

Uso de microfluorescencia de rayos X y otras técnicas nucleares no destructivas para el estudio de joyas y metales arqueológicos

Miguel Ángel Respaldiza

Centro Nacional de Aceleradores (CNA). Universidad de Sevilla. CSIC. Junta de Andalucía
Parque Científico y Tecnológico Cartuja. C/ Thomas A. Edison 7, 41092 Sevilla
Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla
Avda. Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla
respaldiza@us.es.

Simona Scrivano

Centro Nacional de Aceleradores (CNA). Universidad de Sevilla. CSIC. Junta de Andalucía
Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla

Francisco J. Ager

Centro Nacional de Aceleradores (CNA). Universidad de Sevilla. CSIC. Junta de Andalucía
Departamento de Física Aplicada I. Universidad de Sevilla
Virgen de África 7, 41015 Sevilla

Kilian Laclavetine

Centro Nacional de Aceleradores (CNA). Universidad de Sevilla. CSIC. Junta de Andalucía
Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla

Blanca Gómez-Tubío

Centro Nacional de Aceleradores (CNA). Universidad de Sevilla. CSIC. Junta de Andalucía
Departamento de Física Aplicada III. Universidad de Sevilla
Camino de los Descubrimientos, s/n, 41092 Sevilla

Inés Ortega-Feliu

Centro Nacional de Aceleradores (CNA). Universidad de Sevilla. CSIC. Junta de Andalucía

Resumen: Hoy en día, el estudio de objetos antiguos de metal incluye el análisis por medio de métodos físico-químicos no destructivos desarrollados en las décadas pasadas. Uno de los parámetros más importantes que deben conocerse de una muestra es su composición química, ya que esta información contribuye significativamente a la determinación de varias suposiciones y a la respuesta de muchas preguntas que surgen mientras se estudia un objeto de gran valor histórico. La fluorescencia de rayos X es una técnica bien conocida y muy empleada en el análisis elemental de objetos antiguos de metal y el nuevo desarrollo del microhaz focalizado de rayos X descrito en este texto incrementa su adecuación para el estudio de técnicas antiguas de fabricación y decoración. Esta técnica de análisis superficial se complementa con la técnica de transmisión de rayos gamma, que ha sido utilizada para la estimación de la composición en el interior de monedas de plata-cobre y objetos realizados en otras

aleaciones del cobre. Describimos también el sistema de microfluorescencia confocal portátil desarrollado por nuestro Grupo para la obtención de perfiles en profundidad de forma no destructiva.

Abstract: The study of ancient metal artefacts includes nowadays the non-destructive analysis by means of chemical-physical methods developed in the past decades. One of the most important parameters to be known from a sample is its chemical composition, as this information significantly contributes to the determination of several assumptions and to the response of many questions arisen from the study of a valuable heritage object. X-ray fluorescence is a well-known technique very much employed for the elemental analysis of ancient metal artefacts and the new implementation of a microfocused X-ray beam described in this text increases its applicability for the study of manufacture and decorative ancient techniques. This surface analytical method is complemented with the Gamma Ray Transmission technique, which has been employed in the bulk composition estimation of silver-copper coins and other copper based alloy samples. We also describe a portable confocal microfluorescence system developed by our Group to obtain non-destructive depth profiles.

Análisis por microfluorescencia de rayos X

En el estudio de los bienes culturales surgen muy a menudo preguntas que no pueden ser contestadas sin la ayuda de disciplinas que involucren el análisis químico-físico de los materiales, como, por ejemplo, cuestiones acerca del tipo de material que constituye un objeto, su procedencia o su edad. Una de las técnicas analíticas que ha ido popularizándose a partir de los años noventa es la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF), gracias al desarrollo de equipos portátiles capaces de proporcionar análisis rápidos y con una elevada sensibilidad.

Como es bien sabido, la fluorescencia de rayos X consiste en la interacción de un haz de rayos gamma o rayos X de alta energía con una muestra a través del efecto fotoeléctrico y la subsecuente desexcitación de los iones de la muestra en forma de rayos X característicos. En efecto, cuando un haz de radiación electromagnética de energía suficiente bombardea una muestra, puede ser absorbido por los átomos de la misma o dispersado a través del material. El proceso en el que un fotón es absorbido por un átomo transfiriéndole toda su energía a un electrón de las capas internas se llama «efecto fotoeléctrico». Durante este proceso, si la radiación primaria tiene suficiente energía, los electrones son eyectados de las capas internas, creándose las consiguientes vacantes. Estas vacantes suponen un estado inestable para el átomo, que vuelve a una situación de estabilidad transfiriendo electrones de orbitales más externos hacia los orbitales internos, emitiéndose la diferencia de energía entre ambos niveles en forma de rayos X característicos del átomo en cuestión. El método de XRF es usado frecuentemente como técnica de análisis elemental y, ya que se trata de un método rápido y no destructivo

para la muestra, es muy utilizado en multitud de aplicaciones interdisciplinares, particularmente en arqueometría.

El desarrollo de la instrumentación portátil para poder efectuar los análisis *in situ* es una característica muy importante en el ámbito arqueométrico, puesto que permite abrir nuevas posibilidades de análisis de objetos que, por sus características intrínsecas o por su valor, no pueden ser trasladados a un laboratorio. Cada día son mayores las restricciones en materia de seguridad en los museos o fundaciones para el traslado de piezas y, por lo tanto, se hace cada vez más complicado acceder a los objetos para estudiarlos. Bajo esta circunstancia, el uso de una técnica de análisis no destructiva y portátil representa, en algunos casos, la diferencia entre la posibilidad de poder analizar, o no, un objeto o un conjunto de objetos de interés histórico-artístico.

En el caso particular del análisis de joyas arqueológicas, dado que estas joyas se caracterizan por decoraciones elaboradas, con detalles de dimensiones típicas de solo algunas decenas de micrómetros, se requiere una alta resolución lateral para estudiar las características de estos objetos. El desafío consiste en la caracterización de las zonas de soldadura y los detalles de las joyas que presentan una geometría muy compleja. Para ello, hemos desarrollado un equipo portátil de micro-XRF en el Centro Nacional de Aceleradores (CNA) que proporciona un microhaz mediante el uso de una lente policapilar. La transmisión del haz de rayos X primario mejora hasta 4000 veces usando una lente policapilar en comparación con un simple colimador que redujera el haz al mismo tamaño en las mismas condiciones geométricas.

