

El potencial de la lámina delgada para el estudio de vidriados cerámicos

Roberta di Febo (1, 2*), Lluís Casas (3)

(1) Institut Català d'Arqueologia Clàssica (ICAC), Plaça d'en Rovellat, s/n, 43003 Tarragona, Catalonia, Spain

(2) Dept. de Ciències de l'Antiguitat i l'Edat Mitjana, Facultat de Filosofia i Lletres, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), Edifici B, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain

(3) Dept. de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), Edifici C, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain

* corresponding author: rdifebo@icac.cat

Palabras Clave: Lámina Delgada Pulida, Petrografía, Vidriados, Polished Thin Section, Petrography, Glazes

INTRODUCCIÓN

El vidrio es un material que, desde hace miles de años, ha acompañado a los seres humanos. Su producción puede considerarse uno de los mayores logros de la humanidad que permitió el desarrollo de una gran variedad de materiales basado en él, como los vidriados opacos o transparentes para impermeabilizar o proteger la superficie de los artefactos cerámicos. A pesar de que algunos vidriados a veces son completamente amorfos, otros a menudo contienen microcristales formados durante el proceso de cocción o en la sucesiva etapa de enfriamiento debido a la insolubilidad parcial o total de algunos compuestos de las materias primas de partida. Otras veces, los vidriados pueden contener relictos de los compuestos cristalinos originales o incluso cristalitos formados por procesos de alteración postdeposicional durante el entierro de la cerámica en yacimientos arqueológicos. Los microcristales resultantes de la composición química de los vidriados, así como de las condiciones de fabricación (tecnología del horno y condiciones de cocción) pueden ser característicos de una determinada receta, de un periodo de producción, etc. En otras palabras, los microcristales que se encuentran en los vidriados son valiosos indicadores de la tecnología cerámica.

Durante los últimos treinta años, los estudios microestructurales y tecnológicos sobre vidriados cerámicos se han llevado a cabo tradicionalmente mediante el uso de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), que se ha considerado una técnica poderosa para investigar las microestructuras de vidriados a causa de su capacidad de aumento. En cambio, la petrografía de lámina delgada ha jugado un papel fuertemente subordinado en este tipo de estudios, a menudo considerada como una herramienta obsoleta. Debido a los pequeños tamaños (a menudo por debajo de 15 μm) de los cristalitos que se encuentran en los vidriados, se considera – erróneamente- que la microscopía óptica (OM) tiene un potencial limitado para investigar la microestructura compleja y de micro-escala asociada a los vidriados cerámicos. En consecuencia, en la actualidad, no existe una petrografía especializada en cristales hallados en vidriados, ni prácticamente investigación en este campo ni cursos de formación específicamente dedicada a esta especialidad de interés en el ámbito arqueométrico.

La situación descrita está en vías de cambio bajo el impulso de los autores del presente artículo. Sus resultados, publicados en revistas de Mineralogía y Ciencia de Materiales, contradicen esta percepción comúnmente aceptada y muestran como la preparación de muestras en forma de lámina delgada sigue vigente y es muy provechosa para el análisis de vidriados. Además, la lámina delgada puede adaptarse a la investigación y a las nuevas herramientas del siglo XXI, como el sincrotrón o el análisis por microRaman (Di Febo et al., 2018; Di Febo et al.; 2019, Di Febo et al., 2020).

METODOLOGÍA

En el estudio de vidriados cerámicos, la metodología comúnmente empleada consiste en el preparar probetas pulidas para el estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Sin embargo, debido al hecho de que el vidrio es opaco a los electrones, mediante SEM solo es posible acceder a los escasos microcristales que se encuentran en la superficie de corte de la probeta. Muy a menudo, hay cristalitos (ya sean relictos o neoformados) por debajo de la superficie pulida y estos pasan totalmente inadvertidos. Otro problema, asociado al uso del SEM

es que se observan secciones de cristales que a veces no permiten identificar su morfología real. Por ejemplo, en el caso de cristales aciculares, la probabilidad de observar secciones longitudinales sobre la superficie pulida es muy baja respecto a secciones basales o sub-basales que pueden resultar engañosas.

