



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTAD DE CIENCIAS

GRADO EN QUÍMICA

MEMORIA DEL TRABAJO DE FIN DE GRADO

**ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DE PIEZAS
PROCEDENTES DE EXCAVACIONES
ARQUEOLÓGICAS.**

**ESTUDO ARQUEOMÉTRICO DE PEZAS
PROCEDENTES DE EXCAVACIÓNS
ARQUEOLÓXICAS.**

**ARCHAEOMETRIC STUDY OF PIECES
RECOVERED FROM ARCHAEOLOGICAL
EXCAVATIONS.**

DIRECTORES: Manuel Sánchez Andújar
María Antonia Señarís Rodríguez

CRISTINA RAMOS LISTA

CURSO 2016/2017

CONVOCATORIA: SEPTIEMBRE

Agradecimientos:

Quiero agradecer, en primer lugar, a los directores de este trabajo, María Antonia Señarís Rodríguez y Manuel Sánchez Andújar.

Agradecemos la colaboración y el apoyo del Ayuntamiento de La Carolina, al Museo de La Carolina, especialmente al técnico Pedro Ramos Miguel, al arqueólogo David Expósito Mangas de Dolabra Arqueología, a Roberto Lloreda Cruz quién descubrió el yacimiento de estas piezas, Concepción Choclán Sabina, Jefa de Conjuntos Arqueológicos y Museos de la Delegación de Cultura de Jaén, por su apoyo y colaboración.

A Juan Manuel Bermúdez García, por su entusiasmo y dedicación en este proyecto y por su gran ayuda siempre que lo he necesitado. Gracias.

A mamá, papá y Alberto, porque sin ellos esto no hubiera sido posible.

A mi familia, por tantos ánimos y “tú puedes con esto y más” recibidos desde el principio.

A Edu, por todo lo que ha aguantado desde el inicio de esta etapa: lloros, risas, agobios, stress...Gracias por tus ánimos y por tu apoyo, pero, sobre todo, por esos abrazos inesperados y tan necesitados.

A Laura, a Raquel y a Fran por haberme escuchado y ayudado cuando lo he necesitado.

A todos vosotros, los que de una forma u otra, habéis participado en este largo camino.

ÍNDICE

Resumen – Resumo – Abstact.....	9
1. Introducción.....	13
1.1. Arqueometría.....	13
1.2. Técnicas de caracterización.....	15
1.2.1. Difracción de rayos X.....	15
1.2.2. Microscopía.....	17
1.2.3. Fluorescencia de rayos X.....	20
1.2.4. Espectrometría de masas.....	21
1.3. El hallazgo de las muestras.....	23
1.3.1. El lugar.....	23
1.3.2. Los materiales encontrados.....	24
1.3.3. Las muestras.....	24
2. Objetivos.....	25
3. Instrumental y Métodos.....	27
3.1. Fluorescencia de rayos X.....	27
3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	28
3.3. Difracción de rayos X.....	30
3.4. ICP-MS.....	32

4. Resultados y Discusión.....	37
4.1. Muestra M-0001.....	37
4.1.1. Fluorescencia de rayos X.....	38
4.1.2. Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	38
4.1.3. Difracción de rayos X.....	41
4.1.4. ICP-MS.....	44
4.2. Muestra M-0002.....	45
4.2.1. Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	45
4.2.2. Difracción de rayos X.....	48
4.3. M-0004 y M-0006.....	51
4.3.1. Fluorescencia de rayos X.....	52
4.3.2. Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	52
4.3.3. Difracción de rayos X.....	55
4.3.4. ICP-MS.....	59
5. Conclusiones-Conclusións-Conclusions.....	65
5.1. Conclusiones.....	65
5.2. Conclusións.....	66
5.3. Conclusions.....	67
6. Referencias bibliográficas.....	69

RESUMEN - RESUMO - ABSTRACT

RESUMEN

En este trabajo de Fin de Grado se ha estudiado la composición y fases cristalinas, además de estudiar un posible origen, de muestras arqueológicas mediante diferentes técnicas analíticas.

Estas técnicas son:

- Fluorescencia de rayos X (XRF)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis EDX.
- Difracción de rayos X
- Espectrometría atómica de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

Las muestras fueron aportadas por el Museo de La Carolina (Jaén), realizando análisis a cuatro de estas muestras.

Se realizó un primer análisis de los elementos químicos mediante fluorescencia de rayos X, en el que el elemento principal que constituye las muestras es el Plomo.

A continuación, para la profundización y detalle de diferentes regiones de dichas muestras se realizó un análisis elemental mediante EDX, obteniendo que los elementos mayoritarios son Silicio en la parte exterior y Plomo en la parte interior de los materiales.

Para el estudio de las fases cristalinas presentes en ellas se utilizó la difracción de rayos X de polvo. Se determinó así, que tres de estas muestras están compuestas mayoritariamente por Plomo metálico en su interior y galena (PbS) en otra de ellas, posiblemente esta última muestra sea un resto del mineral empleado en la obtención del Plomo metálico.

Por último, mediante el estudio de las relaciones isotópicas del Plomo, y comparando estos datos con un diagrama de zonas mineras hispánicas referenciadas se pudo determinar que las muestras pertenecen a la zona minera de Sierra Morena.

RESUMO

Neste traballo de Fin de Grao estudouse a composición e fases cristalinas, ademais de estudar unha posible orixe, de mostras arqueolóxicas mediante diferentes técnicas analíticas.

Estas técnicas son:

- Fluorescencia de raios X (XRF)
- Microscopía electrónica de varrido (SEM) con análise EDX.
- Difracción de raios X
- Espectrometría atómica de masas con plasma de acoplamento indutivo (ICP-MS).

As mostras foron aportadas polo Museo de La Carolina (Xaén), realizando análises a catro destas mostras.

Realizouse unha primeira análise dos elementos químicos mediante fluorescencia de raios X, no que o elemento principal que constitúe as mostras é o Chumbo.

A continuación, para o afondamento e detalle de diferentes rexións das devanditas mostras, realizouse unha análise elemental mediante EDX, obtendo que os elementos maioritarios son Silicio na parte exterior e Chumbo na parte interior dos materiais.

Para o estudo das fases cristalinas presentes nelas utilizouse a difracción de raios X de po. Determinouse así que tres destas mostras están compostas maioritariamente por Chumbo metálico no seu interior e galena (PbS) noutra delas, posiblemente esta última mostra sexa un resto do mineral empregado na obtención do Chumbo metálico.

Por último, mediante o estudo das relacións isotópicas do Chumbo, e comparando estes datos cun diagrama de zonas mineiras hispánicas referenciadas, púidose determinar que as mostras pertencen á zona mineira de Serra Morena.

ABSTRACT

In this final degree project, the composition and crystalline phases have been studied, besides the possible origin of archaeological samples by using different analytical methods.

These techniques are:

- X-ray fluorescence (XRF)
- Image Scanning electron microscopy (SEM) with EDX analysis.
- X-ray diffraction
- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

The samples were supplied by the museum of La Carolina (Jaén).

The first analysis of the chemical elements was realized by means of fluorescence of X-rays, where the lead is the principal element.

Then, for the deepening and detail of different regions of these samples, it was realized an elementary analysis by EDX, obtaining the major elements of the materials are silicon on the outside and lead in the inside.

