

ESTUDIO DE JOYAS TARTÉSICAS MEDIANTE MICROHACES DE PARTÍCULAS

*M.Á. Ontalba Salamanca⁽¹⁾, M.A. Respaldiza⁽²⁾, J. García López⁽³⁾,
G. Grime⁽⁴⁾, M.I. de la Bandera⁽⁵⁾ y F. Fernández Gómez⁽⁵⁾*

Resumen

Las técnicas PIXE (Particle Induced X-ray Emission) y RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) han sido utilizadas para el estudio de algunas piezas de oro de la joyería tartésica (700-500 a.C.). El uso de haces de protones de 3 MeV obtenidos a partir de un acelerador de partículas tipo Pelletron y colimados mediante el uso de lentes magnéticas, lleva a la producción de microhaces, tanto en la modalidad de vacío como en la de haz externo, con una resolución de 1 μm y 50-100 μm , respectivamente. Esto ha permitido el análisis detallado de pequeñas regiones, difícilmente accesibles mediante otras técnicas más convencionales, para así intentar realizar una identificación de los procedimientos de soldadura empleados para la elaboración de las joyas.

Palabras clave: PIXE, RBS, microsonda, joyería tartésica.

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas de análisis mediante haces de iones se han mostrado idóneas para la caracterización de la superficie de los materiales, debido a su carácter multielemental, su alta sensibilidad y su carácter no destructivo. Así, han sido aplicadas para el estudio de una gran variedad de materiales y han fomentado el trabajo interdisciplinario en muy diversos campos de la ciencia. El aspecto no destructivo de las técnicas se revela especialmente interesante en el caso de elementos artísticos y arqueológicos, pues queda asegurada la integridad de las piezas a estudiar. De hecho, las técnicas han sido empleadas para el análisis de objetos de naturaleza muy variada [1]: cerámicas, pin-

⁽¹⁾ Centro Nacional de Aceleradores, Parque Tecnológico Cartuja'93, Avda. Thomas A. Edison, s/n. 41092 Sevilla.

⁽²⁾ Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Sevilla, Apdo. 1065, 41080 Sevilla.

⁽³⁾ Scanning Proton Microprobe Unit, University of Oxford, Parks Road, OX1 3 RH, UK.

⁽⁴⁾ Dpto. Prehistoria y Arqueología, Universidad de Sevilla, C/ María de Padilla, s/n. 41004 Sevilla.

⁽⁵⁾ Museo Arqueológico de Sevilla, Plaza de América, s/n. 41013 Sevilla.

turas, tintas, papeles, materiales biológicos, obsidias, piedras preciosas, artefactos líticos, metales... Y las aplicaciones pueden ser muy diversas: identificación de tecnologías de fabricación de artefactos y del uso de herramientas encontradas, conocimiento de las fuentes de materias primas para estudios de procedencia y relaciones comerciales, reconocimiento de determinados aspectos de los seres vivos (como dietas, patologías,...), forma indirecta de datación, estudios de autenticidad o falsificación de obras de arte, evaluación de estados de deterioro, obtención de valiosa información para una selección adecuada de los métodos de restauración y conservación... El uso de microhaces de iones, permite además la irradiación de áreas de dimensiones muy reducidas y, por tanto, el análisis de pequeños detalles de las muestras difícilmente accesibles mediante otras técnicas.

Los estudios sobre soldaduras en la orfebrería del oro [2 y 3] se han mostrado muy interesantes para la determinación de las distintas técnicas arqueometalúrgicas. En este trabajo, mostraremos el estudio de los procedimientos de soldadura empleados durante la elaboración de algunas piezas de oro de la joyería tartésica.

2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS MEDIANTE HACES DE IONES

Los haces de iones producidos por aceleradores de partículas permiten llevar a cabo el estudio y la caracterización de la superficie de los materiales. Entre las distintas técnicas que pueden emplearse para ello destacan las técnicas PIXE (Particle Induced X-ray Emission) y RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) (figura 1).

2.1. PIXE

El fundamento físico de la técnica PIXE puede entenderse como el de un proceso de dos etapas consecutivas: la *ionización* de los átomos del material a analizar, provocada por la interacción de los iones incidentes con sus electrones, y la posterior *desexcitación* de los átomos hacia su estado natural, que va acompañada de la emisión de rayos X característicos de cada átomo. Con los sistemas de adquisición (figura 2) adecuados se llega a recoger los espectros de rayos X y a partir de ellos se puede identificar los elementos que componen el material irradiado. Generalmente, se pueden detectar todos los elementos con número atómico superior al del sonda, pero el uso de detectores de radiación sin ventana permite también determinar la presencia de elementos más ligeros. La sensibilidad de la técnica es del $\mu\text{g/g}$ y la profundidad de análisis para las aleaciones de oro es de unos 10-20 micrómetros.

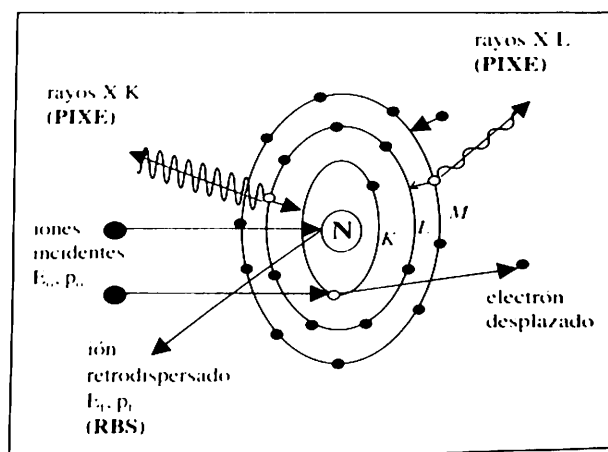


Figura 1. Interacciones de los iones con el átomo.

