

# ANÁLISIS QUÍMICO DE MUESTRAS MINORITARIAS POR PROCEDIMIENTOS NO DESTRUCTIVOS, FRX, DE ÚTILES METÁLICOS DE LA EDAD DEL BRONCE DEL SURESTE ESPAÑOL

*J.L. Polo Camacho<sup>(1)</sup>, M.M. Ayala Juan<sup>(2)</sup> y R. Ortiz González<sup>(3)</sup>*

## Resumen

En el presente trabajo se expone las características principales de un nuevo sistema de toma de muestras y su portamuestras, con objeto de emplearlo en el análisis químico de muestras arqueológicas, empleando 0,2 g como máximo, con lo que se conserva la integridad del objeto analizado. En este caso se utiliza un espectrómetro secuencial Philips PW1400, de fluorescencia de rayos X. El citado método consigue altas cotas de fiabilidad y exactitud en los elementos químicos elegidos para su análisis.

**Palabras clave:** análisis químico, fluorescencia de rayos X, Edad del Cobre, útiles metálicos.

## 1. INTRODUCCIÓN: EL ANÁLISIS QUÍMICO DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS DE ALTO VALOR

Los hallazgos arqueológicos, en especial, los objetos manipulados por el hombre (herramientas, armas, collares, brazaletes, pendientes, punzones, etc.), constituye una muestra de cómo vivían nuestros antepasados. Tales objetos son demasiado valiosos para ser destruidos, aún con fines científicos, pues constituye una pérdida irreparable, y aún más cuando la mayoría de estos objetos vienen a ser piezas únicas de museo [1, 2 y 3].

Por otro lado, el análisis químico nos puede informar (entre otras cosas) de su composición química, estructura, tipo de aleación, etc., y el estudio detallado nos amplía

---

<sup>(1)</sup> Dpto. Química Analítica. Facultad de Química. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo.

<sup>(2)</sup> Dpto. Arqueología, Prehistoria, H<sup>o</sup> Antigua e H<sup>o</sup> Medieval. Facultad de Letras. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo.

<sup>(3)</sup> S.A.C.E. Servicio de Asistencia a las Ciencias Experimentales. Instrumentación Científica. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo.

nuestra visión sobre su tecnología, manipulación, comercio, etc., y la toma de muestras para proceder a un cuidadoso procedimiento analítico constituye una operación muy delicada [4 y 5].

En la toma de muestras, el primordial criterio optado por nosotros es la *no destrucción* del objeto, y obviamente hemos elegido una de las técnicas analíticas basadas en la utilización de los rayos X: Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Dicho de otro modo, es una adaptación de las técnicas de toma de muestras a la Fluorescencia de Rayos X y esta supone un medio altamente cualificado para el análisis de piezas de *alto valor arqueológico*.

Para lo cual, en primer lugar optamos como cantidad máxima de muestra fuese de 0,2 g cantidad que consideramos como *no destructivo*, manteniendo la integridad del objeto, en este caso, los útiles metálicos de la Edad del Bronce prospectado en los diferentes yacimientos del sureste español. Y en segundo lugar, con los criterios mencionados hemos desarrollado unas técnicas de muestreo y adaptación del aparato a la nueva metodología. Para ello hemos ideado y diseñado un nuevo portamuestras y otro dispositivo para preparar las muestras adaptadas al citado portamuestras. En este trabajo se expone estos nuevos utensilios de laboratorio y las técnicas empleadas para la toma de muestras.

## 2. METODOLOGÍA

En primer lugar el aparato utilizado es un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, PHILIPS modelo PW-1400. Este aparato suministra unos portamuestras que necesita una cantidad de muestra de al menos 6 g, cantidad relativamente pequeña en los casos de uso cotidiano, industrial, etc.; pero que, resulta muy gravoso para nuestras muestras de origen arqueológico, ya que como hemos dicho, son piezas únicas, irremplazables, y la mayoría ocupan un lugar importante en museos. Por tanto, nosotros empleamos muestras con cantidades mínimas, conservando la integridad del útil arqueológico, es decir, menos de 0,2 g.

