



IRUÑA VELEIA 2010-2020

El análisis no destructivo de materiales metálicos mediante fluorescencia de rayos X. Aplicación a objetos de Iruña-Veleia

Ignasi Queralt Mitjans

Investigador Científico, Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Departamento Geociencias, IDAEA-CSIC

araba álava
foru aldundia diputación foral



El análisis no destructivo de materiales metálicos mediante fluorescencia de rayos X. Aplicación a objetos de Iruña-Veleia

Ignasi Queralt Mitjans

Investigador Científico, Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Departamento Geociencias, IDAEA-CSIC

Hay diversas técnicas para el análisis no invasivo y caracterización de materiales basadas en la irradiación de un objeto mediante rayos X. El conjunto de esas técnicas es conocido con el nombre genérico de espectrometría de rayos X y abarca todas aquellas técnicas de análisis espectral que utilizan rayos X, o fotones de alta energía, para el estudio de cualquier tipo de materiales. Los elementos químicos o grupos moleculares que componen el material irradiado transmiten o reflejan una energía que es captada por un sistema de detección.

Según el tipo de diseño de la instrumentación el análisis de las energías reemitidas por el material permitirá conocer la composición química elemental del material, en cuyo caso hablaremos de técnicas de fluorescencia de rayos X (acrónimo XRF). Otros tipos de diseño instrumental permiten la caracterización de la estructura cristalina del objeto estudiado, que nos servirá para conocer los compuestos químicos que constituyen el objeto de estudio. En este último caso las técnicas se denominan de difracción de rayos X. En ambos casos las técnicas pueden ser aplicadas de forma completamente no destructiva, lo que las hace idóneas para estudio de cualquier tipo de materiales del Patrimonio Cultural.

En el caso de materiales metálicos, bien sean utensilios, herramientas u objetos monetarios, la fluorescencia de rayos X nos permitirá saber los metales que constituyen la aleación, mientras que la difracción de rayos X se adecúa mejor al estudio e identificación de los diferentes tipos de pátinas o capas de alteración que se originan en las superficies de los objetos metálicos.

Desde la década de 1970, la espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF), en diferentes variedades instrumentales, ha servido como caballo de batalla para los análisis no destructivos de materiales arqueológicos. Hay otras técnicas que pueden ser más resolutivas para el análisis químico (generalmente mediante disolución o destrucción una muy pequeña cantidad de muestra) pero el hecho de poder analizar una muestra directamente, sin ninguna otra preparación más que disponer de una superficie limpia, hace que la XRF siga siendo el pilar de los análisis químicos no destructivos en arqueometría (Shackley 2011).

La miniaturización de la instrumentación, iniciada a finales de los años 1990, hace que actualmente se pueda disponer de equipos portátiles, de reducidas dimensiones, con capacidad para trabajar

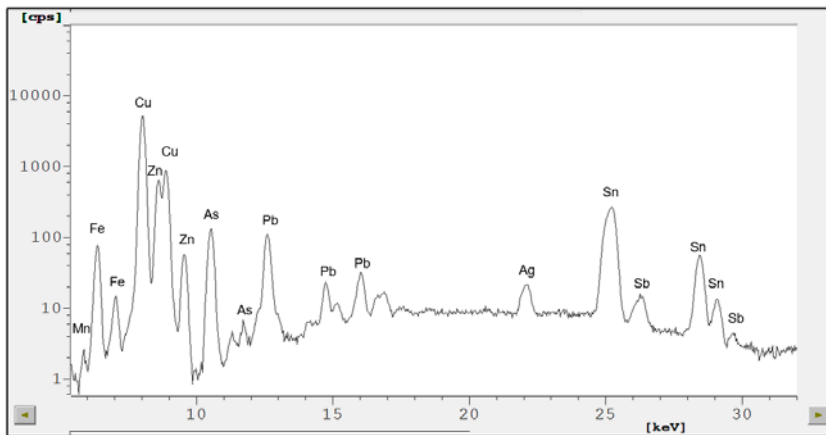


Fig. 1. Espectro de fluorescencia de rayos X. Fibula, referencia IR_2014_23591_702. Se indican las principales líneas analíticas de los elementos químicos identificados en la pieza (manganeso, hierro, cobre, zinc, arsénico, plomo, plata, estaño y antimonio).