2.2. RBS

Los iones incidentes sobre la muestra, también pueden interactuar con los núcleos de los átomos. En este caso, esos iones son dispersados y pueden ser recogidos por los detectores de partículas. La energía de la partícula dispersada dependerá de su propia naturaleza, de su energía inicial y de la identidad del núcleo con el que haya interactuado. Este hecho, permite el análisis cuantitativo de la composición elemental y su distribución en profundidad.

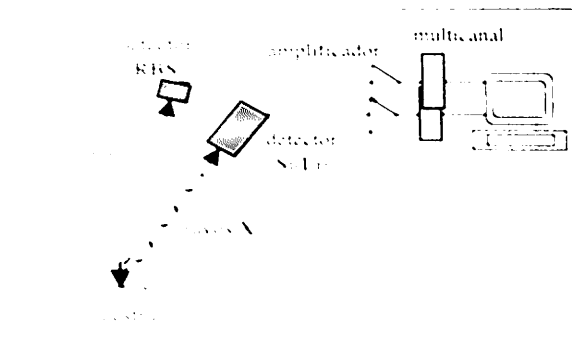


Figura 2. Electrónica de adquisición.

3. MODALIDADES DE LAS TÉCNICAS

3.1. ANÁLISIS EN VACÍO

Las fases de producción, aceleración y transporte de un haz colimado de iones a lo largo un acelerador de partículas, tiene lugar en un alto vacío (10^{-7} torr). En general, los análisis de las muestras se llevan a cabo también en vacío en el interior de una cámara donde previamente se ha introducido la muestra y han sido acoplados los distintos detectores de radiación necesarios para la ejecución del experimento a realizar.

3.2. ANÁLISIS EN AIRE

Los análisis también pueden realizarse de forma externa, sin necesidad de una cámara de vacío. Para ello se utiliza una fina ventana, que sella el vacío pero que permite dejar pasar el haz al exterior del sistema. Las ventajas de esta modalidad de análisis son muy importantes, especialmente cuando estamos tratando de obras de arte y material arqueológico:

- No hay limitación del tamaño de la muestra que se quiera estudiar y por tanto se evita la necesidad de extraer muestras de los materiales.
- Los análisis son rápidos, pues por una parte queda eliminada la necesidad de realizar vacío en la cámara cada vez que sea preciso el cambio de muestras y por otra la movilidad de la muestra para analizar sus diferentes partes es mucho más sencilla.
- No existe el problema de acumulación de carga sobre las muestras aislantes, pues ésta se disipa en el aire.
- El riesgo de daño sobre la muestra es menor, pues el calor que se produce sobre el punto de análisis se disipa en el aire evitando calentamiento local y posible quemadura de materiales aislantes. Además, al no tener que someter las muestras al vacío se evita su deshidratación que puede ser determinante para la integridad de ciertos materiales como pinturas, papel, lienzos, maderas...

3.3. MICROHACES

Normalmente las técnicas de análisis con iones utilizan haces de partículas de un diámetro relativamente grande. Sin embargo, focalizando el haz a pequeñas dimensiones se puede llegar a una resolución espacial a menudo necesaria para el análisis de regiones de muy reducido tamaño.

En principio, el diámetro de un haz puede reducirse simplemente mediante el uso de colimadores. Sin embargo, de esta forma la corriente del haz de partículas decae fuertemente, de manera que las tasas de conteo de los detectores de radiación serían tan bajas que no sería en absoluto razonable el tiempo que habría que emplear para la ejecución de cada medida. Por ese motivo, se emplean lentes magnéticas cuadrupolares capaces de focalizar el haz de iones hasta el orden de $1 \mu\text{m}$. Una lente cuadrupolar tiene la capacidad de focalizar el haz en un plano, pero desfocalizarlo en otro, por lo que se hace obligatorio el uso de al menos un par de cuadrupolos de polaridad alternada, para así poder conseguir el efecto combinado de focalización en el eje del haz. En la microsonda, existe además la posibilidad de hacer mover el microhaz electromagnéticamente, de manera que se consiguen hacer barridos sobre determinadas áreas y se pueden obtener mapas elementales de composición. En el caso de microhaz al aire, la resolución espacial que puede llegar a alcanzarse es de $50\text{-}100 \mu\text{m}$. En la figura 3 mostramos los esquemas de la microsonda y microhaz externo que han sido utilizados para este trabajo.