Aprovechando que la matriz de los vidriados es transparente a la luz visible, la observación de láminas delgadas en un microscopio petrográfico permite detectar todos los cristales que se encuentran a distintas profundidades (a lo largo del espesor de 30 μm) y jugando con la posición de enfoque es posible adquirir información más fiable sobre su morfología independientemente de su orientación y posición dentro de la matriz vidriada. Otra ventaja asociada al uso de láminas delgadas es que este tipo de preparación es extremadamente versátil y puede integrarse con éxito con otras técnicas analíticas más allá del microscopio. Técnicas como la espectrometría microRaman (μRaman) o la microdifracción a través del sustrato con luz de sincrotrón (SR $\text{tts-}\mu\text{XRD}$), han sido utilizadas con éxito para estudiar vidriados preparados en forma de lámina delgada. En el caso específico de los vidriados cerámicos, se pueden incluso obtener imágenes tridimensionales de los microcristales a partir de una serie de imágenes adquiridas a distintas profundidades mediante espectroscopía confocal Raman. Las imágenes ópticas pueden combinarse con mapeos Raman que permiten cuantificar sus variaciones de composición (por ejemplo, intercrecimientos, coronas de reacción, zonaciones composicionales en un mineral que pertenezca a una solución sólida mineral, etc.) u orientación (agregados, maclas). (Fig. 1). El uso de una misma preparación en todas las etapas analíticas de la caracterización, desde la inicial observación óptica hasta las otras más sofisticadas, resulta crucial, permitiendo medir exactamente los mismos cristales en todas las etapas y por lo tanto correlacionar únicamente los distintos datos obtenidos.

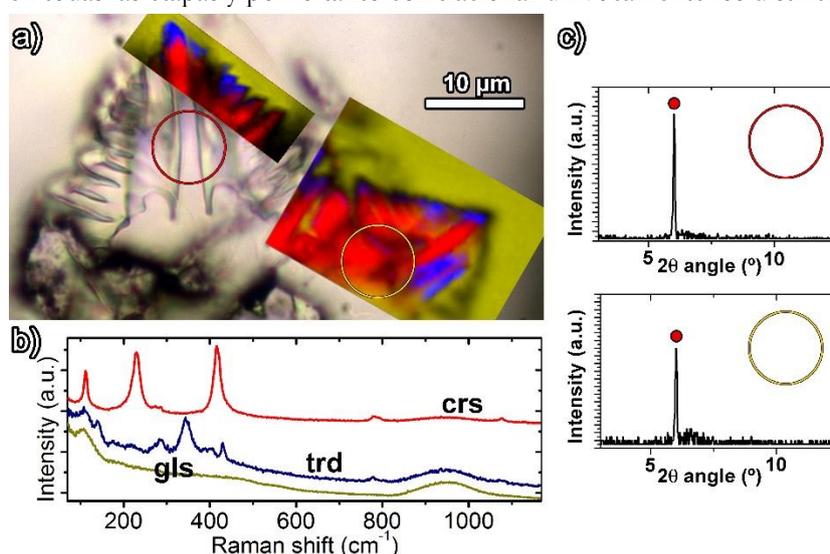


Fig 1. (a) Microfotografía obtenida mediante OM de un cristal dendrítico en un vidriado con dos mapas de señal μRaman superpuestos en dos áreas distintas. Los anillos coloreados indican dos zonas donde se realizaron medidas de SR $\text{tts-}\mu\text{XRD}$. (b) Espectros Raman correspondientes a las zonas mapeadas: vidrio amorfo (gls, amarillo), cristobalita (crs, rojo) y tridimite (trd, azul). (c) Difractogramas correspondientes a las dos zonas circulares, en los dos casos se obtiene la reflexión (101) característica de cristobalita. (Adaptado de Di Febo et al., 2020).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Vidriados con minerales de hierro.

Los vidriados que contienen microcristales de minerales de Fe permiten ilustrar de forma gráfica y clara lo expuesto previamente. La dificultad para observar las morfologías tridimensionales de los cristalitos utilizando únicamente las secciones bidimensionales observadas mediante SEM conlleva el riesgo de generar resultados engañosos e interpretaciones poco fiables sobre su contenido y los procedimientos de formación asociados. En el ejemplo de la Fig. 2, la OM demuestra claramente su mayor solvencia para detectar microcristales que no son visibles en la superficie pulida mediante SEM.