Fig. 2. Fibula en omega (IR_2014_23591_702). Fotografía Gert Voor in't Holt. Fondo: Bibat. Museo de Arqueología de Álava.

en campo en las excavaciones arqueológicas (Shugar *et al.* 2012) o también con muy buenas prestaciones analíticas que suponen no solamente una ayuda importante para los procesos de documentación, catalogación e inventariado de piezas en museo, sino también una herramienta para dictaminar posibilidades para una adecuada restauración y tratamiento de piezas por parte de los técnicos de conservación y mantenimiento de objetos museísticos (Bezur *et al.* 2020). Este desarrollo de instrumentación portátil para poder efectuar los análisis in situ es una característica importante en el ámbito arqueométrico, puesto que ofrece nuevas posibilidades de análisis de objetos que, por sus características intrínsecas o por su valor, no pueden ser trasladados a un laboratorio externo de análisis.

La respuesta final del análisis XRF es una gráfica en dos dimensiones (conocida como espectro) cuyos picos corresponden a energías de los elementos químicos presentes en la muestra. En la fig. 1 se presenta un espectro de una de las muestras de Iruña-Veleia (fibula, referencia IR_2014_23591_702), con los elementos químicos presentes, identificados por sus líneas características, en la aleación constitutiva de dicha pieza. En un espectro XRF la posición de los picos del espectro nos permite reconocer los elementos químicos presentes mientras que la mayor o menor intensidad de estos picos (altura) esté relacionada con la concentración de los elementos, lo que permite la realización de análisis químicos cuantitativos.

Un aspecto crucial y no demasiado considerado en la aplicación de dichas técnicas es el software de evaluación de los espectros y obtención de resultados. Desde la aparición, a mediados de los años 1980 de ordenadores personales, PC, la evaluación se realiza por programas informáticos que devuelven unos datos de composición química al usuario, que pueden ser bastante veraces en el estudio de aleaciones áuricas y argénticas (Pitarch *et al.* 2011) pero que, en el caso de análisis automatizado con identificación de elementos químicos por parte del propio software, puede conducir a errores por incluir en el análisis elementos de la superficie que en muchos casos no son constitutivos de la aleación de que está hecha el objeto de estudio. Es por ello que los espectros deben ser estudiados individualmente y evaluados acorde con criterios racionales y basados en conocimientos de la naturaleza de las aleaciones metalúrgicas.

Las técnicas de rayos X realizan un análisis superficial de una superficie circular con diámetro máximo de unas pocas decenas de milímetros. Si esta superficie tiene pátinas, costras de alteración, la superficie ha sido adulterada por revestimientos metálicos para un mejor aspecto, o ha sido revestida

con una finísima capa de metal con finalidades fraudulentas, los resultados finales obtenidos nada tienen con la realidad. De todas formas, en el caso de conocer la tipología del material de alteración superficial es posible realizar correcciones para tener unos datos fiables de la composición de la aleación del cuerpo del objeto en cuestión sin eliminar la capa superficial (Manso *et al.* 2015). Estos criterios sólo pueden ser aplicados si se dispone de un software preparado para el análisis de capas y la corrección de los efectos de capas superficiales sobre la intensidad de las líneas elementales del espectro que corresponden a la aleación.