4. MUESTRAS ANALIZADAS

Se seleccionaron para el estudio un pequeño grupo de muestras de origen tartésico [4-6]. La muestra M1 (figura 4) es una arracada de oro orientalizante, de tipo amocillado. La parte central, frecuentemente calada, aparece aquí ocupada por un espacio circular, relleno en su día sin duda de pasta vítrea, sugiriendo un tema decorativo so-

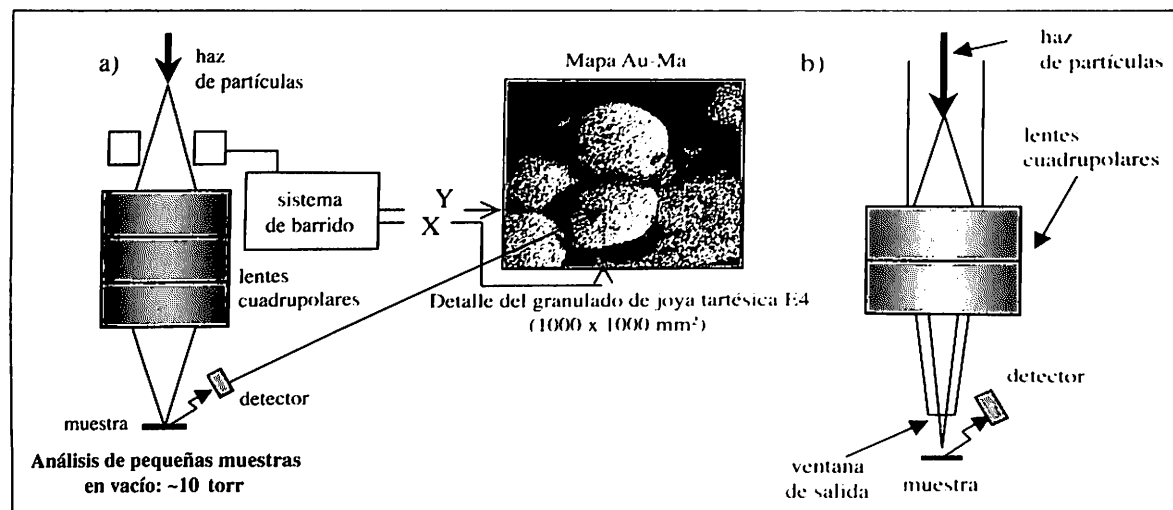


Figura 3. Esquemas de la microsonda (a) y microhaz externo (b).

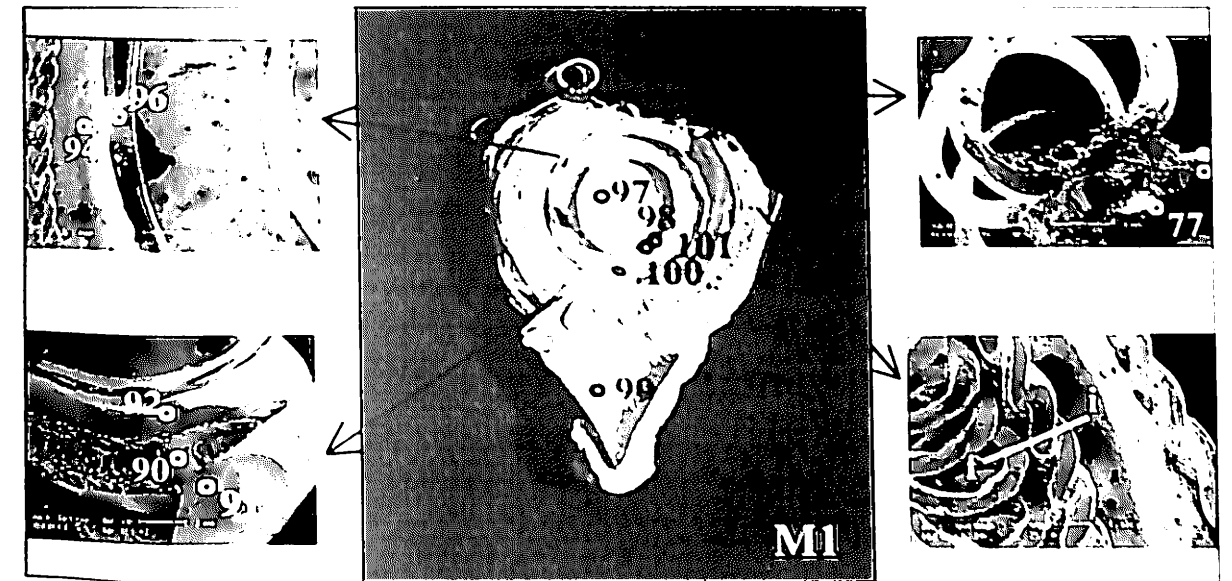


Figura 4. Arracada de oro orientalizante del s. V a.C. (M1). En los laterales se muestran imágenes tomadas mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). Sobre las fotos se indican los puntos elegidos para los análisis PIXE y RBS.

lar, encerrado por diversas bandas concéntricas, una de ellas adornada por una serie continua de anillitas exentas soldadas por su base a la banda. Por el borde exterior la rodea un cordoncillo periférico. En la parte superior se observa una de las dos anillas de suspensión de la arracada, para poderla mantener sobre el lobulo de la oreja por medio de una cadenita que falta. En la inferior aparece un remate decorativo triangular de espirales repujadas sobre una lamina lisa a la que se ha soldado una cinta en forma de triángulo para recibir la pasta vítrea. Podría fecharse en el s. V a.C.