Este equipo de micro-XRF portátil consta de un sistema motorizado con tres ejes fabricado por STANDA Ltd. (motores paso a paso con $\sim 1 \mu\text{m}$ de resolución) acoplado a una plataforma horizontal de tres patas telescópicas donde se aloja el cabezal de medida fijo. Esta plataforma permite el fácil posicionamiento de las muestras delante del haz, permitiendo el análisis de objetos grandes. Un sistema de niveles de burbuja fijos en los diferentes ejes del equipo permite comprobar la horizontalidad de la estructura. El cabezal de medida consta de un tubo de rayos X microfoco de baja potencia (30 W) refrigerado por aire (iMOXS, IfG-Institute for Scientific Instruments, Berlín, Alemania) con ánodo de Rh o W (50 kV y 0,6 mA). La salida del tubo de rayos X se puede filtrar con diferentes láminas. La profundidad analítica alcanzada con la configuración micro-XRF depende obviamente de la energía de los rayos X y de la matriz específica bajo análisis, pero para los objetos de oro estudiados se ha estimado que es inferior a 10 micras. De hecho, en el caso de la matriz de oro puro, la profundidad de donde proceden los rayos X de Cu ($8,04 \text{ keV}$), Au $L\alpha$ ($9,7 \text{ keV}$) y Ag $K\alpha$ ($22,1 \text{ keV}$) son 2,5, 4,2 y 8,8 μm (micras), respectivamente. La figura 1 muestra la configuración del equipo de micro-XRF y los detalles del cabezal de medición.

Para la detección de la radiación emitida por la muestra se emplea un detector de deriva de silicio con un área activa de 25 mm^2 , un cristal de 500 mm de espesor y una resolución de aproximadamente 127 eV a 5,9 keV de la línea K de Mn. Un microscopio óptico acoplado con una cámara CCD permite inspeccionar pequeñas áreas (2,5X-10X), mientras que una cámara HD proporciona una vista completa de la muestra, manteniendo un buen nivel de detalle. La distancia de trabajo de aproximadamente 10 mm entre la salida de la lente policapilar y la muestra es controlada por dos microdiodos láser (figura 2). Todos los componentes del espectrómetro se montan en un soporte rígido para crear una geometría fija de excitación/detección XRF de $90^\circ/45^\circ$ que garantiza una buena estabilidad. El tubo de rayos X se hace funcionar a 50 kV y 0,6 mA, y el tiempo de adquisición suele ser de 500 segundos para cada punto de análisis. Los espectros adquiridos se ajustan utilizando el programa WinQxas (IAEA).

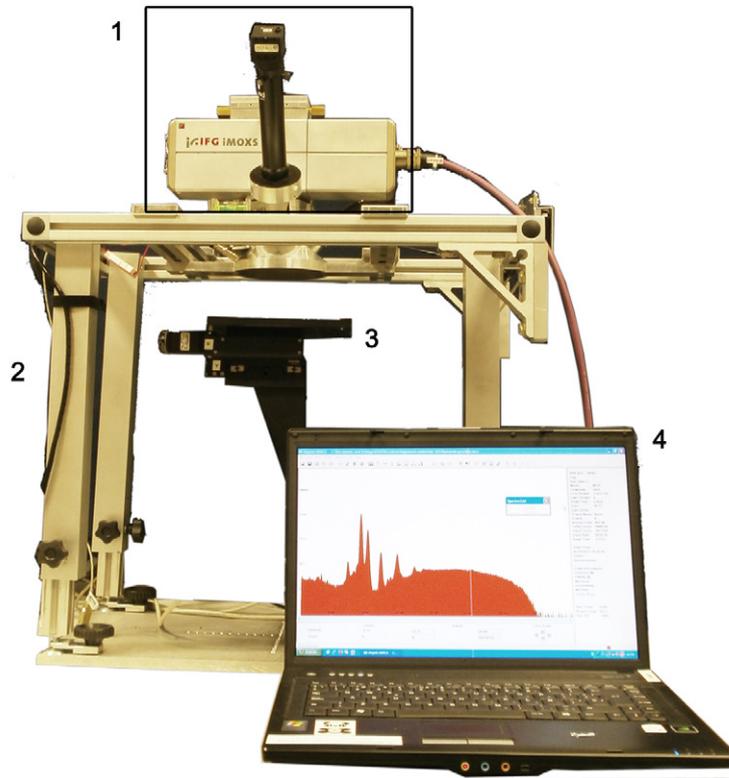


Figura 1. Espectrómetro portátil de micro-XRF del CNA: 1) cabezal de medición; 2) soporte de trípode telescópico; 3) soporte de muestras de tres ejes motorizados 4) ordenador para la adquisición de datos.

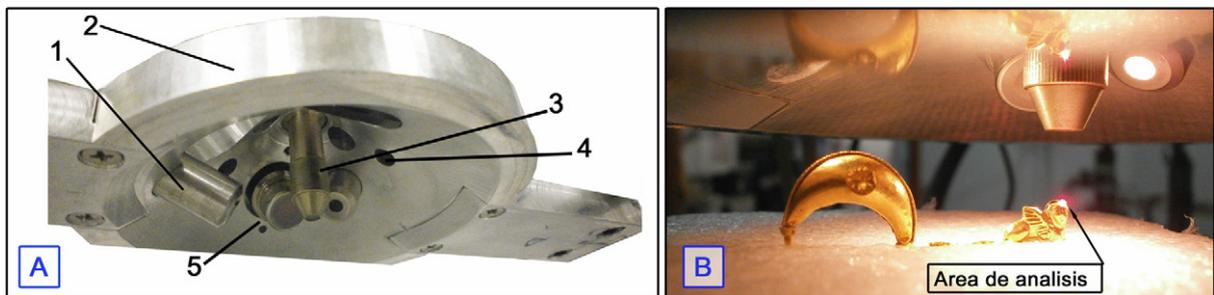


Figura 2. Detalle de la cabeza de medición (A): 1) iluminación; 2) soporte con geometría fija; 3) lente policapilar; 4) diodo láser y 5) detector SDD. La figura (B) muestra el punto de análisis señalado por la intersección de los dos láseres.

Estudio de joyería antigua. Arqueología experimental

La producción de trabajos en oro refleja directamente la evolución de una civilización, ya que está relacionada con la producción de joyas, monedas y objetos decorativos, generalmente diseñados para ocasiones particulares o destinados a usos rituales. La composición metálica de la decoración de joyas puede proporcionar información valiosa sobre el tipo de materia prima, los tratamientos térmicos y los métodos de unión utilizados, por lo que se emplea cada vez más el análisis de metales para estudios arqueológicos e interpretaciones históricas. De hecho, los objetos de oro tienen la ventaja de ser considerados materiales homogéneos gracias a la buena solubilidad de Au, Ag y Cu, componentes principales de las aleaciones antiguas, y la capacidad de permanecer en condiciones relativamente buenas después de años de enterramiento debido a su alta resistencia a las alteraciones químicas. Estas características de las aleaciones de oro permiten estudiar satisfactoriamente la tecnología de los artefactos de oro mediante el mero análisis superficial que proporcionan XRF y gran parte de las técnicas no destructivas.