Como ya se ha mencionado, hemos estudiado y diseñado unos portamuestras, que admiten muestras muy pequeñas, menos de 0,2 g, para lo cual se elaboran unos "discos" de 10 mm de diámetro y 0,5-1 mm de espesor. A su vez diseñamos otro dispositivo para hacer tales "discos" o "pastillas", que en esencia es una miniprensa.

Los portamuestras se han fabricado con "nylon" de calidad industrial, de PVC, "nylon" con carga de grafito, y "nylon" con carga de sulfuro de molibdeno, PVC con carga de grafito y PVC con carga de sulfuro de molibdeno. El primero nos ha dado muy buenos resultados, y los demás se está terminando sus estudios para ver su comportamiento, que de momento nos da excelentes resultados y con aplicaciones específicas.

### 2.1. EL PORTAMUESTRAS

El portamuestras está constituido por dos piezas, como muestran la figura 1. La primera pieza es la fundamental y la otra es un anillo para sujetar la muestra mediante

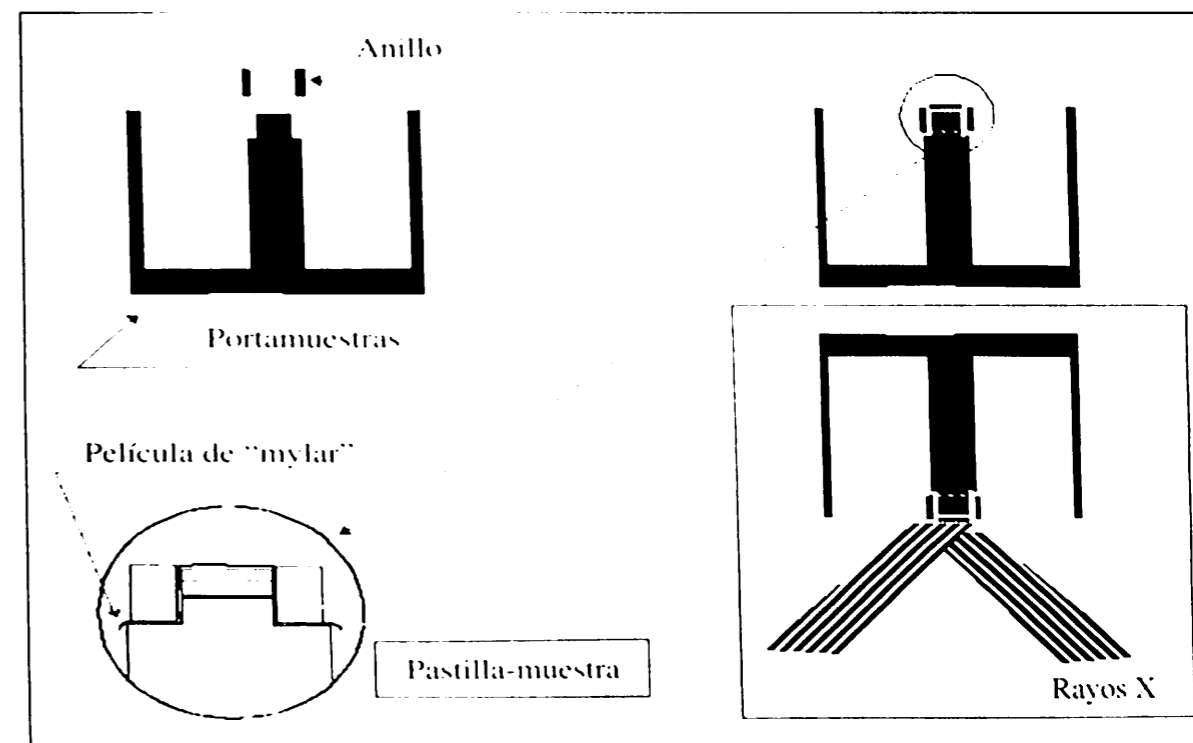


Figura 1. Portamuestras

un film de "mylar", con objeto de que la muestra no se mueva o se desprenda, puesto que en el PW-1400, se introduce en posición invertida.