La muestra S1 (figura 5) es un remate triangular de la parte inferior de una arracada de oro orientalizante. En su cara anterior presenta un espacio triangular exento, a modo de cabujón, que en su día estuvo relleno de pasta vítrea de color azul o rojo. En la cara posterior se observan las típicas espirales de hilo (y no repujadas como en la muestra anterior) que suelen adornarla en líneas superpuestas. Podría fecharse desde finales s. VI al V a.C. Hay motivos similares en las arracadas del Tesoro de Ébora.

Las piezas M1 y S1, procedentes del mercado de antigüedades, podrían haber sido halladas en cualquier yacimiento tartésico del Bajo Guadalquivir.

La muestra P1 (figura 6) proviene de un descubrimiento fortuito en "El Pedroso", Sevilla. Se encontró junto con otra casi en perfecto estado de conservación, de manera que pudo reconstruirse la forma original de P1 y datarla dentro del período orientalizante dentro del Valle del Guadalquivir. Debido a la ausencia de detalles técnicos como filigranas o granulado característicos de períodos más tempranos, puede catalogarse dentro de los comienzos de ese período, posiblemente durante el s. V a.C., aunque hay autores que la sitúan a finales del s. VI [6]. Cada uno de los tres elementos

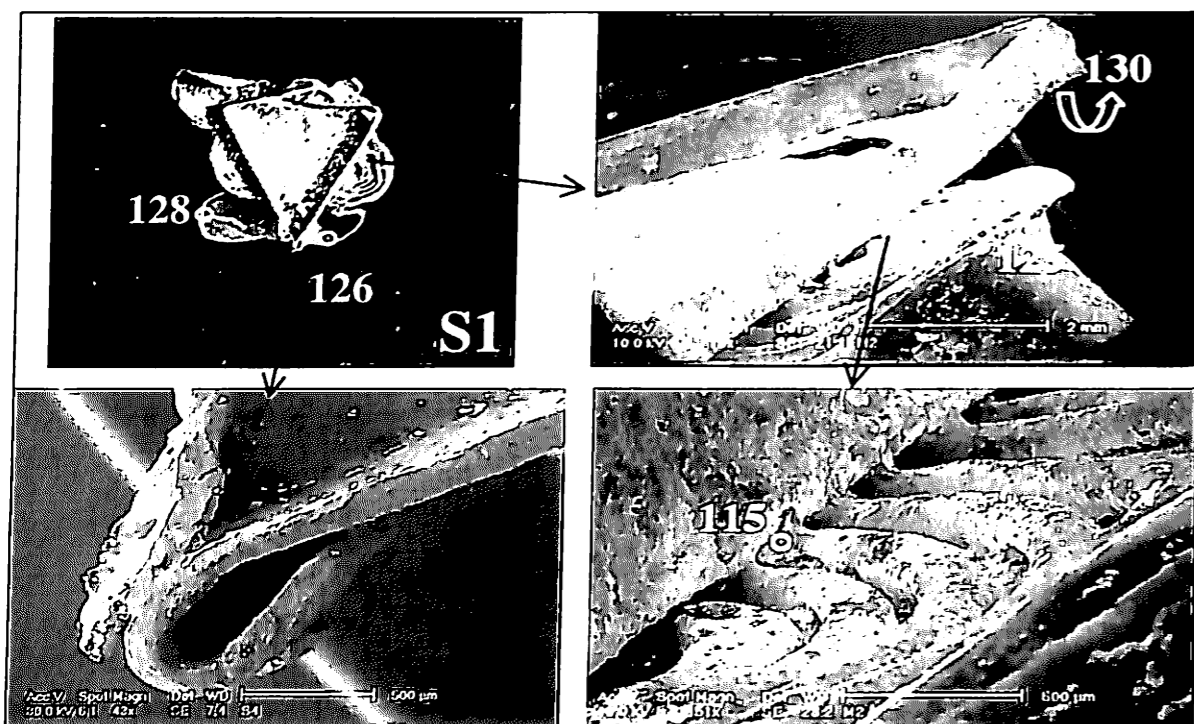


Figura 5. Remate triangular de arracada de oro orientalizante, s. VI-V a.C. (S1) e imágenes SEM de algunos detalles donde se aprecian uniones de los diferentes elementos. Sobre las foto se indican los puntos elegidos sobre soldaduras para los análisis PIXE y RBS.

que componen la pieza están hechas casi exclusivamente mediante “repoussé” y han sido soldadas entre si posteriormente. Existe además un hilo de oro que atraviesa su parte superior para engarzarlas.

Las muestras E1 y E4 (figura 7) pertenecen al tesoro de Ébora y fueron encontradas, junto con otro amplio número de joyas del período orientalizante, durante trabajos agrícolas. En ellas destaca la presencia de motivos ornamentales basados en granulados y filigranas. Estas muestras se conservan en el Museo Arqueológico de Sevilla y han sido ampliamente estudiadas.