La mayoría de los objetos complejos de oro antiguos se produjeron uniendo diferentes elementos decorativos entre sí. Las fuentes históricas, como *Naturalis Historia* de Plinio el Viejo, *Leyden Papyrus X* y los ensayos del siglo XVI han proporcionado muchas recetas de los métodos de unión empleados en la antigüedad, pero obviamente carecen de información analítica, lo que puede generar confusión sobre su interpretación. Las principales técnicas utilizadas en la antigüedad fueron tres: unión por difusión en estado sólido con sal de cobre, soldadura por aleación o soldadura fuerte y fusión o soldadura autógena.

Aunque los resultados científicos obtenidos del estudio de una amplia variedad de objetos de oro (Demortier, 1996; Ontalba Salamanca *et al.*, 1998, 2001; Ortega-Feliu *et al.*, 2007; Guerra *et al.*, 2004; Scrivano *et al.*, 2013; 2017) han proporcionado recientemente información importante sobre las técnicas de fabricación, todavía hay muchos aspectos inexplorados sobre los procesos de soldadura. Una contribución complementaria al análisis de estos objetos podría surgir de la arqueología experimental, un método de investigación que se está extendiendo recientemente. Este método intenta reproducir los procesos de fabricación siguiendo las técnicas originales (Thouvenin, 1973) descritas por las fuentes literarias antiguas. En la arqueometría, este enfoque experimental pretende servir como un método para la producción de muestras simuladas, el control de las materias primas y los procedimientos de fabricación que se utilizarán como referencias. Estas muestras pueden ser analizadas utilizando diferentes técnicas, incluyendo las destructivas que generalmente no se permiten en el análisis aplicado a los objetos del Patrimonio Cultural. El análisis científico de estas muestras y la comparación con los resultados de los artefactos arqueológicos pueden resolver, en algunos casos, las hipótesis relativas a los procesos empleados.

Los antiguos orfebres utilizaron una gran variedad de materiales y técnicas de unión para crear joyas con complejos patrones decorativos. En realidad, es común encontrar diferentes técnicas de soldadura empleadas en el mismo artefacto, dependiendo de las distintas funciones y formas de los elementos a unir. Cada método de unión presenta diferentes características, como robustez y aspecto.

Las joyas complejas se producen uniendo las diversas partes en varias etapas del proceso. Cada etapa implica disminuir la temperatura para evitar daños o fusión de las secciones previamente unidas. Por tanto, es interesante relacionar tanto la composición de las aleaciones empleadas como el área de unión con la temperatura de fusión a la que se producen los diversos procesos. Para ello se utiliza la curva *liquidus* del diagrama ternario de la aleación Au-Ag-Cu. Esta curva especifica la temperatura por encima de la cual un material es completamente líquido y por debajo de la cual comienza la cristalización del mismo, con la coexistencia de la fase líquida y cristales, hasta alcanzar la cristalización completa. De este modo, el uso de diferentes temperaturas permite unir varios elementos en distintas etapas del proceso de construcción sin fundir o alterar partes previamente unidas.

Por todo ello, con el objetivo de comprender las técnicas de producción de las joyas de oro antiguas, en particular de las culturas tartésica y etrusca, a partir de la caracterización sistemática de los diferentes métodos de unión de los metales utilizados para producir estos objetos, decidimos reproducir los procedimientos utilizados en la antigüedad mediante arqueología experimental, para lo cual se prepararon, con las recetas clásicas, soldaduras que unían pequeñas láminas fabricadas con distintos tipos de aleaciones de oro (figura 3).

Los distintos tipos de soldadura fueron estudiados por diferentes métodos analíticos para caracterizarlos tanto a nivel de composición como a nivel microestructural (SEM-EDS, metalografía, μ -XRF y μ -PIXE). Los resultados obtenidos (Scrivano *et al.*, 2017) muestran que la unión por difusión en estado sólido con sal de cobre presenta una estructura hexagonal