En el esquema se observa el lugar en donde se coloca la "pastilla" o "disco", cubriéndose con un película de "mylar" y ambos con el anillo en el centro del portamuestra. Para elaborar dicha "pastilla" o "disco", de 10 mm de diámetro y 0,5-1 mm de espesor hemos diseñado una pequeña miniprensa.

### 2.2. LA MINIPRENSA

Se compone de varias piezas, figura 2, y en conjunto se pretende fabricar los pequeños discos de muestras de 10 mm de diámetro y 0,5-1 mm de espesor. Además se ha conseguido unas pastillas perfectas, con la ayuda de alcohol polivinílico (APV), sustancia sólida, blanca y finamente pulverizada y con presión, utilizando una prensa convencional, se obtiene la compacticidad adecuada. Además se ha conseguido que dichas pastillas de muestras puedan ser utilizadas cuantas veces se requiera, con objeto de realizar los análisis que sean necesarios.

## 3. DESARROLLO DEL TRABAJO

En primer lugar se coloca la base y cuerpo de la miniprensa, dejando aparte el "ém-bolo", se introduce por el cuerpo o "cilindro" de 10 mm  $\varnothing$  de una cantidad adecuada

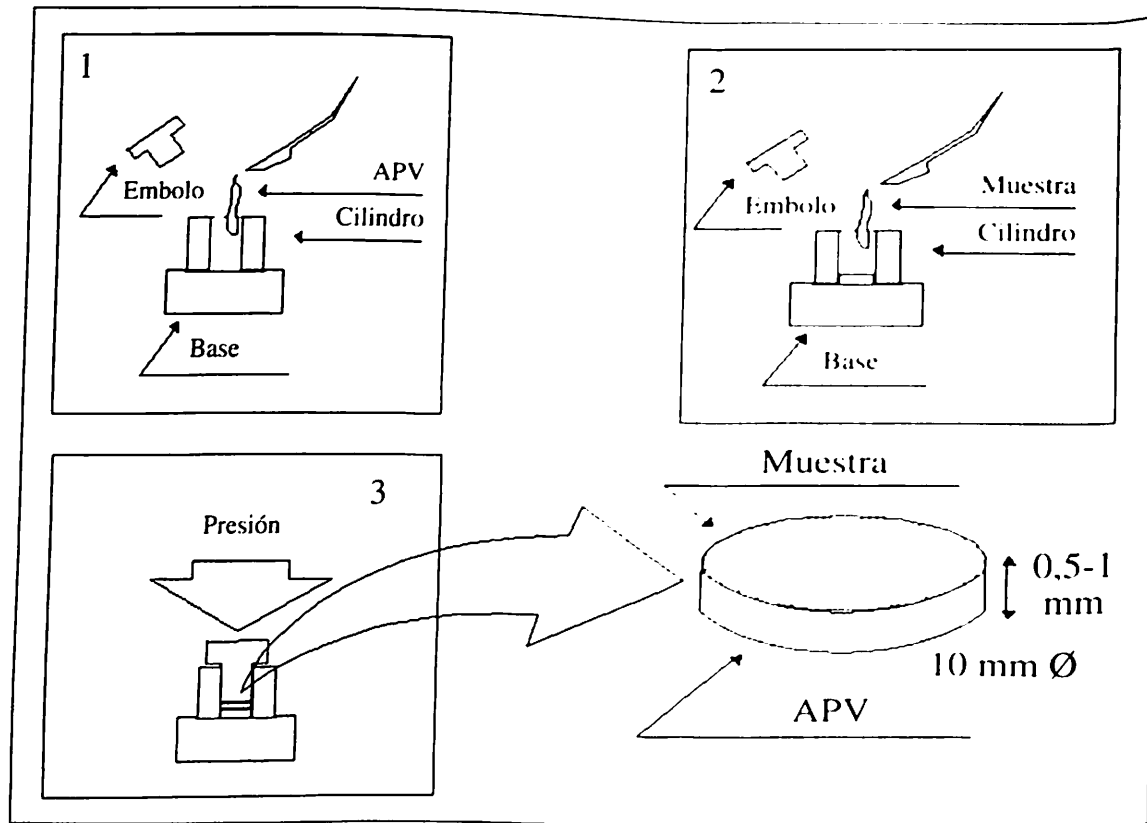


Figura 2. Miniprensa.

de alcohol polivinílico, previamente desecado en estufa a 105 °C durante una hora, a continuación se coloca encima la muestra finamente pulverizada (raspaduras con lima, minitaladros, etc.), a continuación se coloca el émbolo y con la ayuda de una prensa convencional se comprime despacio y dejando con presión durante tres minutos, se retira y se separa la base con cuidado y tendremos la pastilla, mejor dicho, la muestra.

Ésta se coloca en nuestro portamuestras, como se ha explicado anteriormente y se analiza en el Philips PW-1400, una vez calibrado y con los parámetros óptimos, fácilmente se obtienen los resultados analíticos. Estos resultados son los que nos han animado a analizar más de 200 piezas con resultados muy satisfactorios.