5. RESULTADOS

En las figuras 4-7 aparecen las fotografías de las muestras junto con imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), las cuales permiten la observación de los detalles de las uniones de sus diferentes elementos. Sobre las imágenes de las muestras se indican parte de los puntos de análisis, los cuales fueron elegidos sobre las áreas donde se suponía la existencia de algún tipo de unión, así como en su entorno. De esta manera resulta posible la comparación de las aleaciones de las zonas de soldadura con las de los distintos elementos que forman las piezas. En las figuras 8-11, mostramos en diagramas binarios y ternarios las concentraciones de Au, Ag y Cu determinadas mediante el uso del programa DAN32 [7], donde una compilación de los

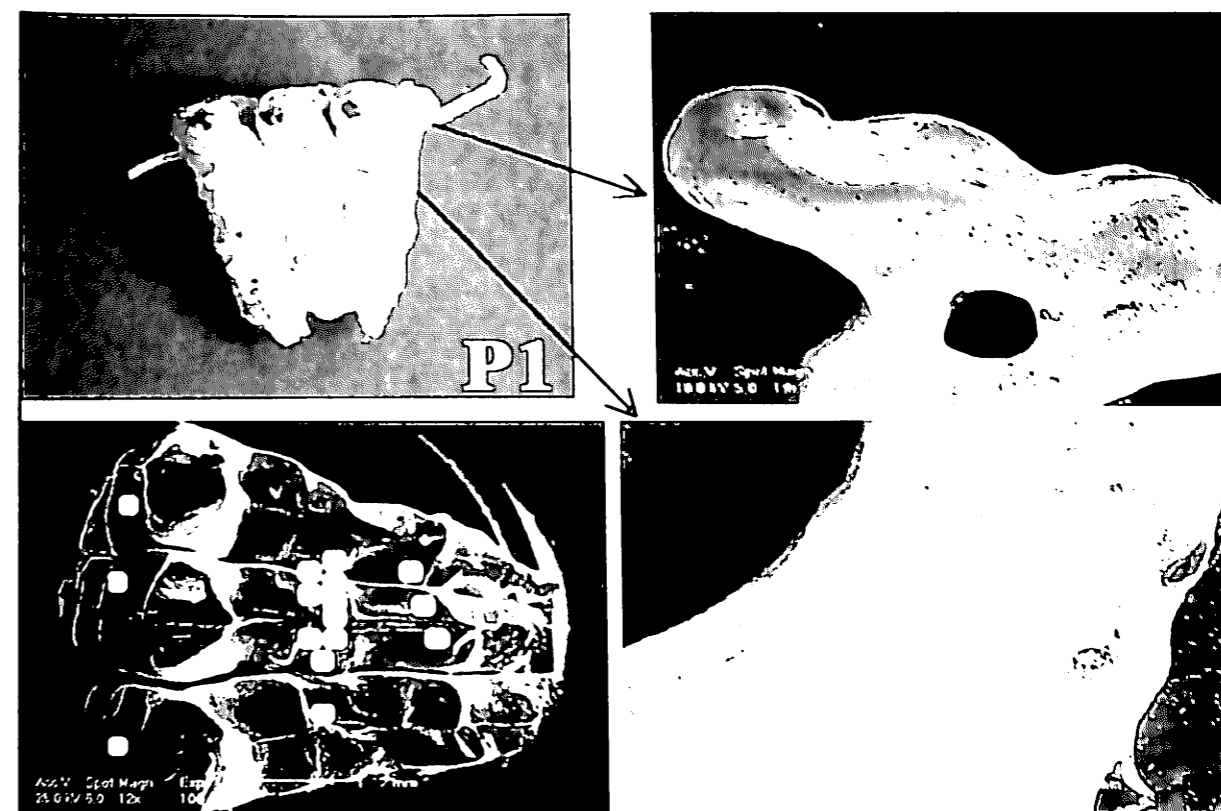


Figura 6. Cuenta de oro (P1) encontrada en El Pedregoso, s. VI-V a.C. con imágenes SEM de algunos detalles y donde se indican los puntos analizados.

programas GUPIX [8] (PIXE) y RUMP [9] (RBS), permite una adecuada cuantificación de los elementos. Así mismo, mostramos algunos de los mapas elementales de diferentes zonas de las muestras.

En los motivos del cuerpo circular de la muestra M1 (figura 8) el análisis sobre distintas zonas de unión, espectros 96 y 100, revela un incremento de la concentración de Au y una disminución de Cu y Ag respecto de aquellos puntos de análisis tomados fuera de esas áreas de soldadura. Análogamente ocurre en la unión del cuerpo circular a la base triangular (espectro 90) y de esta a la banda triangular (espectro 107). Sin embargo, en el caso de las anillas de suspensión, comparando la aleación de las anillas y el cuerpo al área de unión (espectro 77) se observa un fuerte incremento de Ag y Cu, con la correspondiente disminución de Au. Para las filigranas del cuerpo circular, en el barrido lineal realizado transversalmente (espectros 82-89), aparecen los dos tipos de variaciones anteriores en las concentraciones. Esto conduce a pensar en la presencia de dos tipos de soldadura para esta muestra:

- Unión por fusión: Un calentamiento local de las piezas a unir permite su soldadura. En estos casos, se produce un incremento de la concentración del Au, debido a la eliminación selectiva de los metales menos nobles durante el calentamiento. De ahí,