X-ray powder diffraction was used for the study of the crystalline phases present in the samples. This study shows that the metallic lead is the main component in three of these samples, and galena (PbS) in one of them, perhaps this last sample is a rest of the mineral used in the obtaining of metallic lead.

Finally, through the study of the isotopic ratios of lead, and by comparing these data with a diagram of mining Hispanic referenced areas it was possible to determine that the samples belong to the mining area of Sierra Morena.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. ARQUEOMETRÍA

La Arqueometría se puede definir como una disciplina que utiliza técnicas científicas de análisis químico y físico para analizar materiales arqueológicos, que permiten obtener información del origen de dichos materiales o de sus materias primas, técnicas de manufactura, intercambio de materiales entre áreas, etcétera. (1) En las últimas décadas la arqueometría se ha convertido en una disciplina fundamental para la obtención de datos en arqueología, experimentando un gran desarrollo y extendiéndose su uso a todo tipo de estudios, yacimientos y períodos de la historia y Prehistoria. Se trata de una ciencia multidisciplinar en la que participan investigadores procedentes de diferentes campos: historia, arqueología, física, química, matemáticas, geología, etc. (1) , (2).

Nos permite conocer mejor el pasado, profundizando en los aspectos culturales, económicos, sociales y tecnológicos de los pueblos que vivieron hace siglos o milenios. Implica el uso de técnicas y de una metodología que son en su conjunto, aplicables a cualquier material arqueológico de cualquier periodo histórico, aunque la mayoría de los trabajos se centren en materiales cerámicos y vítreos, seguidos de metales, pigmentos o biomateriales.

A lo largo de los años, y con el descubrimiento de nuevas técnicas analíticas, se hizo cada vez más importante la existencia de la Química en los estudios arqueológicos.

Los diferentes ámbitos en los que se pueden clasificar la Arqueometría son:

- 1.- Análisis Físico-Químico de materiales arqueológicos.
- 2.- Estudios de Datación.
- 3.- Estudios Paleoambientales.
- 4.- Prospección geofísica y teledetección espacial.

El número de técnicas que se utilizan en el amplio campo que ocupa la arqueometría es numeroso, y la elección de una u otra técnica puede variar en función de diversos factores: (1)

INTRODUCCIÓN

1. Tipo de material que se pretende analizar: teniendo en cuenta si se puede destruir la muestra para sus análisis, su naturaleza química, el estado físico así como su naturaleza mineralógica. (Esta información es crucial para conocer la historia del objeto, los componentes, sus procesos de fabricación y su estado de alteración).
2. Disposición de los equipos en el área de trabajo.
3. Conocimiento personal de las técnicas usadas.
4. Versatilidad de las técnicas.
5. Corrientes o “modas” que favorecen el uso de una determinada técnica.
6. Otros factores.

Las principales técnicas analíticas utilizadas en este campo son: (1)

- Fluorescencia de Rayos X (XRF).
- Difracción de Rayos X (XRD).
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
- Espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX).
- Espectrometría de Absorción Atómica (AAS)
- Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).
- Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)
- Espectrometría de plasma por inducción láser (LIBS)

1.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN (3), (4), (5), (6).

Para el análisis de las muestras de este trabajo de fin de grado, se han usado las siguientes técnicas:

- 1) Fluorescencia de Rayos X para determinación de composición química a nivel microscópico.
- 2) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para estudiar la morfología de los materiales y determinar la composición a nivel microscópico.
- 3) Difracción de Rayos X para determinación de fases cristalinas presentes en el material.
- 4) Espectrometría de masas con plasma por acoplamiento inductivo para determinación de relaciones isotópicas del ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb .

A continuación se realiza una breve descripción de las principales técnicas de caracterización empleadas.

1.2.1. DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización de materiales cristalinos no destructiva. (7) Dicha técnica fue desarrollada por Von Laue en 1912. (8)

Esta técnica permite identificar las fases cristalinas presentes en un material, e incluso, la determinación estructural, es decir, determinar las posiciones de los átomos e iones que constituyen un compuesto molecular o iónico y así poder describir las estructuras en función de sus características como son las longitudes y ángulos de enlace y las posiciones relativas de iones y moléculas en la celda unitaria. (9), (10), (11).

Los Rayos X son radiaciones electromagnéticas de elevada energía y de longitud de onda corta (0.1 a 100 Å), del orden de las distancias entre los planos de átomos en los sólidos cristalinos. (12)

La interacción de la radiación X con los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por los átomos o iones que se encuentran en el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, ver Figura 1.1. (9), (10), (11), (13)

INTRODUCCIÓN

La intensidad de la difracción depende principalmente de las identidades de los átomos y de su posición dentro de la estructura cristalina. El hecho de que un átomo disperse los rayos X mejor o peor está en función de la cantidad de electrones que posee y de su ubicación en la celda unidad, por lo que la medición de ángulos e intensidades de la difracción nos da la información estructural.

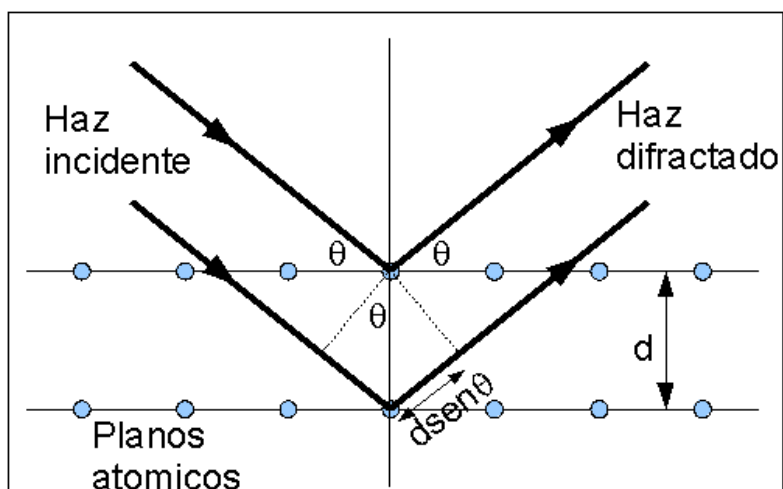


Figura 1.1. Difracción de Rayos X producida por un cristal. (14)

Las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal son:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Esta ecuación se llama Ecuación de Bragg, donde d_{hkl} es la distancia interplanar del cristal, θ el ángulo de incidencia, λ la longitud de onda de los Rayos X incidentes y n el orden de la reflexión ($n= 1,2,3\dots$). (10), (12)

Todos los sólidos cristalinos poseen un patrón de difracción característico, por lo que conociendo dichos patrones y comparándolos con los de las bases de datos se puede determinar las fases cristalinas de compuestos desconocidos. (9), (12)

1.2.2. MICROSCOPIA: (12), (15)

Algunos elementos estructurales son de dimensiones macroscópicas y se observan a simple vista, en cambio, otras son de dimensiones microscópicas y sus detalles se deben investigar mediante algún tipo de microscopio.

En microscopía existen diferentes tipos de microscopios entre los que destacan: el óptico y el electrónico. Estos instrumentos contribuyen a la investigación de las características microestructurales de todo tipo de materiales.

Microscopía óptica: Con el microscopio óptico se utiliza la luz para estudiar la microestructura. En aquellos materiales que son opacos a la luz (como los metales) solo la superficie puede ser observada usando la luz del microscopio en reflexión.