A continuación se exponen los datos técnicos (tabla 1), los análisis realizados a un grupo de útiles metálicos, intencionalidad de los análisis, resultados del método empleado y las conclusiones, tanto del método analítico como las propiamente arqueológicas.

Los elementos químicos analizados son: Sn, Sb, As, Pb, Zn, Cu, Fe, P, Al, Mn, Si, S, y Ni, por considerar que son la casi totalidad de los componentes que pueden formar parte de dichos útiles metálicos, si estimamos como mayoritario el Cu.

### 3.1. LAS MUESTRAS

Las muestras que hemos elegido son la demostración que en la zona de Lorca, concretamente el paraje denominado El Cerro de las Viñas y otros, existían talleres. Para

Tabla 1. Datos técnicos.

Sn	Sb	As	Pb	Zn	Cu	Fe	P	Al	Mn	Si	S	Ni
<i>Linea</i>												
Ka	Ka	Kb	La	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka
<i>Colmador *</i>												
F	F	F	F	F	F	F	C	C	F	C	C	F
<i>Detector **</i>												
S	S	FS	FS	FS	FS	F	F	F	F	F	F	F
<i>Cristal ***</i>												
FLi200	FLi200	FLi200	FLi200	FLi200	FLi200	FLi200	Ge	P	FLi200	Pe	Ge	FLi200
<i>Tubo (kV)</i>												
60	50	60	50	60	60	50	40	50	50	40	50	60
<i>Tubo (mA)</i>												
40	50	40	50	40	40	50	60	50	50	60	50	40
<i>Angulo 2θ</i>												
14,005°	13,420	30,455	33,930	41,810°	45,035°	57,560°	141,03°	145,03°	63,005°	109,17°	110,67°	48,680°
<i>+ offset 2θ</i>												
0,40	0,10	0,30	0,50	0,50	1,10	1,00	-	2,00	-	1,50	-	-
<i>- offset 2θ</i>												
0,10	0,20	0,40	0,20	0,20	0,80	0,50	-	2,00	-	1,50	-	-
<i>L1 (+)</i>												
0,20	0,67	0,57	0,29	0,29	0,43	0,33	-	-	0,50	-	-	0,50
<i>L2 (-)</i>												
0,80	0,33	0,43	0,71	0,71	0,57	0,67	-	-	0,50	-	-	0,50
<i>UPL</i>												
66	66	72	72	70	68	72	74	80	64	78	72	68
<i>LWL</i>												
32	34	26	26	24	22	18	30	30	32	30	32	20

\* F = fino (150 mm), C = grueso (550 mm).