Actualmente existen softwares “inteligentes” de evaluación de espectros que permiten, de forma automatizada, reconocer tipología y realizar clasificación de materiales (p.e. reconocimiento automático de latones, bronce u otras aleaciones cúpricas). Asimismo, existe la posibilidad de reconocimiento automatizado de chapados y revestimientos metálicos por parte de programas informáticos de evaluación de los espectros obtenidos. En este sentido, las técnicas de rayos X permiten cooperar de un modo rápido y eficaz en investigaciones acerca de la pureza de los metales y aleaciones que se relacionan con el dominio de las técnicas de producción metalúrgica en el período histórico considerado, en la identificación de chapados y revestimientos superficiales intencionados que presenta una moneda, caracterización de pátinas de alteración, identificación de falsificaciones y en el apoyo a la catalogación museística.

1. Instrumentación utilizada en el estudio de materiales metálicos del yacimiento de Iruña Veleia

Para el análisis de materiales metálicos del yacimiento de Iruña-Veleia se ha utilizado un equipo portátil Fischerscope, modelo XAN500 (Helmut Fischer GmbH, Alemania). Dicho equipo utiliza un tubo de rayos X con ánodo de wolframio lo que permite una mayor sensibilidad y capacidad de detección para elementos como la plata, estaño o antimonio, frente a otros tipos de tubos utilizados en XRF. La superficie a irradiar es de 3mm de diámetro de huella focal y la potencia máxima es de 10 vatios. Esta pequeña potencia aplicada impide la alteración superficial de los materiales de la pieza con lo que se garantiza la integridad total de la misma. El tiempo de adquisición de datos considerado para el análisis es de 100 segundos, lo que permite una repetitividad alta con análisis representativos del área de estudio y error estadístico inferior al 3% para elementos mayoritarios e inferior al 10% para elementos minoritarios o trazas.

El software de evaluación utilizado es el WinFTM versión 6.35. Dicho software fue desarrollado por Roessiger y Nensel (2005). Permite el control de la instrumentación y también la evaluación de los espectros obtenidos. En el caso de aleaciones metálicas el análisis se puede realizar por algoritmos de parámetros fundamentales o bien por calibración mediante patrones certificados de características análogas a los materiales de estudio. En el caso de la realización de análisis por parámetros fundamentales el equipo está calibrado con 14 metales puros para establecer las ecuaciones de cuantificación, basadas en la sensibilidad elemental.

El software está especialmente diseñado para el estudio de capas (chapados y “forrados”) y materiales estratificados (multicapas). Se puede evaluar simultáneamente la composición de la capa y su espesor. Dependiendo de los elementos existentes en las capas superficiales se pueden medir con alta fiabilidad y reproducibilidad capas de varios angstroms hasta unas decenas de micras. También se incluye en el software la posibilidad de realizar reconocimiento automatizado de aleaciones o de que el propio software reconozca si nos hallamos ante una aleación maciza o un chapado superficial de un metal noble sobre aleaciones o metales bajo costo. En el caso de capas de alteración o corrosión superficial, es posible realizar un modelo de evaluación de los espectros que corrija los efectos de la presencia de la capa superficial, para obtener unos resultados fidedignos de la composición química constitutiva de la aleación. En el caso que nos ocupa, las mediciones y evaluaciones preliminares, realizadas directamente en el laboratorio del museo, se hicieron mediante el uso de rutinas de identificación elemental automatizada, sin considerar alteraciones y capas superficiales. Posteriormente se revisaron todos los espectros, pieza por pieza, y se aplicaron modelos de evaluación individualizados, considerando modelos de capas (con el software anteriormente mencionado), para corregir las anomalías espectrales producidas por la presencia de alteraciones superficiales (debidas a oxidación, carbonatación, sulfatación o suciedad) de los objetos de estudio.

2. Aplicación al estudio de objetos metálicos del yacimiento de Iruña-Veleia

Los materiales objeto de estudio fueron un total de dieciocho objetos metálicos: seis cuchillos o herramientas de corte, nueve pesos, una fíbula, una tabula, un sello y una plomada.

Las referencias de los objetos estudiados y sus análisis químicos elementales se encuentran en las tablas adjuntas.