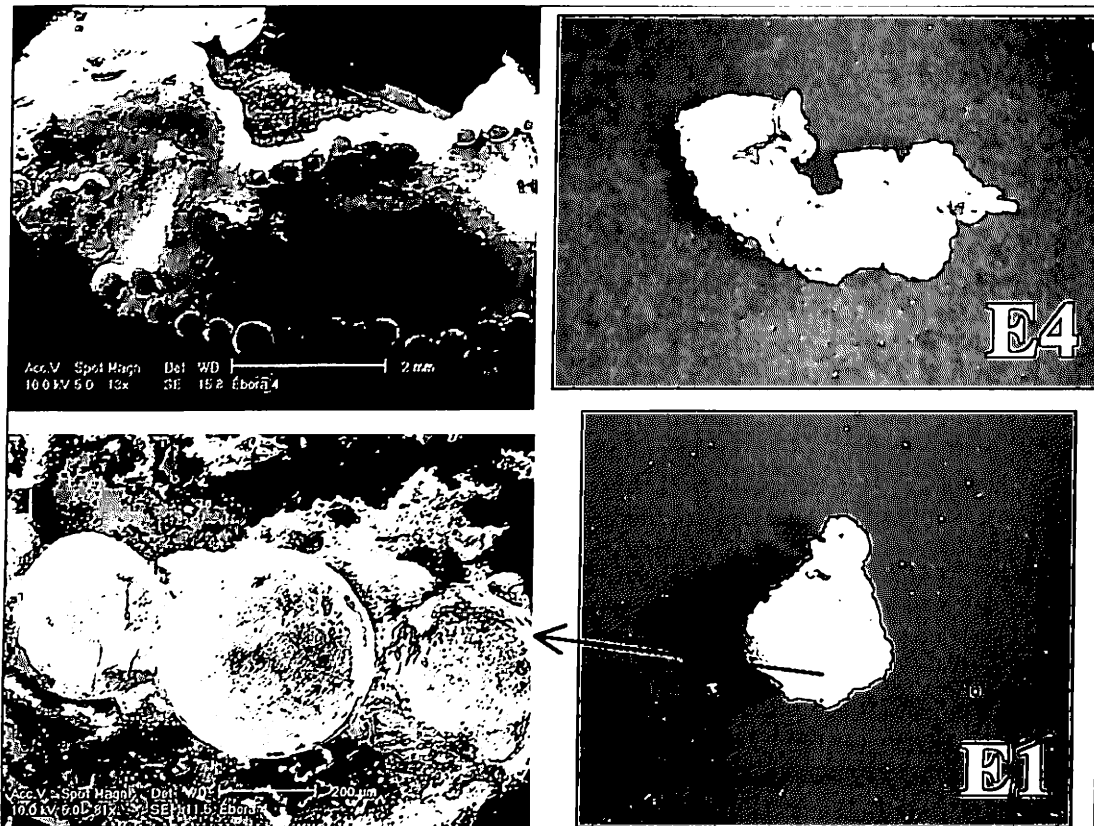


Figura 7. Cuenta bicónica (E1) de oro junto con fragmento de otra cuenta (E4) del tesoro de Ébora. Las imágenes SEM muestran detalles del granulado.

que al observar aumentos de Au y disminuciones de Ag y Cu, se pueda sugerir la unión por fusión (esto ha sido marcado en la figura con la letra f).

– Unión por aleación: El uso de aleaciones de oro más ricas en Cu y Ag, permite disminuir su punto de fusión, de forma que puede ser utilizadas para la soldadura de dos piezas. Por ello, al observar incrementos de Ag y/o Cu y, por tanto, disminuciones de la concentración de Au, podemos pensar que el procedimiento de soldadura empleado en la zona ha sido mediante la utilización de una aleación (y esto se ha indicado en la gráfica mediante la letra a).

En la muestra S1 (figura 9), los análisis realizados sobre la unión de los círculos en espiral al triángulo de la arracada (espectro 115) o de aquellos a la banda triangular (espectro 125), sobre la esquina donde se cierra esta (espectro 130) y en partes donde se puede suponer el desprendimiento de algún elemento decorativo (espectros 126 y 128), indican un aumento de Au y disminución de Ag y/o Cu respecto de las zonas fuera del área de soldadura (resto de espectros del diagrama binario de la figura 9, no indicados en la figura 5). Es decir, que se puede pensar que el procedimiento por fusión para la elaboración de la pieza (f).