Microscopía electrónica: Algunos elementos estructurales son demasiado finos o pequeños para su observación mediante microscopía óptica, en estos casos se utiliza el microscopio electrónico que es capaz de conseguir muchos más aumentos. La imagen se genera usando haces de electrones en lugar de luz.

Estos microscopios tienen grandes aumentos y un gran elevado poder resolutivo como consecuencia de la corta longitud de onda del haz de electrones.

Existen dos tipos de microscopía electrónica:

- **Microscopía electrónica de transmisión (TEM).** En esta técnica el haz de electrones atraviesa la muestra, por lo tanto, esta técnica solo se puede emplear en materiales de espesor nanométrico.
- **Microscopía electrónica de barrido (SEM).** En esta técnica el haz de electrones realiza un barrido sobre la superficie del material aportando información sobre su superficie.

Para la investigación sobre los materiales que se abordan en este proyecto se utiliza la microscopía electrónica de barrido, por ser la más adecuada en el análisis de materiales y en la observación de superficies de fractura de metales. (15)

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (7), (10), (16)

Esta técnica consiste en focalizar un haz de electrones de energía entre 5 y 30 keV sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar los electrones y rayos X generados por la interacción entre el haz de electrones y la muestra.

INTRODUCCIÓN

El haz es desplazado sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal forma que se obtiene información de la superficie del material.

La interacción entre el haz de electrones y la muestra produce múltiples y variadas señales (electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, etc) como se puede ver en la figura 1.2. Se trata de recoger estas señales con un detector apropiado colocado cerca de la superficie analizada.

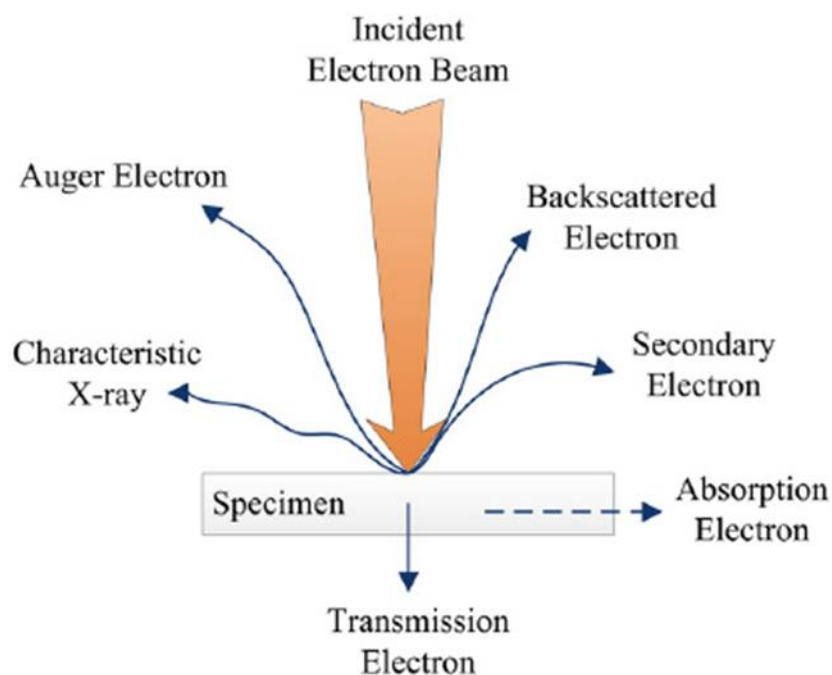


Figura 1.2. Esquema de las diferentes señales generadas durante la interacción del haz de electrones y la muestra. (17)

En microscopía electrónica de barrido se mide la intensidad de los electrones secundarios y retrodispersados, que son los que ofrecen la información topográfica de la superficie.

La señal de los electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å de penetración en el interior del material. Como el número de electrones emitidos es grande se obtiene un buen contraste. Además estos electrones son de baja energía, de menos de 50 eV, por lo que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y obtener así información de zonas que no son vistas por el detector. Esto es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”.

INTRODUCCIÓN

La principal utilidad de los electrones retrodispersados consiste en que su emisión se debe a choques elásticos y por tanto con energía del mismo orden que la de los electrones incidentes. Estos electrones retrodispersados dependen fuertemente del número atómico (Z) de la muestra, lo que implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Estos electrones salen de la muestra en mayor cantidad en las direcciones próximas a la de incidencia, por lo que su detección se hace mejor en las proximidades del eje de incidencia, como se muestra en la figura 1.3.

El detector da la intensidad de radiación enviada por cada punto focalizado, y con todos los valores de intensidad se puede construir un mapa que es la imagen fotográfica de la superficie de la muestra.

Este mapa nos da la información del tamaño y la morfología de las partículas que forman la muestra, pero si se combina con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDX) podemos obtener información sobre la composición química del material, en un siguiente apartado se dará más información sobre el fundamento de esta técnica.

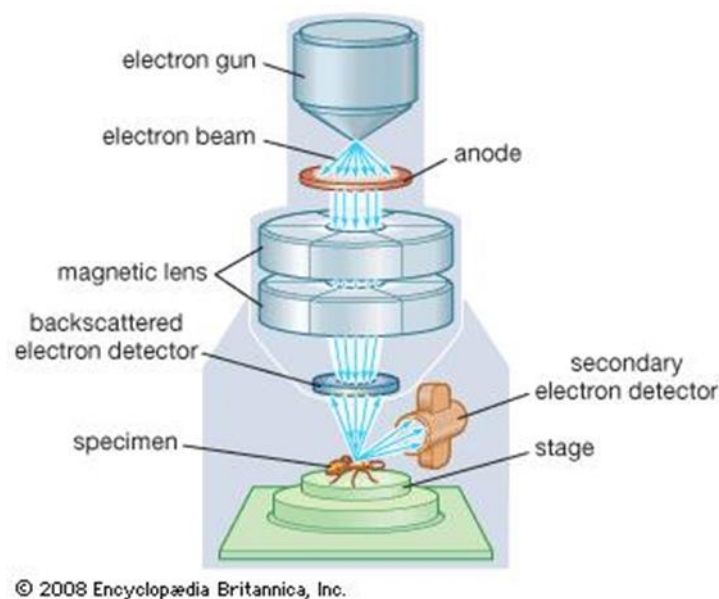


Figura 1.3. Esquema de un SEM en el que se muestran las diferentes partes que lo componen. (18)

1.2.3. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (7), (8), (19)

Esta técnica proporciona un método muy preciso de determinación de composición química de materiales a escala macroscópica o microscópica.

El fundamento de esta técnica es el siguiente: cuando un electrón muy energético (como el usado en microscopía electrónica) o rayos X de alta energía se hace incidir sobre un átomo, puede expulsar un electrón interno del átomo. Esto se debe a que al interactuar, el electrón incidente o rayos X con un electrón del átomo cede parte de su energía y le proporciona energía suficiente para ser expulsado del átomo. Una vez arrancado ese electrón, el átomo queda convertido en un ion positivo. Esta vacante genera tal inestabilidad que otro electrón del átomo de una capa superior tenderá a ocupar ese hueco. Al caer desde una capa superior el electrón perderá energía en forma de fotón. Los saltos entre niveles energéticamente muy distanciados generarán fotones de muy alta energía, en la zona de rayos X, ver figura 1.4. Esto se conoce como Fluorescencia de Rayos X y la energía de los RX emitidos es característico de cada elemento.

