pigmento y del soporte se reflejan en la tabla III.

Como puede observarse, mientras que la composición de la capa negra de pigmento es bastante homogénea, la del soporte es muy variable de uno a otro punto. Aunque la media tenga escasa significación en este último caso, puede observarse que, de acuerdo con lo obtenido por difracción de rayos X, la capa negra compacta («pigmento») contiene más potasio y menos calcio que el soporte, lo que corresponde a la importante presencia de ilita en la primera y a un mayor contenido de calcita en el segundo, de acuerdo también con los datos de difracción de rayos X. El contenido de hierro de la capa exterior varía poco de un punto a otro; mientras que en el soporte, dicha variación, como la de la sílice, es grande, lo que está de acuerdo con su aspecto basto y heterogéneo al microscopio electrónico. Este último ha permitido identificar en él incluso granos de carbonato de calcio que parecen de origen secundario, con el correspondiente elevado contenido en este elemento. La proporción de aluminio, aunque del mismo orden, es algo mayor en el pigmento que en el soporte, así como la relación media Al₂O₃/SiO₂, lo que está de acuerdo con la mayor presencia de ilita en el pigmento.

Una determinación de hierro ferroso realizada en material obtenido por raspado de la capa negra exterior arrojó para la relación Fe⁺⁺/Fe⁺⁺ + Fe⁺⁺⁺ el valor 0,13, muy inferior al de la magnetita (0,33) y al de una hercinita natural (0,83) de la bibliografía (10). Aunque la determinación química de Fe⁺⁺ en estos materiales encierra algunas dificultades y falta de precisión, existe desde luego Fe⁺⁺, lo que con las restantes consideraciones, en especial el estudio detenido de los datos de difracción de rayos X, nos lleva a considerar que un compuesto de la serie magnetita-hercinita es probablemente responsable importante del aspecto negro brillante de la capa del «pigmento» de esta pieza. Compuestos de esta clase se han señalado por otros autores como responsables de la pigmentación negra obtenida por cocción oxidante-reductora en varias piezas de cerámica griega «ática», (5).

3.4. Estudio de la muestra 15-17-1 por XPS

Se examinó sólo la superficie limpia, negra brillante, de la capa de pigmento. Las figuras 4 a 7 muestran el espectro general obtenido y el de los elementos C, Fe, Ca.

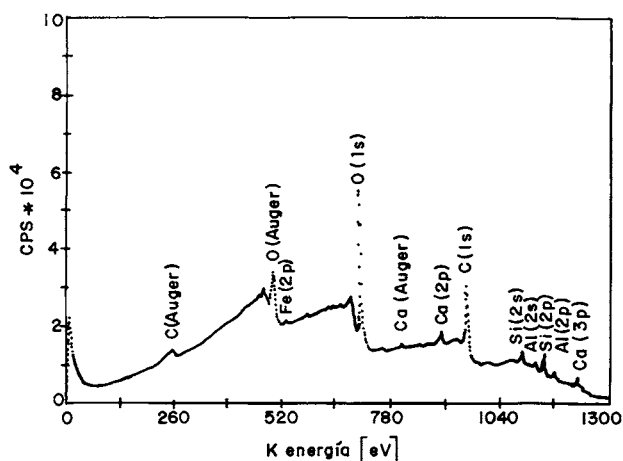


Fig. 4.—Espectro general de elementos obtenidos por XPS para la capa superficial de pigmento 15-17-1.

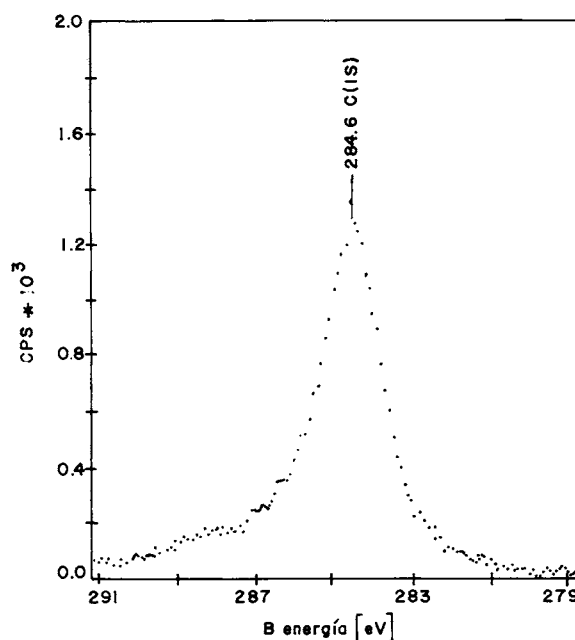


Fig. 5.—Espectro de XPS para el carbono; pigmento 15-17-1.