2.1. Cuchillos¹

Los objetos de corte analizados se caracterizan por estar compuestos por hierro de elevada pureza, con contenido superior al 99% y comparten el mismo tipo de impurezas, lo que sugiere un origen común en su producción. Las bajas concentraciones de las impurezas determinadas (manganeso, níquel, cobre y arsénico) parecen descartar una adición intencionada de dichos elementos para obtener alguna mejora en las propiedades. En un par de objetos se realizó análisis en la zona del mango y en otro análisis de los restos de un remache, obteniendo los mismos resultados que en la hoja.

Uno de los cuchillos (referencia IR-2011-22790-111) presenta un elemento adicional (plaqueta) de características composicionales distintas. Se trata de una aleación cobre-zinc-estaño, correspondiente a un bronce latonado, con presencia minoritaria de antimonio, plomo y plata. En la zona de corte de dicho cuchillo se detectan asimismo trazas de antimonio y plomo, posiblemente como contaminación secundaria post-deposicional del material de la plaqueta anexa.

Tabla 1.
Análisis químico de herramientas de corte y componentes. Resultados en % de peso

Objeto	Referencia BIBAT	Manganeso	Hierro	Níquel	Cobre	Zinc	Arsénico	Plata	Estaño	Antimonio	Plomo
Cuchillo	IR_2010_22360_136	0,051 ± 0,009	99,80 ± 0,07	0,015 ± 0,001	0,148 ± 0,025		0,010 ± 0,002				
Cuchillo	IR_2011_22552_24	0,049 ± 0,019	99,80 ± 0,06	0,019 ± 0,006	0,153 ± 0,038		0,009 ± 0,001				
Cuchillo	IR_2011_22790_111	0,035 ± 0,010	98,92 ± 0,32	0,075 ± 0,016	0,143 ± 0,044		0,790 ± 0,190			0,032 ± 0,005	0,039 ± 0,005
Cuchillo	IR_2011_22800_292	0,031 ± 0,005	99,86 ± 0,16	0,022 ± 0,007	0,092 ± 0,021		0,015 ± 0,005				
Cuchillo	IR_2011_22800_293	0,047 ± 0,015	99,56 ± 0,12	0,041 ± 0,006	0,252 ± 0,013		0,006 ± 0,001				
Cuchillo	IR_2014_23862_2898		99,45 ± 0,71	0,018 ± 0,002	0,072 ± 0,035		0,029 ± 0,008				
Mango cuchillo	IR_2011_22800_292	0,010 ± 0,001	99,88 ± 0,16	0,045 ± 0,008	0,070 ± 0,019		0,021 ± 0,008				
Mango cuchillo	IR_2011_22800_293	0,014 ± 0,001	99,61 ± 0,16	0,036 ± 0,008	0,214 ± 0,019		0,009 ± 0,002				0,051 ± 0,009
Remache cuchillo	IR_2011_22552_24	0,116 ± 0,004	99,41 ± 0,08	0,047 ± 0,009	0,105 ± 0,055		0,250 ± 0,035				
Plaqueta cuchillo	IR_2011_227906_111	0,057 ± 0,005	1,61 ± 0,25	0,038 ± 0,001	78,44 ± 0,91	8,41 ± 0,25		0,136 ± 0,002	9,02 ± 0,19	0,624 ± 0,050	0,406 ± 0,039

2.2. Pesas²

Las pesas estudiadas se pueden dividir en dos grupos. El primero se trata de pesas elaboradas básicamente con plomo en una proporción superior al 90% y el otro está manufacturado con una aleación ternaria cobre-plomo-estaño.

En el primero de los grupos (pesas de plomo) el estaño se encuentra siempre presente en unos contenidos variables en un rango de 3 a 4.5 %, con la excepción (referencia IR-2011-22222-1364) de una pesa con plomo absolutamente mayoritario.