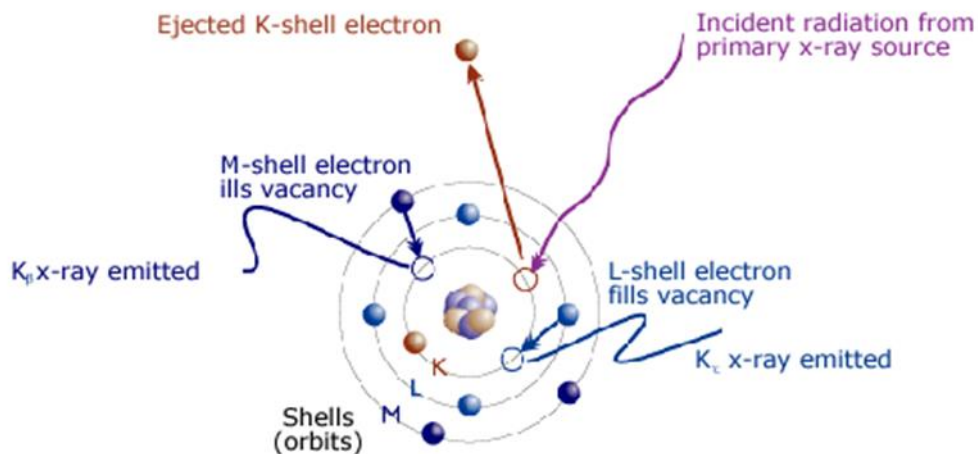


Figura 1.4. Esquema de la interacción de la radiación incidente con el átomo y las señales generadas. (20)

Si se mide con un detector adecuado las energías (o longitudes de onda) de estos fotones que se producen se obtiene el espectro. Mediante la posición de los picos que aparecen en dicho espectro se puede identificar los elementos presentes de un material,

y mediante la intensidad del pico se puede determinar cualitativamente la porción de cada elemento.

Para obtener estos espectros no es necesario atomizar la muestra, por lo que se trata de una técnica no destructiva. (7)

1.2.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS (7), (21), (22), (23)

La espectrometría de masas (MS) da nombre a un conjunto de técnicas analíticas que ioniza especies químicas y clasifica los iones en función de su relación masa-carga. Cada uno de los pasos de la medida de la masa se obtiene de diferentes maneras:

- Generación de las moléculas en la fase gaseosa (y fragmentos de moléculas y átomos).
- Su ionización.
- Su separación según su masa.
- Detección del pico del ion.

Este conjunto de técnicas es uno de los más versátiles e importantes instrumentos de análisis químico.

Un mismo elemento químico puede estar formado por átomos con diferente número de neutrones en su núcleo, aunque el de protones es siempre el mismo; se trata de los isótopos. Los espectros de masas se pueden utilizar también para determinar los diferentes isótopos que presenta un elemento químico. Este aspecto es muy importante en el campo de la arqueometría, ya que permite realizar dataciones e identificar la procedencia de los materiales.

Cuando se ioniza un átomo y se hace atravesar campos eléctricos o magnéticos sufre desviaciones en su trayectoria que dependen de su masa y de su carga eléctrica. Esta separación de los iones dependiente de su masa y carga es la base de la espectrometría de masas.

En la Figura 1.5 se puede ver un esquema de las tres partes básicas de un espectrómetro de masas.

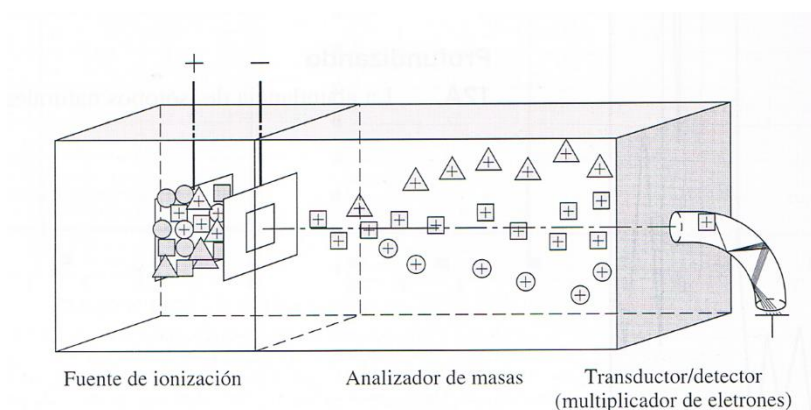


Figura 1.5. Esquema de las características principales de un espectrómetro de masas.

Desde sus inicios, la espectrometría de masas se ha utilizado para analizar moléculas pequeñas y átomos. Su expansión se debe a la variedad de fuentes de iones que se han diseñado para evaporar e ionizar las moléculas y átomos de muestras que en condiciones normales no son gases.

Podemos distinguir entre:

- **Espectrometría atómica de masas**: se basa en romper una molécula en sus átomos constituyentes para identificarlos
- **Espectrometría molecular de masas**: basada en fragmentar la molécula e ionizarla para observar las desviaciones que sufren los fragmentos en un campo magnético.

Estas dos técnicas son destructivas porque las moléculas de la muestra hay que atomizarlas o al menos fragmentarlas.

Para la determinación de los isótopos de plomo presentes en las muestras provenientes del museo de La Carolina (Jaén) se utilizó la técnica de espectrometría atómica de masas. Para fragmentar completamente el analito en sus átomos constituyentes y después ionizarlos se empleó una antorcha de plasma por acoplamiento inductivo. Esta técnica se conoce como **Espectrometría de masas con plasma por acoplamiento inductivo (ICP-MS)**.

En esta técnica la muestra en disolución se nebuliza y la niebla resultante se inyecta en el plasma.

1.3. EL HALLAZGO DE LAS MUESTRAS (24)

Las muestras a analizar en este trabajo fueron encontradas por un vecino de la localidad de Navas de Tolosa en el municipio de La Carolina en marzo del 2015 en un olivar cercano a esta población. Los diversos objetos, los cuales parecían ser de plomo por su peso y aspecto, afloraban en el fondo de una zanja abierta en el terreno por las escorrentías de lluvia.

Se trataba de lingotes de plomo, presumiblemente de época romana, con la forma típica conocida como galápagos. Eran productos de fundición de Galena fruto de actividad metalúrgica.

1.3.1. EL LUGAR (24)

Las coordenadas del lugar del hallazgo son: $38^{\circ} 16' 23,7''$ N y $3^{\circ} 34' 58,2''$ W, ver figura 1.6.

Se trata del extremo Sur de una parcela de olivar que está en el Polígono 45 del término municipal de La Carolina.