\*\* F = detector de flujo utilizando gas PR (90% Ar-10 & CH4).

S = detector de centelleo. P100, Al100

FS = detector flujo + centelleo.

\*\*\* FLi200 = fluoruro de litio 200; Ge = germanio; PE = penta eritrol.

Vacio.

Máscara de 28 mm

Tiempos de conteo por elemento son:

Sn-20, Sb-50, As-50, Pb-50, Zn-50, Cu-20, Fe-50  
Sn-40, Sb-100, As100, Pb100, Zn100, Cu-40, Fe100,

Sn+20,Sb+50,As+50,Pb+50,Zn+50,Cu+20, Fe+50  
Mn100, Ni-50

Mn100,Si100, S100, Ni100

Mn+50 Ni+50

ello se han analizado dos crisoles, siete trozos escorias, cinco restos de fundición y el resultado analítico a una sierra. Pues bien, tras un examen detenido de los resultados analíticos, tabla 2, hemos corroborado la existencia de talleres, pues todas esas muestras contienen contenidos de hierro superiores con respecto a otros útiles (la sierra tiene 0,5%), además creemos que posiblemente durante la fundición "encontraron la manera de eliminar el hierro" por adición de sílice (arena) que combinado con dicho elemento forma silicato de hierro, insoluble en la masa fundida, y con una simple "cuchara" de madera se retiraba.

Por otro lado, siguiendo con el examen de los resultados analíticos, y con "clusters" informáticos, aplicando a cada elemento unos parámetros que denominamos "fracciones porcentuales" se logra separar con toda claridad los diferentes tipos de objetos, no solamente desde el punto de vista de la forma del objeto, sino también se confirma con lo anteriormente dicho. Esto está demostrado con los resultados analíticos efectuados a más de 200 muestras, que nos han dado unos resultados óptimos.

Con objeto de comprobar la metodología analítica, se elaboraron unas pastillas con bronce patrones, cedidos amablemente por la Empresa Nacional Bazán de Cartagena (Murcia), y estos son certificados por "Centre Technique des Industries de la Fonderie" de Francia. Una vez calibrado el aparato, encontrado los datos técnicos óptimos, se procedió a analizar diferentes muestras de bronce, bien por métodos convencionales por la citada empresa, que nosotros agradecemos D. José Luis García Galán, di-