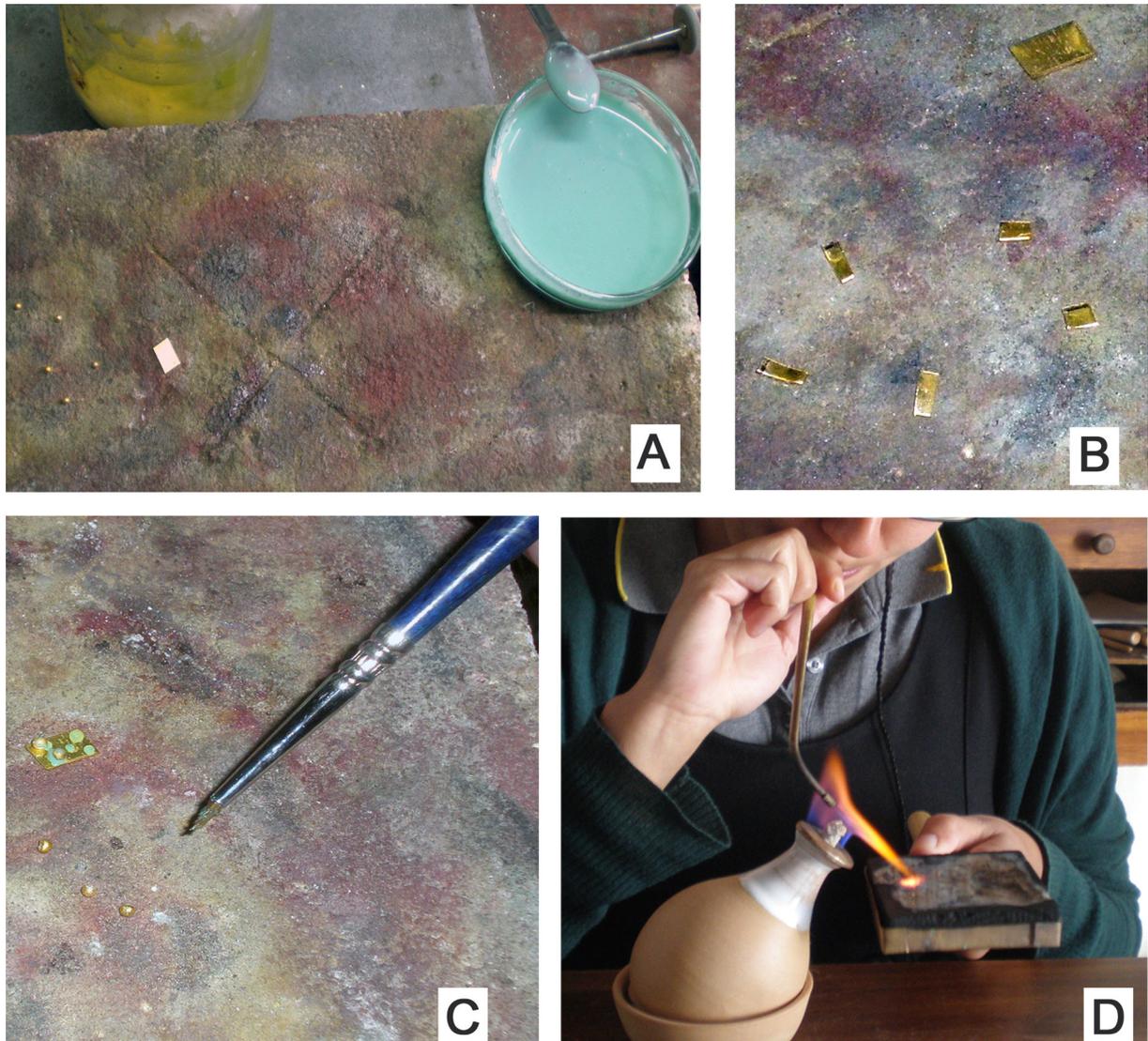


Figura 3. Soldadura por sal de cobre mediante arqueología experimental. A) Producción de la solución de sal de cobre; B) fabricación de los gránulos; C) posicionamiento de los gránulos con la solución de sal de cobre y D) soldadura de los gránulos a la lámina mediante el uso de un soplete.

cristalina sin cambios de fase en el punto de unión, donde solo se observa una variación en el tamaño del grano (figura 4a). En cuanto a la composición, este método de soldadura se caracteriza por un aumento local en la concentración de cobre y una pequeña disminución en el contenido de oro (figura 4b).

Por el contrario, la soldadura por aleación muestra una estructura dendrítica porosa debido a la superposición de la aleación de soldadura y la estructura cristalina de las láminas originales como se aprecia en la figura 5. Además, el análisis de la composición reveló un incremento de las concentraciones de plata y cobre y una reducción simultánea de la concentración de oro, como se observa en la figura 6.

Finalmente, en la soldadura autógena no se observaron cambios a nivel microestructural y de composición. Sin embargo, otro tipo de método de unión, supuestamente también

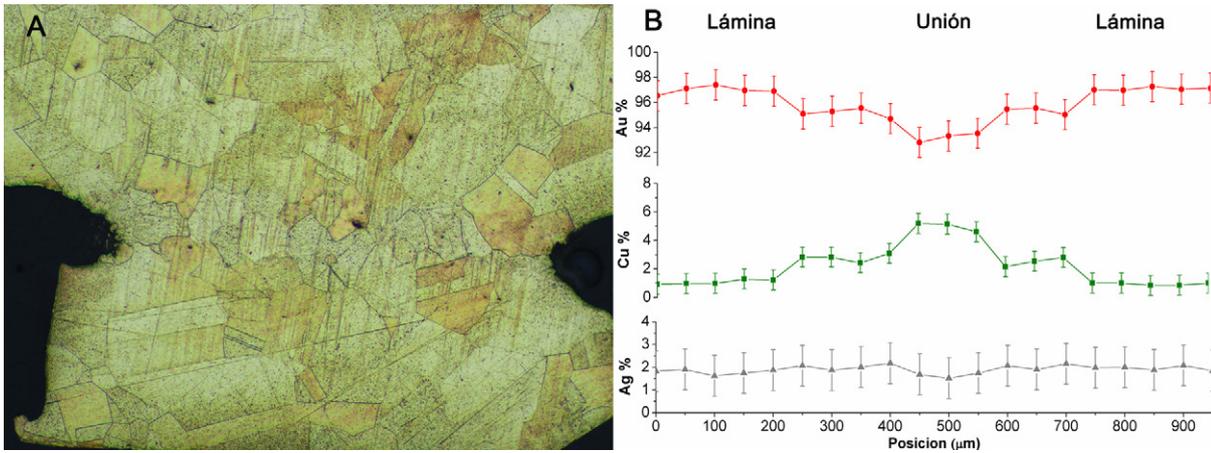


Figura 4. Metalografía de la soldadura por difusión de sal de Cu entre dos láminas. La zona de unión se corresponde con la parte más estrecha entre las dos láminas (A). Análisis de la soldadura por difusión de sal de Cu mediante micro-XRF. El barrido de la zona de soldadura de la aleación H muestra un aumento de Cu (B).