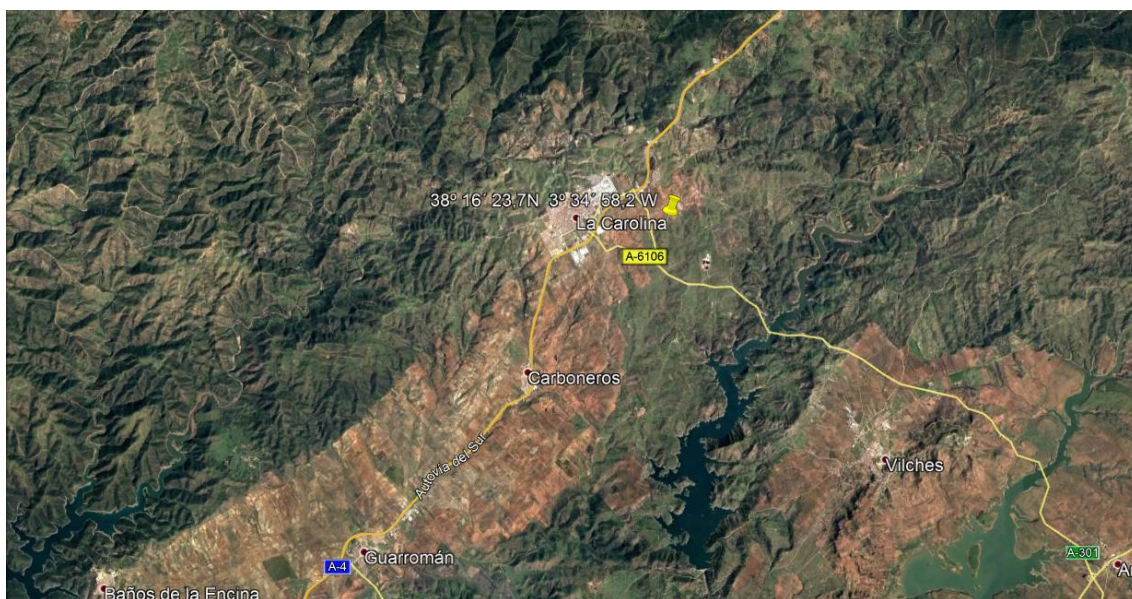


Figura 1.6 Mapa topográfico de la localización de las muestras encontradas.

El terreno es arenoso, con algunos afloramientos de roca arenisca (asperón) de tono rojizo.

Se trata de una zona cercana a la población de Navas de Tolosa en cuyo entorno se han venido constatando a lo largo del tiempo la aparición, en superficie y por parte de buscadores de metales, de piezas y objetos de distintas épocas, destacando las de época romana.

Todo el entorno es bien conocido por su importancia estratégica en la Antigüedad, al conjugarse por un lado el factor localización en una de las principales vías de comunicación entre la Meseta, el Norte y el Levante con el Sur de la Península por el angosto paso de Despeñaperros y los puertos de Sierra Morena, y de otro con la riqueza metalúrgica de la zona, siendo excepcional en Galena Argentífera (Plomo y Plata).

Aquí confluyeron numerosas culturas y diversas vías de comunicación, siendo, entre otros choques armados, escenario de penetración y conquista de cartagineses y romanos, en los que nos centramos por ser el presunto ámbito cronológico del hallazgo.

1.3.2. LOS MATERIALES ENCONTRADOS (24)

En el lugar del hallazgo se han encontrado unos 30 objetos de plomo fundido. Doce de ellos presentan una forma ovoide más o menos regular, con una cara plana y la otra convexa, y el resto son de menor tamaño, forma irregular y amorfa. Todos presentan la misma composición y aspecto: superficie porosa e irregular, oxidada; y masa metálica con brillo (el propio de la Galena).

El lingote plano-convexo hallado presenta gran similitud con los lingotes de época romana.

El uso de lingotes se generaliza a partir de la primera mitad del I milenio a.C., con la finalidad de facilitar acumulación de materia prima bajo una determinada forma para optimizar su almacenamiento y transporte.

1.3.3. LAS MUESTRAS (24)

El Museo de La Carolina, con el cual se colabora con este Trabajo de Fin de Grado, ha seleccionado una serie de muestras (en total 9 piezas), que presentan similitudes y diferencias a simple vista, de manera que se pueda determinar si todos los lingotes y materiales encontrados fueron sometidos a un mismo proceso y en un mismo lugar, si todos proceden de una misma fuente de extracción de mineral, y si pudieran pertenecer a la zona de Sierra Morena. (25)

2. OBJETIVOS

Los objetivos de este Trabajo de Fin de Grao se centran en la determinación composicional y fases cristalinas además de un posible origen de las muestras arqueológicas encontradas en el Municipio de La Carolina (Jaén).

Para ello, se han llevado a cabo los siguientes aspectos:

- Búsqueda bibliográfica sobre Técnicas instrumentales de análisis de materiales arqueológicos.
- Identificación de los elementos presentes en la muestra mediante Fluorescencia de Rayos X.
- Identificación de la microestructura y análisis EDX mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Caracterización de la composición y fases cristalinas presentes en las muestras arqueológicas mediante Difracción de Rayos X.
- Estudio mediante las relaciones isotópicas del ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb de la geolocalización de las muestras. Comparación entre los materiales arqueometalúrgicos.

3. INSTRUMENTAL Y MÉTODOS

3.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (26)

Para la determinación mediante fluorescencia de rayos X se ha utilizado un espectrómetro de fluorescencia S4 PIONEER BRUKER (ver Figura 3.1) que se encuentra en la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI).



Figura 3.1. Espectrómetro de fluorescencia S4 PIONEER BRUKER.

Las características de este equipo para la determinación de los elementos presentes en las muestras a analizar son:

- Tubo de Rayos X de Rh ultradelgado (75 micras) de 4 Kw.
- Cuatro colimadores de 0.12°, 0.2°, 0.46° y 2°.
- Detectores de gas de PR y de centelleo.
- Software de control y de evaluación SPECTRA PLUS.

Preparación de las muestras:

En el equipo de fluorescencia utilizado, las muestras se pueden introducir de diferentes formas: líquidas, perlas, filtros, discos prensados...

Se introducen en los portadores de muestras como el que se muestra en la figura 3.2.

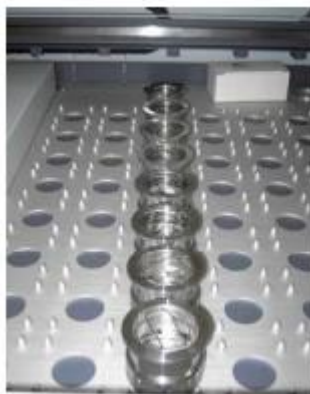


Figura 3.2. Portadores de muestra para medidas de fluorescencia de rayos X.

En este caso, las porciones de muestras seleccionadas fueron introducidas directamente en los portadores debido a que el tamaño lo permite y que así se mantiene la porción de muestra completa para posteriores análisis.

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (16)

Para la colocación de las muestras, se visualizaron con una Lupa Leica S6D.

Se ha empleado el microscopio de barrido electrónico modelo: JEOL JSM 6400 (ver Figura 3.3) que se encuentra en la Unidad de Microscopía (UM) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI).

Las características del equipo utilizado para la caracterización morfológica de las muestras son:

- Fuente de haz de electrones de 20kW.
- Cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno.
- Electrones secundarios y retrodispersados.
- Vacío en la columna.
- Espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X.



Figura 3.3. Equipo de microscopía electrónica de barrido (Modelo: JEOL JSM 6400).

Preparación de la muestra:

Para la utilización del equipo de microscopía electrónica de barrido se necesita eliminar la presencia de agua que puedan contener las muestras, ya que se estropearía el equipo y no se obtendrían resultados; para ello se introducen las muestras en la estufa a 80°C durante 12 horas.

Para distinguir bien los detalles de las imágenes SEM, es necesario el recubrimiento de la muestra con una capa uniforme de metal. Esto se consigue introduciendo la muestra en un sistema de electrodeposición a vacío (ver figura 3.4). Todas las muestras se recubren con Carbono.