1 Las fotografías de los cuchillos se pueden ver en el capítulo dedicado a su estudio.

2 Las fotografías de las pesas se pueden consultar en el apartado en el que son analizadas.

En esta última pesa también se manifiesta la presencia de cobre como elemento minoritario y elementos trazas (antimonio, arsénico y zinc) distintos de los que se encuentran en el resto de pesas plúmbicas.

En el resto de pesas plúmbicas se encuentra, de forma constante, presencia de plata minoritaria muy posiblemente debida a la propia materia prima utilizada para la producción de los objetos.

En el caso de las pesas de aleación ternaria cobre-plomo-estaño siempre se encuentran de forma constante y en cantidades minoritarias, arsénico, plata y antimonio.

Tabla 2.
Análisis químico de pesas. Resultados en % de peso.

Objeto	Referencia BIBAT	Hierro	Níquel	Cobre	Zinc	Arsénico	Plata	Estaño	Antimonio	Plomo
Pesa plomo	IR_2011_22222_1364	0,069 ± 0,010		0,483 ± 0,012	0,008 ± 0,001	0,368 ± 0,025		0,170 ± 0,009	0,194 ± 0,010	98,36 ± 0,75
Pesa plomo	IR_2011_22800_294						0,168 ± 0,007	4,45 ± 0,70		92,90 ± 1,20
Pesa plomo	IR_2011_22800_295						0,164 ± 0,003	2,92 ± 0,80		95,01 ± 1,09
Pesa plomo	IR_2013_22950_119	0,060 ± 0,015		0,067 ± 0,009			0,157 ± 0,003	3,75 ± 0,29		92,68 ± 0,37
Pesa plomo 1	IR_2010_22001	0,91 ± 0,16		0,091 ± 0,005			0,153 ± 0,003	3,03 ± 0,68		93,28 ± 1,50
Pesa plomo 2	IR_2010_22001	0,87 ± 0,01		0,042 ± 0,014			0,141 ± 0,014	3,37 ± 0,25		91,88 ± 1,20
Pesa plomo 3	IR_2010_22001	0,39 ± 0,07		0,065 ± 0,020			0,140 ± 0,001	3,04 ± 0,07		96,26 ± 0,58
Pesa Bronze	IR_2011_22661_12	0,015 ± 0,019	0,027 ± 0,005	56,90 ± 0,80		0,639 ± 0,025	0,217 ± 0,014	8,88 ± 0,26	0,150 ± 0,015	36,72 ± 1,30
Pesa Bronze	IR_2014_23792_1240	1,16 ± 0,08		26,74 ± 0,50	0,333 ± 0,018	0,406 ± 0,090	0,204 ± 0,002	20,85 ± 1,68	0,272 ± 0,048	49,90 ± 1,80

2.3. Resto de objetos diversos, fibula, tabula, sello y plomada

Todos estos objetos tienen en común la presencia mayoritaria de cobre y estaño, por lo que pueden ser considerados objetos de bronce. La fibula y la tabula contienen una considerable presencia de zinc y un contenido apreciable de plomo y antimonio. En el caso del sello el contenido de plomo es extremadamente elevado.



Fig. 3. Tabula ansata con la representación del dios Marte y del dios Mercurio (IR_2010_22146_322). Fotografía Gert Voor in't Holt. Fondo: Bibat. Museo de Arqueología de Álava.



Fig. 4. Parte inferior o cazoleta de un caja para sello (IR_14_23808_1693). Fotografía Gert Voor in't Holt. Fondo: Bibat. Museo de Arqueología de Álava.

En el caso de la plomada³, se realizaron determinaciones analíticas en el cuerpo, el eje central y en la punta, encontrándose notables diferencias composicionales. El cuerpo de la plomada corresponde a una típica aleación de bronce con plomo minoritario. El eje central está constituido por hierro de buena pureza. La punta de la plomada tiene un contenido muy elevado de estaño. Las cantidades determinadas de cobre, zinc, estaño y plomo sugieren una intencionalidad en la elaboración de aleaciones diversas de esos elementos. Otros elementos como manganeso, hierro, arsénico, plata y antimonio se encuentran en cantidades que parecen indicar impurezas de las materias primas para la producción de los objetos o contaminación en el proceso post-deposicional.