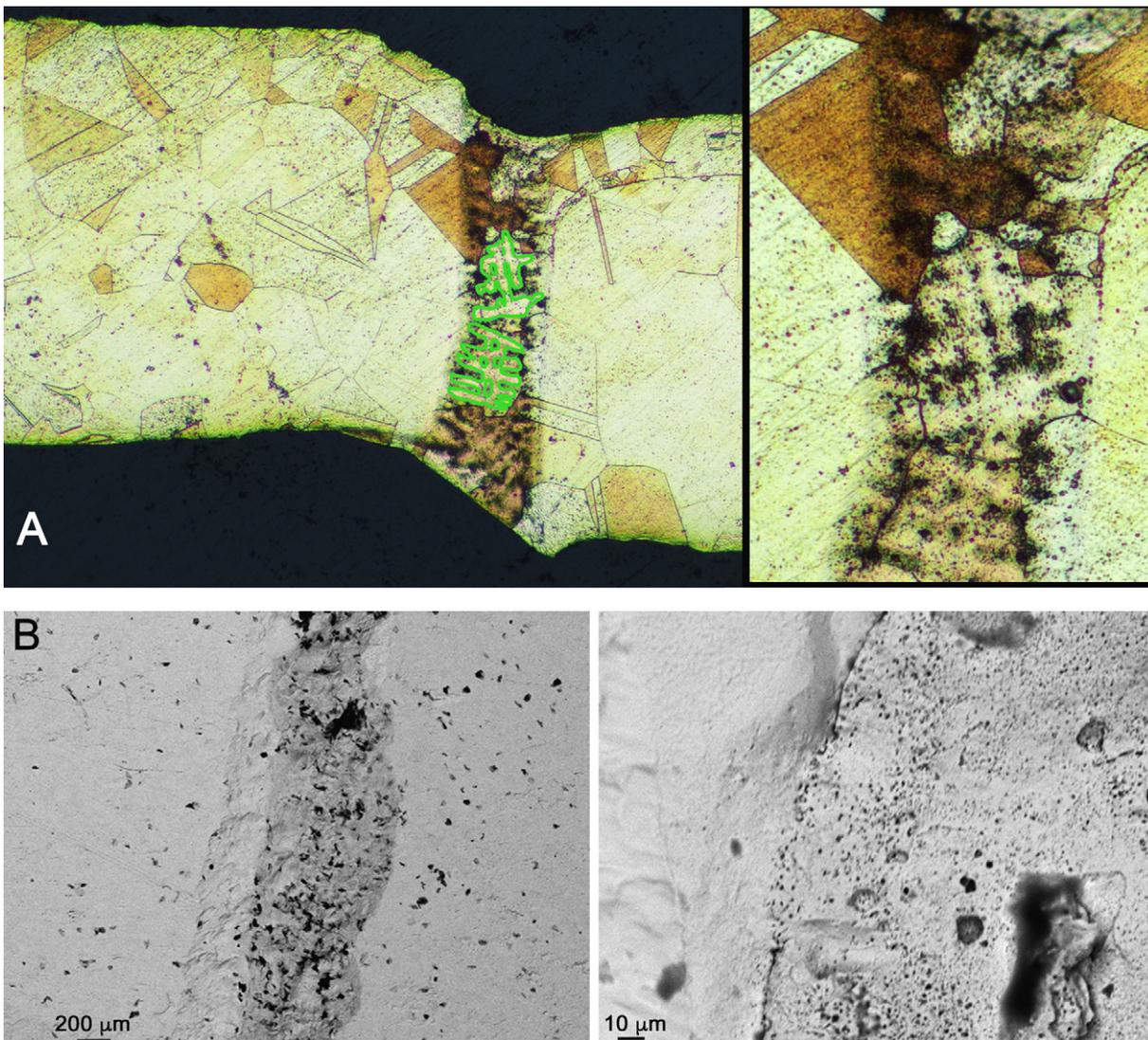


Figura 5. Metalografía de la soldadura por aleación. En la parte central se aprecian las formaciones dendríticas (A). Imagen SEM donde se aprecia la profusa porosidad de la zona de unión (B).

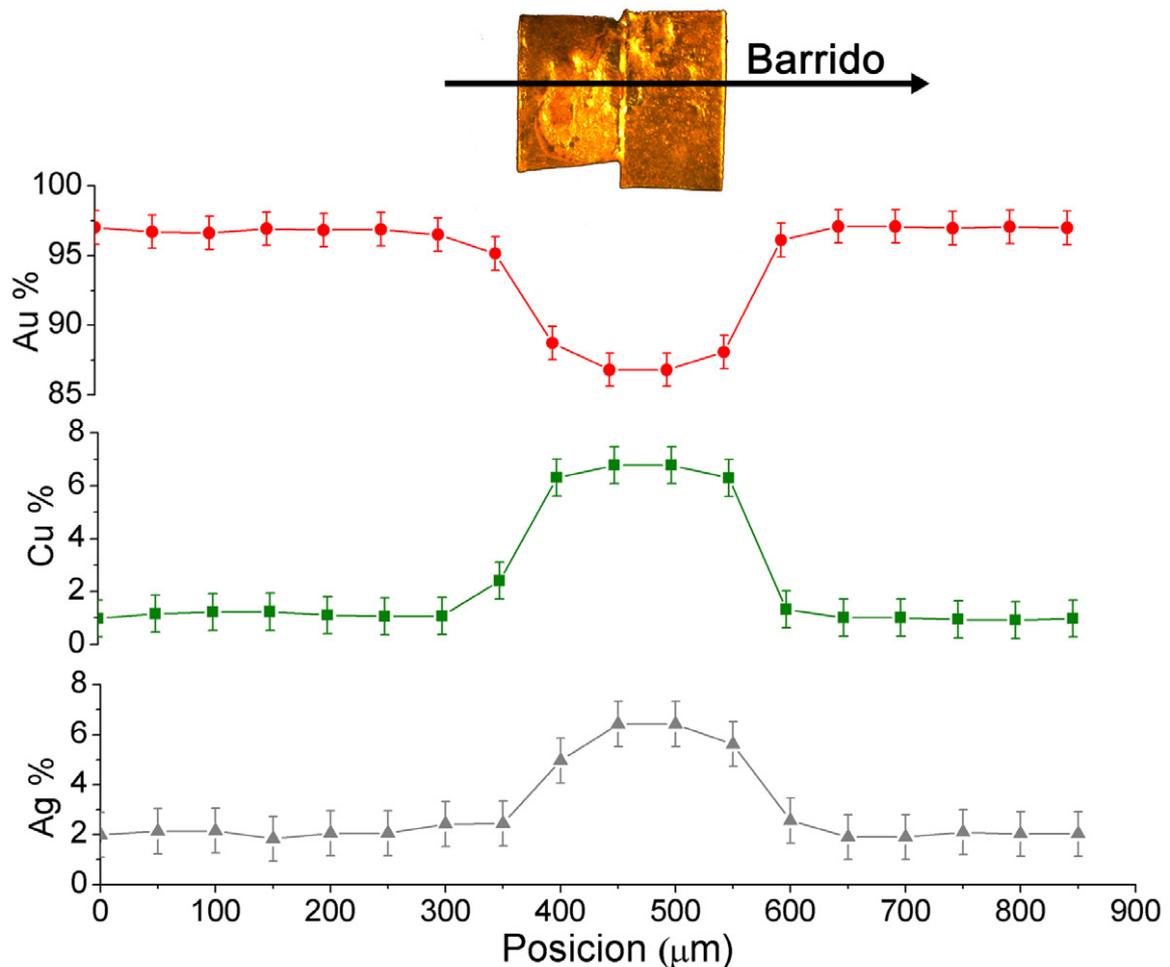


Figura 6. Análisis de la soldadura por aleación mediante micro-XRF. El barrido de la zona de soldadura muestra un aumento de Cu y Ag y una disminución de Au.

basado en la aplicación local de calor sin ningún material soldante, que hemos denominado fusión local, ha sido identificado por otros autores y por nosotros mismos (Demortier, 1996; Ontalba Salamanca *et al.*, 1998, 2001; Scrivano *et al.*, 2017), en algunas joyas arqueológicas que muestran un aumento del contenido de oro y una disminución de plata y cobre en la zona de unión. Hasta ahora no hemos logrado reproducir experimentalmente este último método, si bien comprobamos que todos estos métodos de soldadura son distinguibles entre sí por los cambios de concentraciones de la aleación ternaria Au-Ag-Cu que ocurren en las zonas de soldadura respecto de la composición de los elementos que se están uniendo.