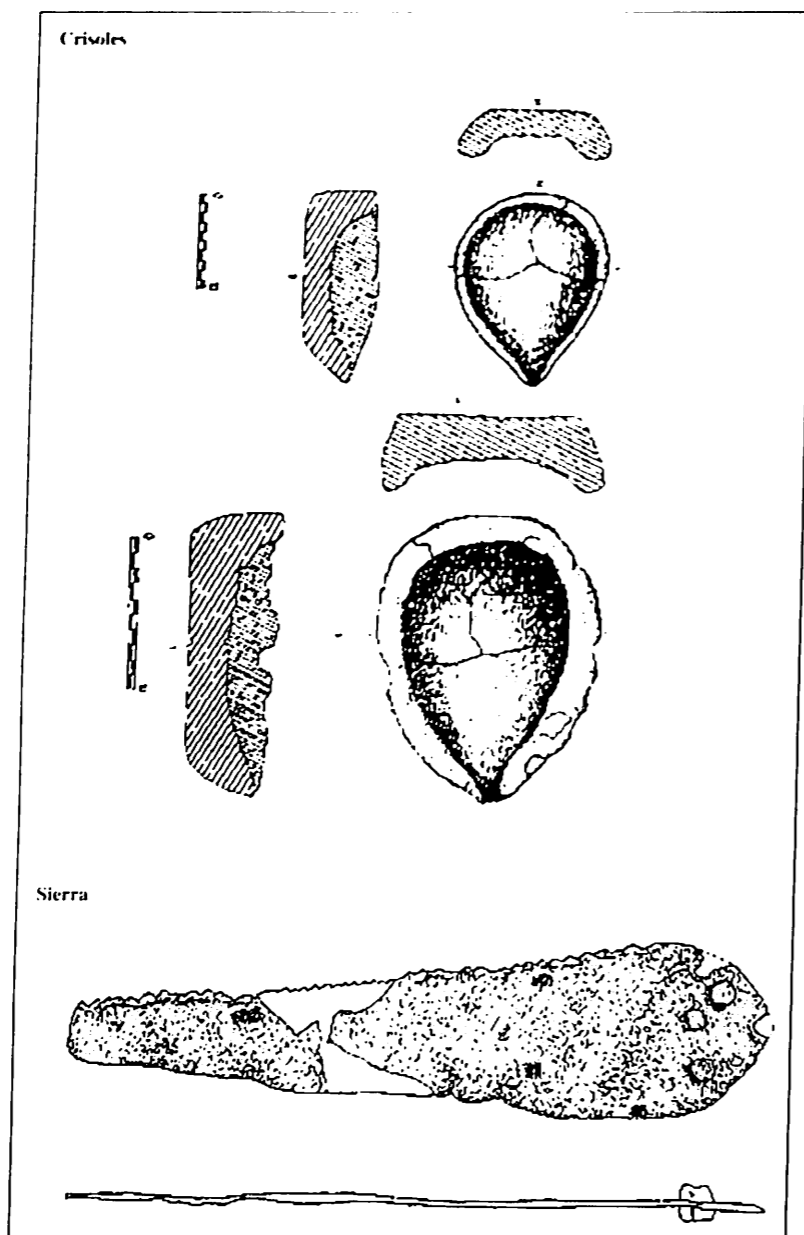


Tabla 2. Elementos químicos analizados en % en peso.

Cu	Sn	Pb	Zn	As	Sb	Fe	Ni	Mn	Si	S	Al	P
<b>crisoles</b>												
36VBI CSUP												
74,4	1,38	2,45	0,02	1,22	1,15	2,93	0,01	0,02	3,70	0,30	2,99	0,20
50COB CORA												
69,9	1,42	1,60		0,83	0,17	3,74	0,01	0,09	6,50	0,52	6,017	0,85
<b>escorias</b>												
20CV SUP F												
73,9	1,49	18,2	2,71	8,20	0,33	11,2	0,08	0,05	1,25	0,06	0,33	
34IV CSUP												
69,0	1,79	2,43	0,03	1,00	0,09	10,7	0,01	0,02	1,29	0,30	1,18	0,45
46IV CORH												
74,6	1,62	0,11	0,03	0,04	0,19	4,64	0,01	0,02	1,75	0,29	1,34	0,37
47IV CORA												
73,2	1,60	7,01	0,30	3,06	0,15	3,32	0,06	0,02	2,32	0,30	1,34	0,37
119IV CORH												
75,0	1,12	0,79	0,03	0,35	0,23	5,13	0,20	0,01	2,35	0,13	0,51	0,07
121IV CORSUP												
69,5	1,46	0,22	0,01	0,15	0,20	13,8	0,01	0,05	1,74	0,16	0,70	0,12
122IV CORSUP												
71,1	1,66	1,99	0,24	0,94	0,27	6,14	0,9	0,06	2,42	0,22	1,20	0,06
<b>restos de fundición</b>												
17CUMOCSSP												
69,4	1,78	0,09	0,01	0,05	0,16	21,2	0,01	0,15	1,53	0,12		
53IV CORH												
74,7	1,10	0,70	0,02	0,37	0,16	0,80	0,01	0,02	4,62	0,43	2,24	0,71
54IV COR40												
77,9	1,29	1,00	9,67	0,19	0,09	0,80	0,02	0,01	1,58	0,78	0,66	0,34
96IV CORSUP												
75,4	1,72	0,31	0,04	0,08	0,19	0,15	0,01	0,01	0,33	0,26	0,17	0,04
118IV CORH												
77,4	1,33	0,54	0,02	0,24	0,22	0,18		0,01	0,95	0,07	0,42	
<b>sierra</b>												
86MURVMUSM												
70,8	1,61	0,52	0,05	0,20	0,09	00,5	0,07	0,01	0,56	0,19	0,28	0,19