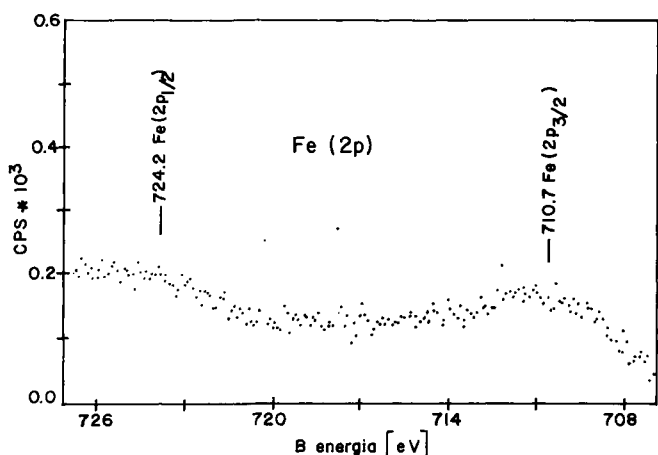


Fig. 6.—Espectro de XPS para el hierro; pigmento 15-17-1.

Se obtuvieron también los de Al, O y Si que se omiten por razón de brevedad. A partir de estos espectros, por un proceso de cálculo que implica la sustracción de la línea base y la integración del resultado aplicando un factor de corrección según la sección eficaz de los distintos niveles cuánticos, se obtuvo para la capa explorada por la radiación (espesor 15 a 20 Å) la composición que se muestra en la tabla IV.

TABLA IV

COMPOSICION DE LA CAPA SUPERFICIAL DEL PIGMENTO NEGRO BRILLANTE 15-17-1 OBTENIDA POR DATOS DE XPS

	% en elementos
Fe	0,5
O	39,0
Ca	1,5
C	42,0
Si	10,0
Al	7,0

A partir de estos datos, que informan sólo de la proporción de cada elemento que «ve» la radiación aplicada en la superficie de la muestra, se concluye que en esta superficie existen muy pocos átomos de hierro, muchos de oxígeno y de carbono y una proporción media de aluminio y silicio. El carbono medio corresponde a lo que podríamos llamar «carbono libre» (totalmente libre o con muy pocas uniones a hidrógeno, etc.) no existiendo prácticamente carbono de carbonatos.

Es casi general que muestras expuestas al aire o a la atmósfera del laboratorio presenten su superficie estudiada por XPS contaminada con carbono de esta clase en proporciones hasta 10 o 20 %, como se ha comprobado también en nuestro caso con muestras de diversos materiales estudiados para otro fin. La proporción de átomos de carbono encontrada en la superficie de la muestra 15-17-1 es, sin embargo, mucho más alta (39 %). Aunque el carbono grafitico resulta prácticamente imposible de comprobar por difracción de rayos X en presencia de cuarzo,

como ocurre en el caso actual, el alto porcentaje encontrado por XPS nos lleva a la conclusión de que no puede excluirse la presencia de carbono libre como componente de este pigmento negro brillante, al menos en la superficie de la pieza, formado tal vez en el mismo proceso de cocción de esta. Una grafitización de piezas cerámicas prehistóricas en la superficie o en la masa interna de las mismas se ha comprobado por J. M. Rincón por estudio con una sonda Raman (MOLE) (11).

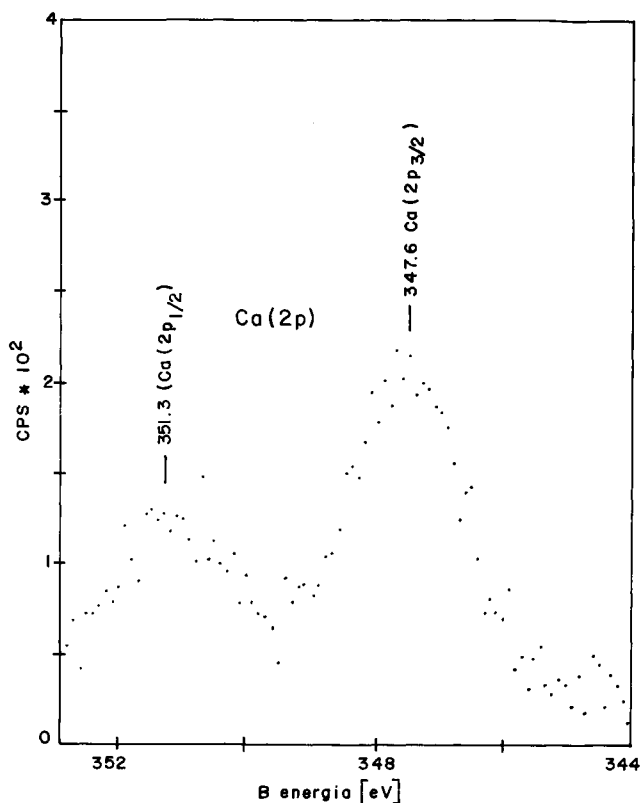


Fig. 7.—Espectro de XPS para el calcio; pigmento 15-17-1.