Limitaciones de la fluorescencia de rayos X. Combinación con otras técnicas de análisis no destructivas

La aplicación de técnicas analíticas en objetos de arte y arqueología plantea uno de los principales problemas cuando se trata de objetos de valor incalculable ya que el muestreo, corte, pulido o cualquier tipo de modificación es inaceptable. En consecuencia, un análisis no destructivo es el único enfoque posible. Sin embargo, muchas de las técnicas de análisis no

destructivas tradicionales para este campo se basan en la detección de los rayos X característicos, como es el caso de la fluorescencia de rayos X, lo que hace que se trate de un análisis superficial. Sin embargo, las técnicas de superficie tienen que ser utilizadas con mucha precaución, especialmente en el caso de la determinación de la composición de aleaciones antiguas, porque solo se analiza una capa superficial de profundidad limitada, desde 1-2 micras hasta 20-30 micras. La superficie de las aleaciones antiguas pueden haber sido alterada por diversos factores, entre ellos el propio proceso de fabricación, la corrosión, oxidación y los tratamientos de limpieza, y su composición puede no ser representativa del material en volumen. En la mayoría de los casos, la composición volumétrica no puede medirse directamente. Por ejemplo, las aleaciones plata-cobre antiguas son conocidas por estar afectadas con frecuencia por un enriquecimiento en superficie del contenido en plata (Cope, 1972; La Niece, 1993), y la extensión en profundidad de este enriquecimiento puede alcanzar varios cientos de micras, mucho más allá de la profundidad de penetración de las técnicas de superficie. El conocimiento preciso de la composición de monedas antiguas de plata-cobre es necesario con el fin de evaluar la auténtica ley de la aleación, ya que la concentración relativa de los elementos principales proporciona información valiosa sobre los cambios en la política monetaria, posibles cambios económicos y de la tecnología de los materiales empleados. En las monedas antiguas de Ag-Cu, la corrosión afecta principalmente a la fase rica en cobre. El principal producto de corrosión formado es óxido de cobre. Durante este proceso de corrosión, el cobre podría ser lixiviado (Klockenkämper, Hubert y Hasler, 1999; Beck *et al.*, 2004), lo que resulta en la disminución preferencial del Cu y el enriquecimiento aparente de la Ag en la superficie; por lo tanto, el enriquecimiento de la plata en la superficie es, por lo general, consecuencia de la corrosión preferencial de cobre debido a su electronegatividad más alta en relación a la plata. Diferentes estudios de la corrosión realizados en secciones transversales de monedas antiguas mediante técnicas superficiales han revelado diferencias de hasta un 50 % entre la composición del núcleo y de la superficie. En concreto, para monedas antiguas corroídas con concentraciones de Ag en volumen entre 20 % y 71 %, se encontraron concentraciones superficiales de 80 % a 95 % (Klockenkämper, Hubert y Hasler, 1999; Beck *et al.*, 2004; Linke *et al.*, 2003). Para concentraciones en volumen superiores (72 %-92 % de Ag), se han encontrado concentraciones superficiales incluso mayores (hasta el 99 % de Ag). Algunos autores han indicado también que el enriquecimiento de Ag podría haber sido deliberadamente llevado a cabo durante el proceso de manufactura (Rodrigues *et al.*, 2011), y que los tratamientos químicos usuales de limpieza podrían contribuir de igual manera a este enriquecimiento superficial (Beck *et al.*, 2008), aunque es difícil determinar el peso de cada contribución junto con la corrosión en las monedas antiguas. Por tanto, los métodos de análisis superficiales no destructivos no deberían ser directamente usados para determinar la ley de monedas antiguas de Ag-Cu, a menos que la fiabilidad de los resultados pueda asegurarse usando alguna metodología complementaria.

Aunque se han propuesto distintas aproximaciones no destructivas para obtener datos de composición en volumen, la mayoría de ellos están dirigidos solamente a estimar el error cometido o detectar posibles enriquecimientos superficiales de la plata y entonces seleccionar las medidas no afectadas. Nosotros hemos propuesto la determinación de la composición en volumen *corrigiendo* las concentraciones de superficie combinando esos resultados con técnicas no destructivas de volumen. Inicialmente realizamos la combinación de resultados de XRF con transmisión gamma (GRT) para el análisis de bronce arqueológicos. Para ello analizamos por XRF monedas y objetos de bronce antiguos, cuyas superficies suelen estar fuertemente alteradas por la corrosión, y mediante transmisión gamma obtuvimos el coeficiente de atenuación gamma de las mismas, lo que nos permite obtener la composición en volumen del material al combinar ambos resultados. Posteriormente, hemos utilizado el mismo método para el caso de aleaciones de plata.

Hasta ahora el montaje experimental que hemos empleado para GRT consiste en una fuente puntual de ^{241}Am (60 keV, 3,7 GBq) de 6 mm de diámetro, blindada con plomo y colimada a un haz de 4 mm de diámetro. Los rayos gamma transmitidos desde la fuente se detectan con un detector de NaI(Tl) rodeado de placas de cobre para absorber los rayos X de Pb del blindaje que rodea al detector.

El método de corrección GRT (Respaldiza *et al.*, 1990, 1994) se basa en la hipótesis de que uno de los elementos (llamado «elemento principal») se ve afectado por la corrosión de la superficie de una manera diferente que el resto, por lo que la muestra puede ser tratada como un compuesto binario de ese elemento particular y de un «elemento artificial» compuesto por la mezcla del resto de elementos manteniendo la misma composición relativa entre ellos que la que tienen en superficie, y que denominamos «elemento mezcla». Con esta hipótesis, el coeficiente de atenuación másico de la mezcla μ_{mezcla} se calcula teóricamente mediante el uso de la regla de aditividad de Bragg aplicando las concentraciones superficiales obtenidas por XRF. Este coeficiente, junto con el de atenuación másico μ medido directamente por GRT, permite corregir las concentraciones de XRF de los elementos en volumen.

La elección correcta del elemento principal es esencial para este cálculo, pero eso depende de los mecanismos de corrosión de la aleación. Por ejemplo, en las aleaciones de plata-cobre, el cobre debe ser considerado como el elemento principal debido a su corrosión preferencial y la pérdida subsiguiente al medio ambiente mediante mecanismos de lixiviación, a pesar de que la plata es a menudo el principal constituyente de la aleación. Así, el «elemento mezcla» se compone de elementos de superficie no afectados por la corrosión y sus proporciones relativas se puede suponer que sea aproximadamente las mismas que en el material en volumen. En el caso de las monedas antiguas de plata, los análisis metalográficos y microestructurales nos han proporcionado importante información sobre el proceso de corrosión que confirma esta elección (Ager *et al.*, 2016).

Otra limitación de la técnica de XRF es su resolución en profundidad. En efecto, la señal que se tiene en los espectros de XRF, en forma de fotopicos de los distintos elementos, es obtenida de forma acumulativa desde todas las profundidades desde las que son ionizados, de forma efectiva, los átomos de los distintos elementos que componen la muestra por la radiación primaria, y desde la que los rayos X característicos de dicho elemento no sean absorbidos en la misma muestra en su camino de salida hacia el detector, por lo que en realidad la profundidad «efectiva» de análisis es distinta para cada elemento en función de la energía de sus rayos X característicos. Por tanto, la información de la composición en función de la profundidad o «perfil de concentraciones» que podemos obtener con XRF convencional es prácticamente nula. En aquellos problemas en los que dicha información sea relevante, nos veremos obligados a recurrir a otras técnicas de análisis no destructivas como, por ejemplo, la retrodispersión Rutherford (RBS), en la que el uso de haces de iones de alta energía permite la obtención de perfiles de concentración de forma no destructiva con una resolución en profundidad de decenas o centenas de nanómetros hasta profundidades de algunas decenas de micrómetros.