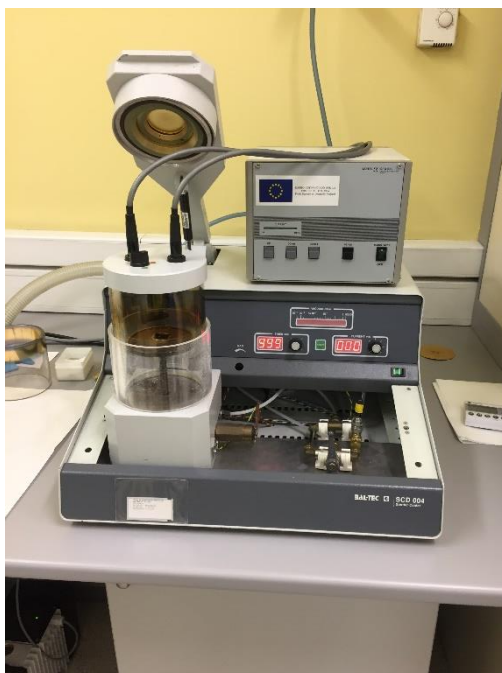


Figura 3.4. Equipo de pulverización catódica BAL-TEC SCD 004. Unidad de recubrimiento con carbón BAL-TEC CEA 035.

Una vez recubiertas las muestras se introducen una a una en el microscopio electrónico de barrido y con ayuda de los mandos se van seleccionando zonas para realizar los mapeados y espectros correspondientes según la zona de interés.

3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (26)

El equipo empleado para la caracterización de las muestras mediante Difracción de Rayos X de polvo cristalino es el difractómetro SIEMENS D5000 (Figura 3.5) que se encuentra en la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los Servicios de Apoyo a la investigación (SAI).

La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante el análisis de los difractogramas y su comparación con los de la base de datos de The International Centre for Diffraction Data (ICCD-2004), utilizando el programa Match! (versión 2.4.7).

Las características del equipo son:

- Radiación de Cu ($K\alpha$) = 1.540598 Å.
- Geometría de Bragg-Brentano.
- Goniómetro de dos círculos theta/2theta.
- Diámetro del goniómetro de 500 mm.
- Monocromador secundario de grafito.
- Detector puntual de centelleo.



Figura 3.5. Difractómetro D5000 SIEMENS.

Preparación de las muestras:

La preparación de las muestras para difracción de Rayos X consiste en pulverizarla para que tenga lugar una orientación al azar de todos los planos cristalinos y asegurarnos de que estos tengan la misma probabilidad de interactuar con el haz de rayos X.

De cada muestra se analizan diferentes partes para conocer su composición:

- La superficie: en un mortero de ágata con ayuda de una espátula se rasca la tierra para tomar una porción. Se muele y se homogeneiza y se guarda y se etiqueta en un eppendorf.

- Partes internas: con ayuda de la mano del mortero y de la espátula se sacan varias porciones interiores (una más externa y otra más interna), se muelen y homogeneizan y se guardan en eppendorfs etiquetados.

En algunas de las muestras se encuentran láminas muy internas de metal, las cuales se limpian con agua destilada y con la ayuda de un pincel y se mandan también a analizar por difracción de Rayos X.

3.4. ICP-MASAS (26)

El equipo empleado para la determinación de las relaciones isotópicas fue el ICP-MS de alta resolución Element 2 Thermo Finnigan (ver Figura 3.6) que se encuentra en la Unidad de Espectrometría de Plasma- Masas (UEPM) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI).



Figura 3.6. ICP-MS alta resolución de sector magnético Element 2.

Las características del equipo son las que se muestran a continuación:

- Gas: Argón.
- Flujo: 50 μ L/min.
- Cámara de doble paso refrigerada.
- Nebulizador de cuarzo.
- Analizador de masas de sector magnético.

Preparación de las muestras:

La preparación de las muestras del museo de La Carolina (Jaén) para la técnica de ICP-MS requiere de una etapa inicial de lavado para la limpieza completa de la superficie del metal.

Las muestras analizadas mediante esta técnica analítica son:

- M-1
- M-4
- M-6

Para ello, se realizan varios lavados con ayuda de un baño ultrasonidos:

- 1) En un vial para cada muestra se introduce una porción de muestra y se le añade agua destilada. Se meten en el baño durante 55 minutos.
- 2) Con ayuda de unas pinzas se van sacando cada una de las muestras y se lavan con agua destilada en un cristizador para limpiar la superficie.
- 3) Se repite el proceso con agua destilada durante 20 min a 24°C en baño ultrasonidos.
- 4) Se lavan cada una de ellas siguiendo el mismo procedimiento pero con una disolución de ácido nítrico (HNO_3) al 10 %. Se mira de vez en cuando que no se produzca la aparición de burbujas, ya que eso significará que empieza a reaccionar. Se dejan 20 min a 24°C.

La muestra del lingote (M-1) tras unos 2 minutos en baño ultrasonidos si muestra la aparición de burbujas (el plomo de la muestra a empezado a reaccionar con el ácido nítrico). Se saca la muestra y se vuelve a meter con agua destilada en otro vial durante 3 minutos.

En la figura 3.7 se muestra una imagen de las muestras lavadas llevadas a ICP-MS.



Figura 3.7. Imagen de las muestras analizadas mediante ICP-MS después de ser lavadas.

Una vez en el laboratorio de ICP-MS, el cual se encuentra en la Unidad de Espectrometría Plasma-Masas (UEPM) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI), se comienza a lavar el material a utilizar con ácido nítrico puro y con el programa de limpieza siguiente:

- 10 min a 600°C.
- 10 min a 450°C.
- 50 min para enfriar.

El instrumento de lavado se llama: TraceCLEAN system of labware for cleaning.

Para la digestión de las muestras se necesita el siguiente material:

- 1) Baño de arena con placa calefactora.
- 2) Probeta de 25 mL \pm 0,5.
- 3) 5 vasos de PFA.
- 4) 5 Vidrios de reloj de teflón.
- 5) Balanza analítica.
- 6) 5 matraces aforados de PFA de 100 mL.
- 7) Embudo de PFA.
- 8) Pipetas Pasteur.

Se marca cada uno de los vasos y se introduce la muestra pesada en la balanza, como se recoge en la Tabla 3.1.

VASO	MUESTRA	PESO APROXIMADO (g)	CONCENTRACIÓN
1	M-0004	0,2	2000 mg/L
2	M-0006	1,2	12000 mg/L
3	M-0001	0,8	8000 mg/L
4	BLANCO 1	-	
5	BLANCO 2	-	

Tabla 3.1. Pesos de cada muestra analizada.

En cada vaso se añaden 12 mL de agua miliQ, 3 mL de ácido nítrico destilado a partir de un ácido nítrico comercial del 65%.

Se introduce cada uno de los vasos en el baño de arena.

Una vez transcurridos 3 min aproximadamente, las muestras de los vasos 1 y 3. En el vaso 3 (M-1) quedan como unos residuos negros los cuales son retirados mediante decantación con ayuda de una centrífuga (dos veces durante 5 min a 5000 rpm).

Se numeran 5 matraces de PFA de 100 mL, y con ayuda de un embudo se trasvasan las disoluciones de los vasos y se enrasan con agua destilada. (Los matraces son numerados de la misma forma que los vasos).

Cálculo de las concentraciones de las muestras:

Las concentraciones de las muestras a analizar se muestran en la Tabla 3.2.