3.5. Consideraciones finales

Como se ha mencionado en los capítulos y apartados anteriores, la decoración más frecuente de las piezas cerámicas del yacimiento arqueológico de Cerro Macareno es la de color rojo con tonos diversos. La superficie decorada de las piezas es siempre de aspecto más fino y pulido que el soporte subyacente, lo que atribuimos a la práctica usual de aplicar sobre éste una lechada obtenida con un material más fino, compuesto por arcillas por lo general íliticas, adicionadas o no de algún agente de pigmentación. En el caso de las piezas de Cerro Macareno, este agente debió ser un ocre u óxido de hierro fino, o tal vez algún material arcilloso rico en hierro. La cocción de las piezas en atmósferas oxidantes (buen acceso de aire) transformaría los óxidos de hierro en hematites, cuya existencia se ha comprobado prácticamente en todos los pigmentos examinados en este trabajo, con exclusión de la pieza 15-17-1. Este debió ser el procedimiento usual de decoración

de la cerámica roja ordinaria a lo largo del desarrollo de Cerro Macareno. Se han encontrado también en el yacimiento piezas importadas, el origen de algunas de las cuales hemos estudiado por métodos físico-químicos (3). El fragmento 15-17-1 con decoración negro brillante pertenece, según los arqueólogos, a una pieza de tipo griego manufacturada en el sur de Italia. Los datos del estudio por rayos X y por microanálisis EDX que informan de la naturaleza de las fases cristalinas presentes y de la composición química, indican la presencia en el pigmento negro brillante de esta muestra, en proporción media, de un compuesto de tipo magnetita-hercinita. El estudio de la superficie del pigmento por XPS da un porcentaje de carbono que consideramos demasiado alto para atribuirlo a contaminación. Por ello no se excluye la presencia de carbono libre más o menos grafitico como complemento de este pigmento, al menos en la capa superficial. Acerca de este extremo se insistirá en otra comunicación sobre esta y otras muestras análogas.

Agradecimientos

Agradecemos al Prof. J. L. Pérez Rodríguez y a E. Gómez Asencio su ayuda en el examen de microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDX; y al Prof. A. R. González-Elipe se ayuda en el estudio por XPS.

BIBLIOGRAFIA

1. GONZALEZ VÍLCHEZ, M. C.; GONZÁLEZ GARCÍA, F.; GARCÍA RAMOS G.: Materias primas y datos tecnológicos de piezas cerámicas antiguas del yacimiento arqueológico de Cerro Macareno (Sevilla) (I). *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 24 (1984) 173-186.
2. GONZÁLEZ VÍLCHEZ, M. C.; GARCÍA RAMOS, G.; GONZÁLEZ GARCÍA, F.: Materias primas y datos tecnológicos de piezas cerámicas antiguas del yacimiento arqueológico de Cerro Macareno (Sevilla) (II) *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 25 (1985) 219-232.
3. GONZALEZ VÍLCHEZ, M. C.; GARCIA RAMOS, G.; GONZALEZ GARCÍA, F.; PELLICER CATALÁN, M.: Cerro Macareno (Sevilla) pottery: the nature and provenance of amphoras and other earthenware posts from to III centuries b.C. *Proc. of the 22nd Symposium on Archaeometry. The University of Bradford. U.K.* 388-403 (1983).
4. PELLICER CATALÁN; J. L.; ESCACENA CARRASCO; BENDALA GALÁN, M.: El Cerro Macareno. *Excavaciones Arqueológicas de España. Dirección Gral. de Bellas Artes y Archivos* 1-215, Madrid, 1983.
5. TITE, M. S.; BIMSON, M.; FREESTONE, I. C.: An examination of the high glass finishes on greek attic and roman samian wares. *Archaeometry*, 24, (1982) 2, 117-116.
6. RINCÓN LÓPEZ, J. M.; VALLE FUENTES, F. J.: Estudio mineralógico por difracción de rayos X de diferentes muestras de «fondos de cabaña» de Getafe, Madrid. *Estudios de Prehistoria y Arqueología Madrileñas, Museo Municipal, Madrid*, (1983) 255-263.
7. RINCÓN, J. M.: Caracterización arqueométrica de un fragmento de cerámica pintada procedente del cerro de la Virgen de la Muela (Driebes, Guadalajara). Apéndice II a la obra «La cerámica pintada romana de tradición indígena en la península ibérica», de J. Abascal Palazón. *Dpto. Historia Antigua de la Universidad de Alicante*, págs. 305-311 Madrid, 1986.
8. CAPEL, J.; HUERTAS, F.; LINARES, J.: High temperature reactions and use of bronze age pottery from La Mancha, central Spain, *Min. Petrogr. Acta; Proc. Clays and Clay Minerals* 29 A (1985) 563-575.
9. CASTELÓ, M.; RINCÓN, J. M.: Microanálisis MEB/EDX de cerámicas ibéricas. *Congreso Nacional de Microscopía Electrónica. Avila*, 1986.
10. STEWART, F. H.: Hercynite, silica-poor hornfels, Belhevie, Aberdeenshire, *Min. Mag.* 26, (1942) 260-265.
11. RINCÓN, J. M.: Aplicación de la microsonda Raman al estudio de cerámicas prehistóricas. «40 trabajos de Prehistoria». Instituto Español de Prehistoria del C.S.I.C. págs. 273-282. Madrid, 1984.