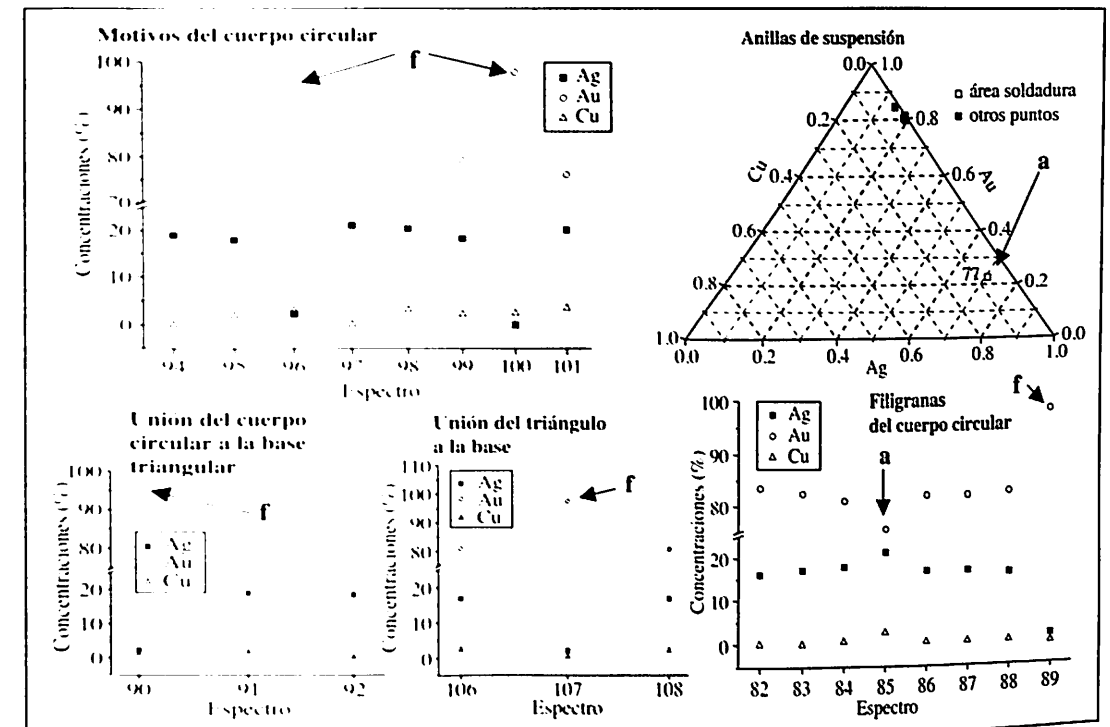


Figura 8. Diagramas de composición de distintas zonas de la muestra M1.

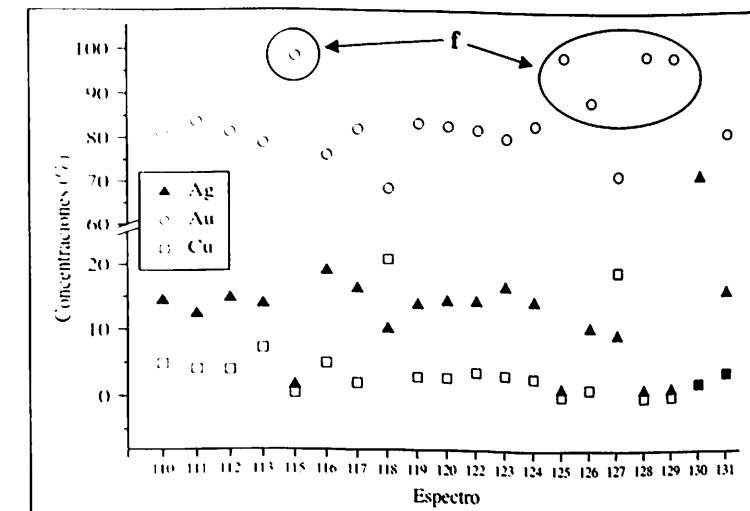


Figura 9. Diagramas de composición de distintas zonas de la muestra S1.

Para el caso de la muestra P1 (figura 10), el análisis de distintos puntos indicados en la figura 6 [3] sobre los tres elementos que componen la cuenta y las zonas de unión, dio como resultado una mayor riqueza en Cu para el área de soldadura, lo cual sugiere el uso de una aleación más rica en Cu (a).

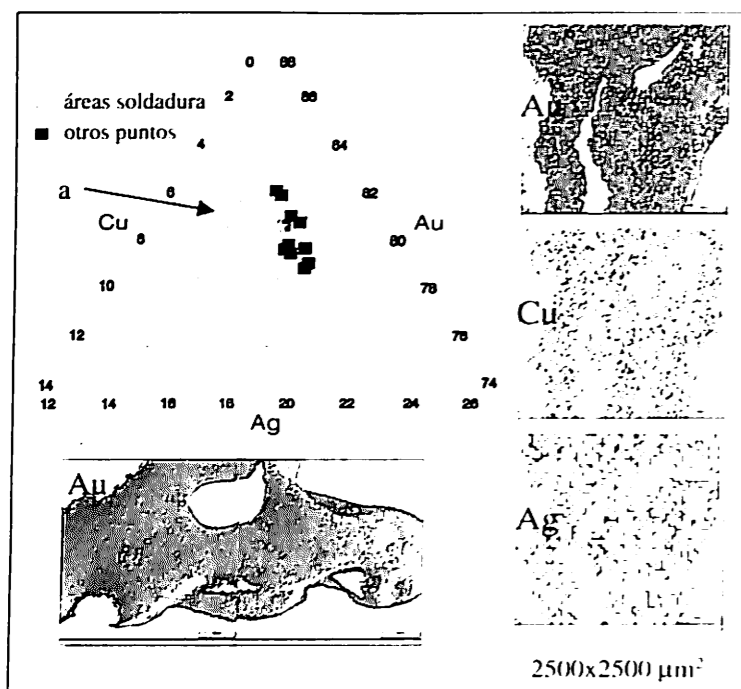


Figura 10. Diagramas de composición de distintas zonas de la muestra P1 y mapas elementales.