MUESTRA	PESO APROXIMADO (g)	CONCENTRACIÓN
M-0004	0,2	2000 mg/L
M-0006	1,2	12000 mg/L
M-0001	0,8	8000 mg/L

Tabla 3.2. Concentraciones de las muestras analizadas.

Para una medida correcta de las relaciones isotópicas del Plomo presentes en las muestras mediante ICP-MS, es necesaria la preparación de distintos patrones:

- 1) Patrón interno de Talio 203/205, que mantiene la relación isotópica estable.
- 2) Patrón externo 1: NIST 981, se trata de un patrón de Plomo comercial.
- 3) Patrón externo 2: San Joaquín, utilizado para corregir la matriz.

Los patrones externos se prepararon de la siguiente forma:

NIST 981:

A partir de una disolución de NIST 981 de 1556 µg/L se realizaron dos diluciones:

Dilución 1: 100 µL/50 mL, obteniendo una concentración de 3,11 µg/L.

Dilución 2: 70 µL/50 mL, obteniendo una concentración de 2,18 µg/L.

San Joaquín: se le realiza una dilución 1:100 a la disolución comercial

Montana: se realiza una dilución 1:20000 de la disolución comercial.

El patrón interno de Talio de 2,5 ppm se prepara a partir de uno de 1000 ppm en 10 mL de disolución y se adifica con ácido nítrico.

En ICP es necesaria la adificación con HNO₃ ya que minimiza la concentración de cloruros en las soluciones aspiradas evitando la utilización de HCl.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las muestras aportadas por el Museo se analizaron un total de cuatro muestras:

- M-0001
- M-0002
- M-0004
- M-0006

Con los datos que se presentan a continuación, se pueden clasificar las muestras en tres grupos según la información obtenida con las diferentes técnicas.

4.1 Muestra M-0001.

En la figura 4.1 se muestra una fotografía de la muestra M-0001 que nos ha enviado el museo para su análisis.



Figura 4.1. Fotografía de la muestra M-0001.

Como se puede observar se trata de un lingote con forma cóncavo-convexo, donde en uno de los extremos presenta una pequeña fractura. De esta región fracturada se ha extraído una pequeña cantidad de muestra para proceder al estudio del material.

A simple vista se pueden apreciar dos zonas diferenciadas en esta muestra: una zona externa de color marrón correspondiente a la tierra, y otra interna de color grisáceo correspondiente al metal.

Peso de la muestra: 1.814 gr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A esta muestra se le realizaron los siguientes análisis:

- Fluorescencia de RX
- Análisis EDX.
- Difracción de RX
- ICP-MASAS

4.1.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

En la tabla 4.1 se muestran los porcentajes obtenidos de los elementos que constituyen la muestra. A la vista de la tabla se puede ver que los elementos mayoritarios en la muestra M-0001 son el Plomo, Silicio, Aluminio, estando presentes otros elementos de forma minoritaria e incluso en cantidades muy pequeñas otros elementos como el Calcio o el Azufre.

M-0001	Pb	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Cu	Ti, Zn S, Cl,P
%	49,0	11,1	5,6	2,7	2,1	1,7	0,57	0,34	<0,3

Tabla 4.1. Datos obtenidos mediante XRF para la muestra M-0001.

La suma total de los porcentajes no es el 100 %, el resto hasta el 100 % corresponde con el oxígeno.

Esta técnica nos da información de elementos presentes en la muestra total. Para poder tener información más localizada de la distribución de los elementos en el material se utiliza la EDX.

4.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se comenzó observando la muestra mediante una lupa. Como se puede ver en la figura 4.2, se pueden distinguir tres zonas, una de color marrón que corresponde a la tierra (zona externa de la muestra), otra de color negra (zona intermedia) y otra de color gris metálica (zona interna).

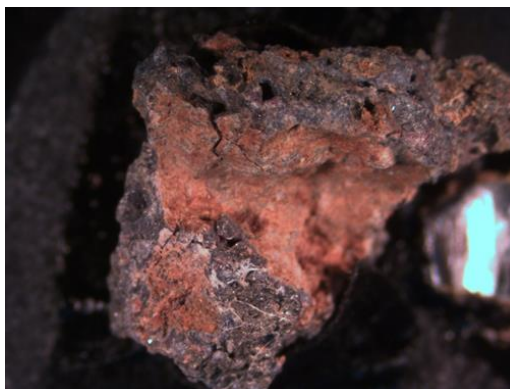


Figura 4.2. Imagen con lupa de una porción de la muestra M-0001.

Tras esta visualización, mediante SEM se obtiene una caracterización más detallada de la morfología y mediante EDX se realiza una determinación de la composición a nivel microscópico. Para ello, se realizaron análisis de dos de las diferentes zonas de la muestra (la intermedia y la interna) ya que la zona externa se trata de un polvo muy fino que es destruido por el haz de electrones.

En la figura 4.3 se muestra el análisis elemental mediante EDX con la imagen SEM de la zona intermedia del material.

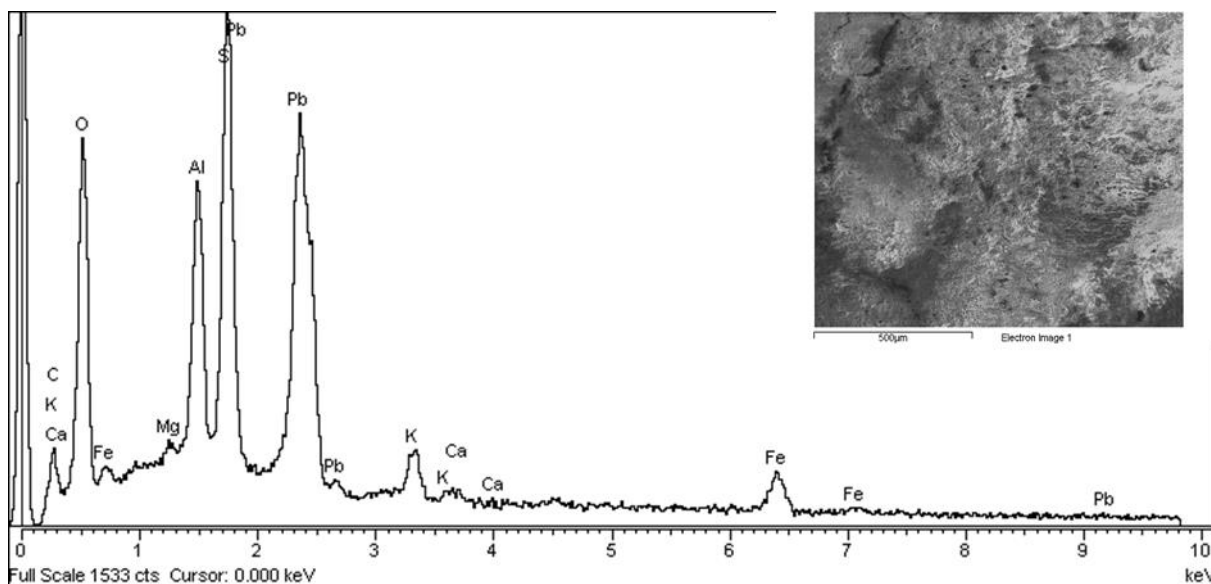


Figura 4.3. Espectro de EDX con imagen SEM de una zona intermedia de la muestra M-0001.

Los elementos y porcentajes cualitativos de estos se muestran en la tabla 4.2, en ella se puede ver que los elementos mayoritarios en esta zona son el carbono (se ha

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

empleado en la preparación de la muestra), oxígeno y silicio, encontrándose en una menor proporción el Plomo debido a que se trata de la zona externa de la muestra.