Una posibilidad para obtener información en profundidad con XRF sería utilizar la técnica denominada microfluorescencia de rayos X confocal (CXRF) (Laclavetine *et al.*, 2016), en la que un uso combinado de lentes policapilares a la salida del tubo de rayos X y delante del detector de rayos X permite obtener información analítica en el interior de la muestra (figura 7). Con un volumen analítico de varias decenas de micras, su resolución en profundidad es del orden de algunas micras y se logra obtener información hasta varios milímetros de profundidad dentro de matrices ligeras. Tiene la gran ventaja de poder ser implementada en equipos portátiles que facilitan el análisis *in situ* de objetos de interés histórico.

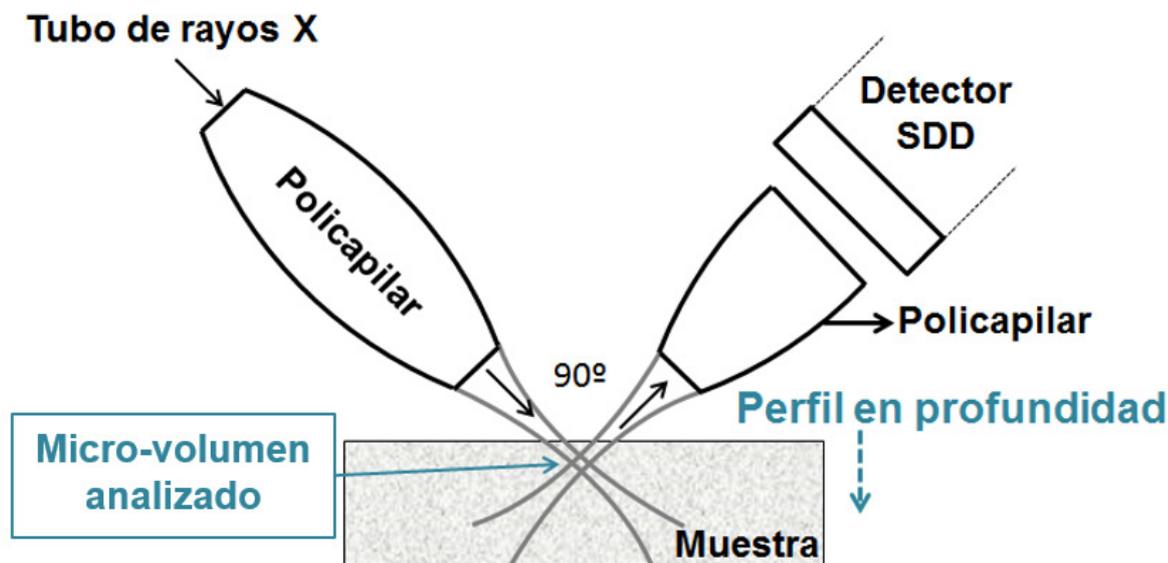


Figura 7. Esquema del equipo de microfluorescencia confocal y detalle del microvolumen que permite analizar la muestra.

El solape de los focos de ambos policapilares forma un microvolumen con el cual, variando la posición entre el dispositivo CXRF y la muestra, permite sondear el interior del objeto obteniendo un perfil en profundidad, representado por la evolución del área de un pico característico de un elemento en función de la posición del dispositivo a la muestra (figura 7).

En el CNA hemos desarrollado un sistema portátil de CXRF pensado expresamente para su uso en el estudio de obras de interés en Patrimonio Cultural y más específicamente en el análisis *in situ* de capas pictóricas de forma no destructiva. El equipo, al que hemos llamado «Micro X-Ray Fluorescence Confocal for Cultural Heritage Analysis» (μ XRF-CONCHA), consiste en:

- Un tubo microfoco de rayos X (30W, ánodo de W, 50 kV, 800 μ A, tamaño de haz de 50 μ m) (IMOXS, IFG) (Bjeoumikhov *et al.*, 2004) con un policapilar a su salida para enfocar el haz de radiación primaria con que excitamos la muestra a analizar (figura 8).
- Un detector de rayos X Super SDD (área de 25 mm², espesor del cristal de Si de 500 μ m, resolución de 127 eV a 5,9 keV) (X123SDD, Amptek) con otro policapilar a su entrada, restringiendo la zona de análisis, produciendo el volumen confocal.
- Motor de movimiento Z controlado por ordenador (incertidumbre en el posicionamiento inferior a 1 μ m), lo cual permite el barrido de una muestra de forma automática (LIMES 80-200-HSM, OWIS).
- Dos láseres permiten posicionar la muestra al inicio de la medida mediante el uso de una *webcam* y dos fibras ópticas iluminan la muestra (figura 8).

Su utilización en un brazo robótico de movimiento X-Y controlado por ordenador permite el estudio directo de las capas pictóricas en el propio lugar de exhibición o almacenaje de las obras pictóricas, sin necesidad de toma de muestras.

También hemos iniciado su uso en el estudio de metales sobredorados y capas metálicas de corrosión, aunque es muy probable que la fuerte autoabsorción de la mayoría de los metales limite la utilidad de los resultados obtenidos.



Figura 8. Cabeza del sistema μ XRF-CONCHA.

Conclusiones

Los resultados obtenidos con el uso del nuevo equipo de microfluorescencia de rayos X en el estudio de joyas de oro de valor arqueológico han demostrado que es una herramienta muy adecuada y útil para el análisis químico elemental no destructivo y que puede sustituir con éxito a otras técnicas analíticas similares como el PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) cuando los objetos no pueden ser trasladados a un acelerador de partículas.

El uso de la arqueología experimental, con la que se pretende reproducir métodos de producción antiguos, ha permitido determinar con mayor claridad las características físico-químicas de tres tipos de soldaduras empleadas en joyería de oro de valor patrimonial. Esta información, junto con el uso del sistema de microfluorescencia, ha sido utilizada para el estudio de tesoros de gran valor cultural y artístico sin necesidad de su traslado ni de toma de muestras.

La técnica GRT (*Gamma Ray Transmission*), también de carácter nuclear, ha demostrado complementar con éxito el estudio de monedas de plata-cobre de valor histórico que presentaban enriquecimientos superficiales de la plata. Así, los resultados obtenidos con XRF, de carácter superficial, son corregidos con el coeficiente de atenuación que proporciona GRT, de manera que se pueden realizar estimaciones de la composición química del interior de los objetos que presentan pátinas de corrosión o de enriquecimiento.