En la imagen de SEM se observa un vidriado con poco contenido cristalino, prácticamente restringido a unas extrañas secciones (en forma de circunflejo y en algunos casos de rombo hueco) de un mineral con bastante reflectancia y otro mineral apenas visible con secciones de forma acicular (véase flecha en Fig. 2a). Mediante las imágenes de OM en luz polarizada plana (PPL) se observa como aparece una gran cantidad de láminas hexagonales de hematites (Fe_2O_3) neoformada. En realidad, los cristalitos de hematites se encuentran a una profundidad de

aproximadamente 20 μm bajo la superficie. Además, se aprecia que el mineral de mayor reflectancia presenta morfologías aciculares esqueléticas. La composición/estructura de ambas fases minerales puede obtenerse midiendo sobre la lámina delgada mediante microsonda electrónica, SR μXRD o μRaman , resultando ser efectivamente hematites la hexagonal y melanotequita ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$) la esquelética.

En las medidas de SEM los cristales de hematites pasan fácilmente inadvertidos y en cualquier caso su morfología hexagonal no se aprecia nunca, mientras que la interpretación sobre la naturaleza esquelética de los de melanotequita tampoco era evidente. Desde un punto tecnológico, el bajo contenido medio de hierro (4.6% en peso de Fe_2O_3) medido mediante SEM-EDX sobre el vidriado difícilmente hubiera llevado a imaginar una situación de sobresaturación. Sin embargo, la presencia generalizada de estos cristales neoformados de hematites sólo puede explicarse mediante un mecanismo de sobresaturación. Durante el enfriamiento de la cerámica, la capacidad de la masa vidriada fundida para retener el Fe en solución se reduce y el exceso precipita en forma de placas finas de cristales de hematites. El elevado grado de sobresaturación y condiciones de crecimiento rápido se deduce también por la morfología esquelética de la melanotequita.

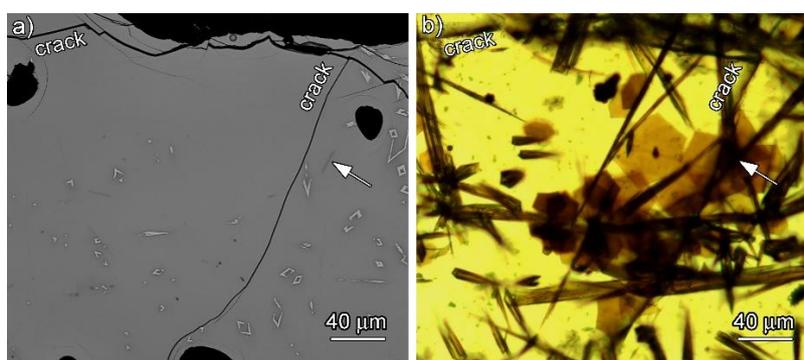


Fig 2. (a) Microfotografía obtenida mediante SEM (electrones retrodispersados) de un vidriado donde aparecen pocos cristales en la superficie pulida. (b) Exactamente la misma área mediante OM en luz polarizada plana en la que se aprecian cristales laminares hexagonales marrón/naranja de hematites i cristales aciculares esqueléticos de melanotequita. (Adaptado de Di Febo et al., 2019).

CONCLUSIÓN

En el ámbito de los estudios de las microestructuras cristalinas de los vidriados cerámicos, un avance importante para el futuro será la adopción de la microscopía óptica como primer paso. La estandarización del procedimiento petrográfico para las microestructuras vidriadas debería permitir comparaciones entre estudios llevados a cabo en distintos laboratorios. La generación y compartición de datos tiene el potencial de convertir este enfoque en un método económicamente sostenible para una identificación eficiente y rápida de los microcristales en vidriados.

REFERENCIAS

- Di Febo, R., Molera, J., Pradell, T., Vallcorba, O., Melgarejo, J.C., Capelli, C. (2017): Thin-section petrography and SR- μXRD for the identification of micro-crystallites in the brown decorations of ceramic lead glazes. *EJM*, **29**, 861-870.
- Di Febo, R.; Casas, L.; Capelli, C.; Cabella, R.; Vallcorba, O. (2018): Catalan Imitations of the Ligurian Taches Noires Ware in Barcelona (18th–19th Century): An Example of Technical Knowledge Transfer. *Minerals*, **8**, 183. <https://doi.org/10.3390/min8050183>.
- Di Febo, R., Casas, L., Rius, J., Tagliapietra, R., Melgarejo, J.C. (2019): Breaking Preconceptions: Thin Section Petrography For Ceramic Glaze Microstructures. *Minerals*, **9**(2), 113. <https://doi.org/10.3390/min9020113>.
- Di Febo, R., Casas, L., del Campo, A., Rius, J., Vallcorba, O., Melgarejo, J.C., Capelli, C. (2020): Recognizing and understanding silica-polymorph microcrystals in ceramic glazes. *JECS*, **40** (15), 6188-6199. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.063>.