rector del laboratorio, y los realizados por nuestro método, comprobamos que el error máximo es de 0,7%, considerando que éste es la suma de todos los obtenidos individualmente por cada elemento analizado. A su vez se ha comprobado por medios informáticos los datos necesarios para el cálculo de los distintos tipos de errores y desviaciones. Por otro lado, los 13 elementos escogidos no han sido por casualidad, sino

después de muchos exámenes, encontramos que con ellos analizamos prácticamente el 98,5% de todos los elementos que pueden contener los broncees.

Por último, la citada empresa nos cedió así mismo piezas de broncees procedentes de pruebas de corrosión, análisis de pátinas, etc., junto con muestras arqueológicas reales de escaso valor histórico, sometiéndolas en primer lugar en las condiciones normales y posteriormente con nuestro sistema, con objeto de demostrar la fiabilidad y seguridad del método adoptado. Con todo esto los resultados demostraron que nuestro sistema de muestreo y análisis químico es altamente satisfactorio, por tanto la fiabilidad y seguridad está garantizada para el estudio de una parte de la historia de la humanidad.

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, las muestras seleccionadas no han sido escogidas al azar, sino que se estudiaron con el propósito de demostrar la existencia de *talleres* en la zona arqueológica prospectada, es decir, el sureste peninsular, y más concretamente en las cercanías de Lorca (Cerro de las Viñas, ...).

Nuestro método analítico ha propiciado de modo óptimo el estudio detallado de las piezas o útiles a partir de los resultados analíticos de casi 200 piezas metálicas de la región de Murcia, piezas únicas, que en su mayoría están ubicadas en diferentes museos y otras de las propias excavaciones recientemente realizadas, conservando en su totalidad y su integridad, ya que ha sido mínima la cantidad de muestra necesaria para realizar los análisis químicos anteriormente citados. Claro está que no ha bastado con un simple examen de los resultados analíticos, sino que con la ayuda de medios informáticos, realización de "clusters" a partir de unos valores que denominamos "fracciones porcentuales" y otras consideraciones, nos han permitido "separar" perfectamente las "partidas" de piezas según los talleres, comercio, rutas, estado social, etcétera.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ayala Juan, M.M., 1990, *El poblamiento Argárico en Lorca. Estado de la cuestión*, Tesis Doctoral, Universidad de Murcia.
- [2] Ayala Juan, M.M. y Polo Camacho, J.L., 1986, Dos yacimientos Argáricos: El Cerro de las Viñas (Lorca), en las actas del *Congreso Internacional de Arqueología* (Cagliari, Italia), 519-527.
- [3] Polo Camacho, J.L., Ortiz González, R. y Ayala Juan, M.M., 1987, Análisis por fluorescencia de rayos X de útiles metálicos hallados en el enterramiento colectivo de la Salud. Lorca, *Anales de Prehistoria y Arqueología*, 45-57. Universidad de Murcia.
- [4] Polo Camacho, J.L., Ayala Juan, M.M. y Ortiz González, R., 1988, Arqueometalurgia de la Región de Murcia. *Revista del III Congreso Internacional* (Oxford), 9-12.
- [5] Ayala Juan, M.M., Ortiz González, R. y Polo Camacho, J.L., 1990, El desarrollo de la metalurgia de la Comarca de Lorca, en el libro *Pasado y presente. Aportaciones a la historia de la Región de Murcia. Tomo I. La formación de una Comarca histórica: Tierras, Pueblos y Culturas*, Excmo. Ayuntamiento de Lorca, C.A.A.M.