Nuevos métodos experimentales se están poniendo a punto en la actualidad para resolver las limitaciones técnicas de la fluorescencia de rayos X. Por ejemplo, nuestro grupo de

investigación ha desarrollado un equipo de microfluorescencia de rayos X confocal portátil, que ha sido ya utilizado con éxito en el estudio de capas pictóricas y con el que se está evaluando la viabilidad del estudio de capas en objetos metálicos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyectos del Ministerio de Economía y Competitividad HAR2012-33002 y HAR2015-67113-P y el proyecto de la Junta de Andalucía P09-HUM4544. Los autores agradecen al profesor Emilio Gómez la ayuda prestada en el desarrollo del sistema de iluminación del equipo de micro-XRF portátil.

Bibliografía

- AGER, F. J.; GÓMEZ-TUBÍO, B.; PAUL, A.; GÓMEZ-MORÓN, A.; SCRIVANO, S.; ORTEGA-FELIU, I., y RESPALDIZA, M. A. (2016): «Combining XRF and GRT for the analysis of ancient silver coins». *Microchemical Journal*, 126: 149-154.
- BECK, L.; BOSONNET, S.; REVEILLON, S.; ELIOT, D., y PILON, F. (2004): «Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques». *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 226: 153-162.
- BECK, L.; ALLOIN, E.; BERTHIER, C.; REVEILLON, S., y COSTA, V. (2008): «Silver surface enrichment controlled by simultaneous RBS for reliable PIXE analysis of ancient coins». *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 266: 2320-2324.
- BJEUMIKHOV, A.; LANGHOFF, N.; RABE, J., y WEDELL, R. (2004): «A modular system for XRF and XRD applications consisting of a microfocus X-ray source and different capillary optics». *X-Ray Spectrometry*, 22: 312-316.
- COPE, L. H. (1972): «Surface-silvered ancient coins». En *Methods of chemical and metallurgical investigations of ancient coinage*. Londres, pp. 261-278.
- DEMORTIER, G. (1996): «Ion beam studies of archaeological gold jewellery items». *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 113: 347-353.
- GUERRA, M. F.; CALLIGARO, T.; RADTKE, M.; REICHE, I., y RIESEMEIER, H. (2005): «Fingerprinting ancient gold by measuring Pt with spatially resolved high energy SyXRF». *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 240: 505-511.
- IAEA, International Atomic Energy Agency, WinQXAS - Quantitative X-ray Analysis System for MS Windows operating system, version 1.40, copyright © 2002.
- KLOCKENKÄMPER, R.; HUBERT, H., y HASLER, K. (1999): «Detection of near-surface silver enrichment on Roman imperial silver coins by X-ray spectral analysis». *Archaeometry*, 41: 311-320.
- LA NIECE, S. (1993): «Silvering». En S. LA NIECE, y P. T. CRADDOCK (eds.). Butterworth-Heinemann Publishers, pp. 201-210.
- LACLAVETINE, K.; AGER, F. J.; ARQUILLO, J.; RESPALDIZA, M. A., y SCRIVANO, S. (2016): «Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA: μ XRF-CONCHA». *Microchemical Journal*, 125: 62-68.
- LINKE, R.; SCHREINER, M.; DEMORTIER, G., y ALRAM, M. (2003): «Determination of the provenance of medieval silver coins: potential and limitations of x-ray analysis using photons, electrons or protons». *X-Ray Spectrometry*, 32: 373-380.

- ONTALBA SALAMANCA, M. A.; DEMORTIER, G.; FERNÁNDEZ GÓMEZ, F.; COQUAY, P.; RUVALCABA-SIL, J. L., y RESPALDIZA, M. A. (1998): «PIXE and SEM studies of Tartesian gold artefacts». *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 136-138: 851-857.
- ONTALBA SALAMANCA, M. A.; AGER, F. J.; YNSA, M. D.; GÓMEZ-TUBÍO, B.; RESPALDIZA, M. A.; GARCÍA-LÓPEZ, J.; FERNÁNDEZ-GÓMEZ, F.; DE LA BANDERA, M. L., y GRIME, G. W. (2001): «External microbeam set-up at the CAN (Sevilla) and its application to the study of Tartesian jewellery». *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 181: 664-669.
- ORTEGA-FELIU, I.; GÓMEZ-TUBÍO, B.; ONTALBA SALAMANCA, M. A.; RESPALDIZA, M. A.; DE LA BANDERA, M. L., y OVEJERO-ZAPPINO, G. (2007): «Gold and electrum jewellery in the strategic area of Guadalquivir in Phoenician period». *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 260: 329-335.
- RESPALDIZA, M. A.; BARRANCO, F.; GÓMEZ-CAMACHO, J.; GÓMEZ-TUBÍO, B. M., y RUIZ-DELGADO, M. M. (1990): «Combining PIXE and XRF with gamma-ray transmission to get accurate analysis of archaeological bronzes». *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 50: 226-230.
- RESPALDIZA, M. A.; GÓMEZ-TUBÍO, B. M.; DEL JUNCO, A. S.; BARRANCO, F., y SAÍZ-JIMÉNEZ, C. (1994): «Non-destructive analysis of archaeological bronzes by nuclear techniques». *Nuclear Instrument and Methods Physics Research B*, 89: 109-113.
- RODRIGUES, M.; CAPPA, F.; SCHREINER, M.; FERLONI, P.; RADTKE, M.; REINHOLZ, U.; WOYTEK, B., y ALRAM, M. (2011): «Further metallurgical analyses on silver coins of Trajan (AD 98-117)». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26: 984-991.
- SCRIVANO, S.; GÓMEZ-TUBÍO, B.; ORTEGA-FELIU, I.; AGER, F. J.; MORENO-SUÁREZ, A. I.; RESPALDIZA, M. A.; DE LA BANDERA, M. L., y MARMOLEJO, M. (2013): «Identification of soldering and welding processes in ancient gold jewelry». *X-Ray Spectrometry*, 42: 251-255.
- SCRIVANO, S.; ORTEGA-FELIU, I.; GÓMEZ-TUBÍO, B.; AGER, F. J.; DE LA BANDERA, M. L.; RESPALDIZA, M. A., y ONTALBA SALAMANCA, M. A. (2017): «Non-destructive micro-analytical system for the study of the manufacturing processes of a group of gold jewels from “El Carambolo” treasure». *Radiation Physics and Chemistry*, 130: 133-141.
- SCRIVANO, S.; GÓMEZ-TUBÍO, B.; ORTEGA-FELIU, I.; AGER, F. J.; PAUL, A., y RESPALDIZA, M. A. (2017): «Compositional and microstructural study of joining methods in archaeological gold objects». *X-Ray Spectrometry*. DOI 10.1002/xrs.2738.
- THOUVENIN, A. (1973): «Le soudure dans la construction des oeuvres d'orfèvrerie antique et ancienne». *Revue Archeologique de l'Est et du Centre-Est*, 24: 11-68.