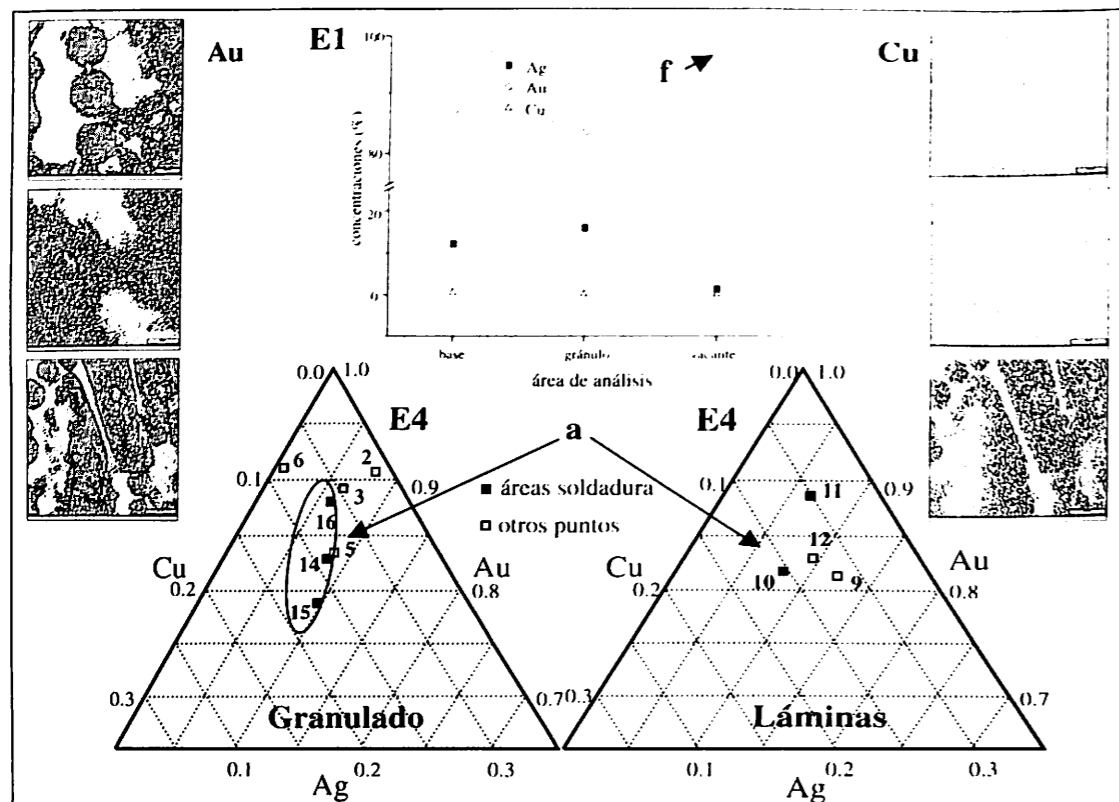


Figura 11. Diagramas de composición y mapas elementales de distintas zonas de las muestras E4 y E1.

En la muestra E1 (figura 11, diagrama binario), aprovechando la pérdida de uno de los gránulos de la cuenta, se pudo comparar su composición con la de los gránulos y la base sobre la que se encuentran, observando un incremento de Au y una disminución de Ag para la vacante, lo cual puede indicar el uso del procedimiento de fusión para su soldadura (f).

Y, por último, en el caso de la muestra E4 (figura 11, diagramas ternarios), comparando las concentraciones de los gránulos (espectros 2-3, 5-6) con las de las uniones (espectros 14-16), aparece un aumento de Cu sobre estas últimas. Lo mismo ocurre para la unión de las láminas (espectro 10) que componen la base de la muestra. La unión parece haber sido realizada con una aleación más rica en Cu (a).

Como conclusión, en este trabajo se pone de manifiesto la potencialidad de las técnicas de análisis mediante haces de iones para el estudio de objetos de valor histórico. En particular, el uso de microhaces (1-100 μm) ha permitido investigar los posibles tipos de soldadura presentes en una serie de joyas tartésicas, para así profundizar en las distintas técnicas metalúrgicas presentes durante ese período.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Respaldiza, M.A. y Gómez-Camacho, J. (eds.), 1997, *Applications of Ion Beam Analysis Techniques to Arts and Archaeometry*, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Sevilla, ISBN 84-472-0358-1.
- [2] Demortier, G., 1986, L'expérience en nondestructive analysis of gold artefacts, *Nucl. Instr. and Meth. B* **14**, 152-155.
- [3] Ontalba Salamanca, M.Á., Demortier, G., Fernández Gómez, F., Coquay, P., Ruvalcaba Sil, J.L. y Respaldiza, M.Á., 1998, PIXE and SEM studies of tartesic gold artefacts, *Nucl. Instr. And Meth. B* **136-138**, 851-857.
- [4] Fernández Gómez, F., 1997, *Tesoros de la Antigüedad en el Valle del Guadalquivir*, Publicaciones Caja Sur, Córdoba-Sevilla.
- [5] De Torrecillas, C.B., 1959, El Tesoro del Cortijo de Ébora, *Archivo Español de Arqueología* **XXXII**, 50-57.
- [6] De la Bandera, M.L., 1987, *La joyería orientalizante ibérica del s. VII-I a.C. (mitad sur peninsular)*, Tesis doctoral, Microfichas, Sevilla.
- [7] PIXE/RBS Microanalysis Data Processing Software, Oxford Microbeams Ltd., 78 Hazel Crescent Kidlington, Oxford Ox5 1EQ, UK.
- [8] Maxwell, J.A., Teesdale y Campbell, J.L., 1995, The Guelp PIXE software package, *Nucl. Instr. And Meth. B* **95**, 407-421.
- [9] Doolittle, L., 1986, Algorithms for the rapid of Rutherford Backscattering spectra, *Nucl. Instr. and Meth. B* **15**, 227.