De un modo general podemos concluir que todos estos objetos no tienen ningún modelo composicional común, por lo que cabe deducir que la variabilidad de las aleaciones radica en el tipo de objeto y el uso al que estaba destinado

Tabla 3.
Análisis químico de objetos metálicos diversos. Resultados en % de peso.

Objeto	Referencia BIBAT	Manganeso	Hierro	Cobre	Zinc	Arsénico	Plata	Estaño	Antimonio	Plomo	Niquel
Fibula	IR_2014_23591_702	0,068 ± 0,006	2,02 ± 0,23	67,7 ± 1,3	4,65 ± 0,60		0,458 ± 0,029	19,49 ± 1,20	1,86 ± 0,04	3,40 ± 0,14	
Tábula	IR_2010_22146_322	0,015 ± 0,002	0,64 ± 0,03	84,4 ± 0,3	9,66 ± 1,20	0,043 ± 0,013	0,202 ± 0,048	3,24 ± 0,60	0,94 ± 0,16	0,54 ± 0,01	
Sello	IR_2014_23808_1693		0,14 ± 0,02	34,5 ± 0,9	0,109 ± 0,050	0,481 ± 0,080	0,157 ± 0,032	10,55 ± 0,40	0,286 ± 0,090	53,7 ± 1,2	
Plomada											
Cuerpo				70,2 ± 1,7	0,049 ± 0,001	0,170 ± 0,005	0,198 ± 0,020	27,9 ± 0,95		1,53 ± 0,23	
Eje central	IR_2012_22904_1236	0,081 ± 0,011	99,7 ± 0,3			0,118 ± 0,019					0,15 ± 0,01
Punta				43,2 ± 0,3	0,330 ± 0,016	0,290 ± 0,020	0,355 ± 0,010	51,1 ± 0,15		2,67 ± 0,05	0,25 ± 0,04

3. Bibliografía

- BEZUR A., L. LEE, M. LOUBSER & M. TRENTelman, 2020, *Handheld XRF in Cultural Heritage: A practical workbook for conservators*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- MANSO M., N. SCHIAVONC, I. QUERALT, A. M. ARRUDA, J.M. SAMPAIO & A. BRUNETTI, 2015, «Alloy characterization of a 7th Century BC archeological bronze vase: Overcoming patina constraints using Monte Carlo simulations», *Spectrochimica Acta Part B* 107, 93-96.
- PITARCH A., I. QUERALT & A. ÁLVAREZ-PÉREZ, 2011, «Analysis of Catalonian silver coins from the Spanish War of Independence period (1808–1814) by Energy Dispersive X-ray Fluorescence», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 269, 308-312.
- ROESSIGER, V. & B. NENSEL, 2005, «The WinFTM software», Cap. 7.4., en: B. Beckhoff *et. al.*, *Handbook of practical X-ray fluorescence*, Berlin: Eds. Springer, 554-600.
- SHACKLEY S., 2011, *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, New York: Springer.
- SHUGAR A. N. & J. L. MASS, 2012, *Handheld XRF for Art and Archaeology. Studies in Archaeological Sciences*, vol. 3, Leuven: Leuven University Press.

3 La fotografía está disponible en el capítulo en el que es estudiada.



Ni la totalidad ni parte de este artículo puede reproducirse con fines comerciales sin permiso de la Diputación Foral de Álava. A la vista de lo dispuesto en la licencia Creative Commons CC BY-NC-ND, se puede compartir (copiar y distribuir) el contenido de este artículo, siempre y cuando: se reconozca y cite correctamente la autoría (BY), no se utilice con fines comerciales (NC) y no se transformen los contenidos ni se creen obras derivadas (ND).