ELEMENTO	O	C	Si	Al	Pb	Fe	K	Mg	Ca	Total
PORCENTAJE ATÓMICO	56.48	23.89	8.75	5.15	2.73	1.34	1.03	0.45	0.18	100.00

Tabla 4.2. Porcentajes de los elementos obtenidos para la zona intermedia de la muestra M-0001.

Se realizó también un análisis EDX (figura 4.4) de la zona interna de la muestra, en la que se apreciaba el color grisáceo característico del metal.

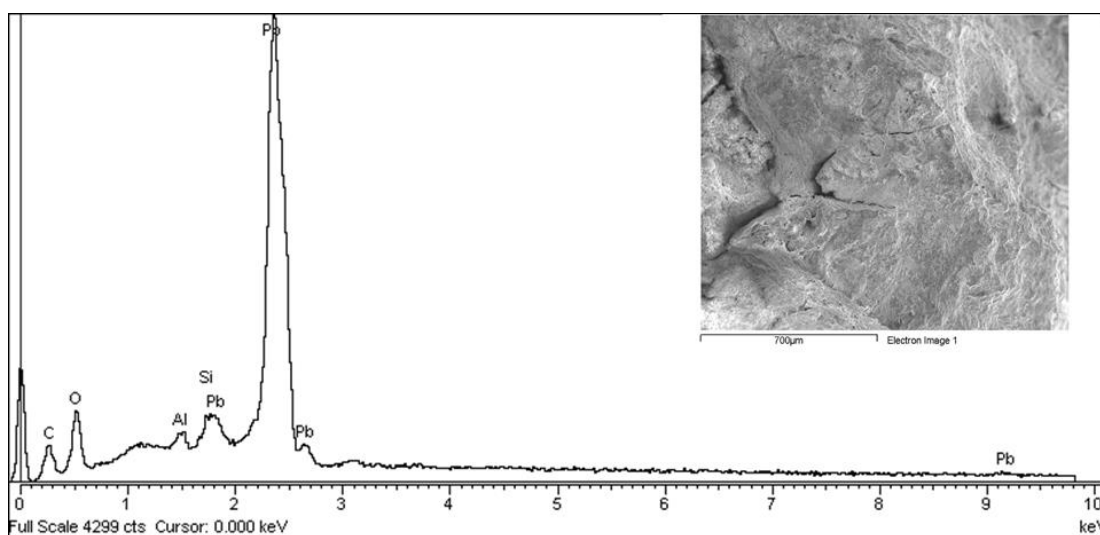


Figura 4.4. Espectro de EDX con imagen SEM de una zona interna de la muestra.

En esta zona, los elementos mayoritarios son el Carbono, Oxígeno y el Plomo, estando en menor proporción el Silicio y el Aluminio, como se puede ver en la tabla 4.3.

ELEMENTO	O	C	Pb	Si	Al	Total
PORCENTAJE ATÓMICO	45.84	39.00	11.83	1.95	1.37	100.00

Tabla 4.3. Porcentajes de los elementos obtenidos para la zona interna de la muestra M-0001.

4.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para identificar las fases cristalinas se utilizó la técnica de difracción de rayos X, de las que se analizaron una porción de cada zona de la muestra: zona externa, zona intermedia y zona interna.

A continuación se muestran los difractogramas obtenidos para cada una de las zonas analizadas.

En la zona externa de la muestra, se determinaron dos fases cristalinas.

Como se puede ver en la figura 4.5 los picos experimentales (color azul) coinciden perfectamente con los de referencia (rojo y verde), por lo que se puede afirmar que la zona externa está compuesta por:

- SiO_2 (cuarzo) (90%)
- PbCO_3 (10%)

El programa Match! nos da un porcentaje aproximado de cada uno de los compuestos, siendo el mayoritario en esta zona externa el SiO_2 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

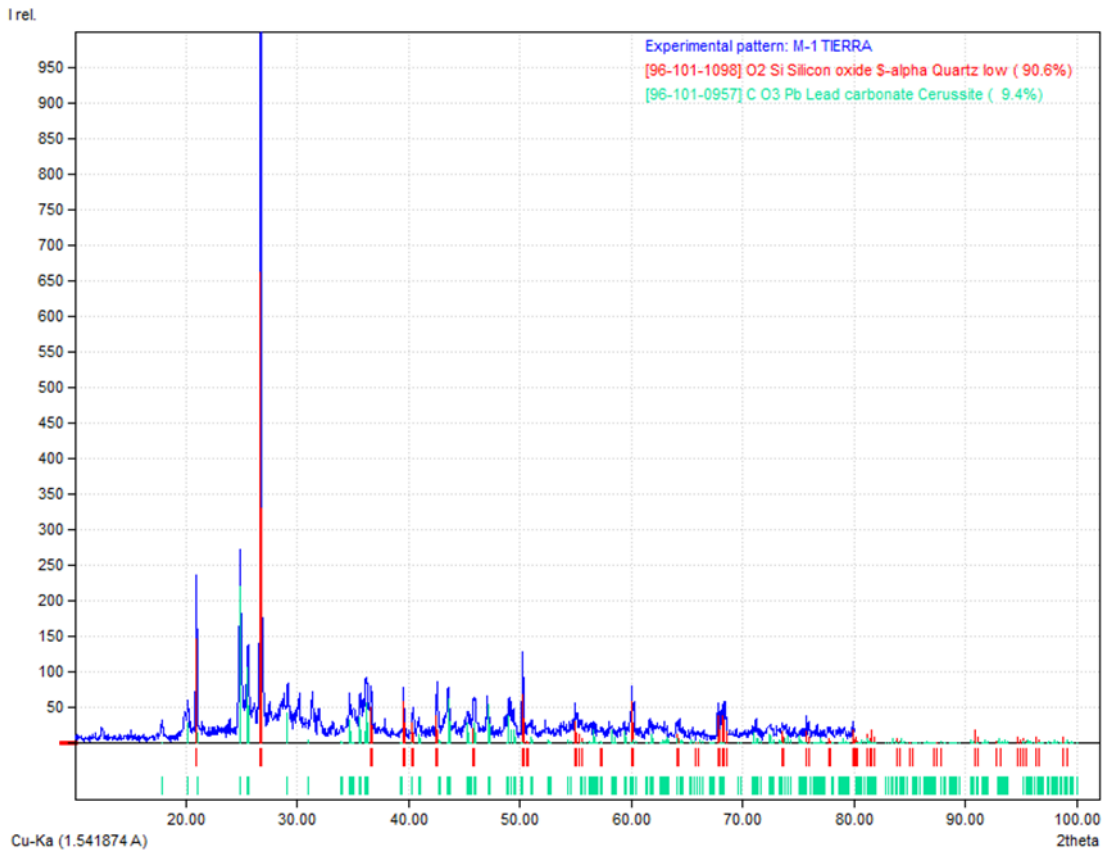


Figura 4.5. Difractograma obtenido para la zona externa de la muestra M-0001.

Para la zona intermedia de la muestra, se obtienen tres fases cristalinas.

El difractograma se puede ver en la figura 4.6, que como en el caso anterior, los picos experimentales coinciden con los de referencia. Esta zona está constituida por:

- PbCO_3 (46%)
- PbS (31%)
- PbO (23%)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

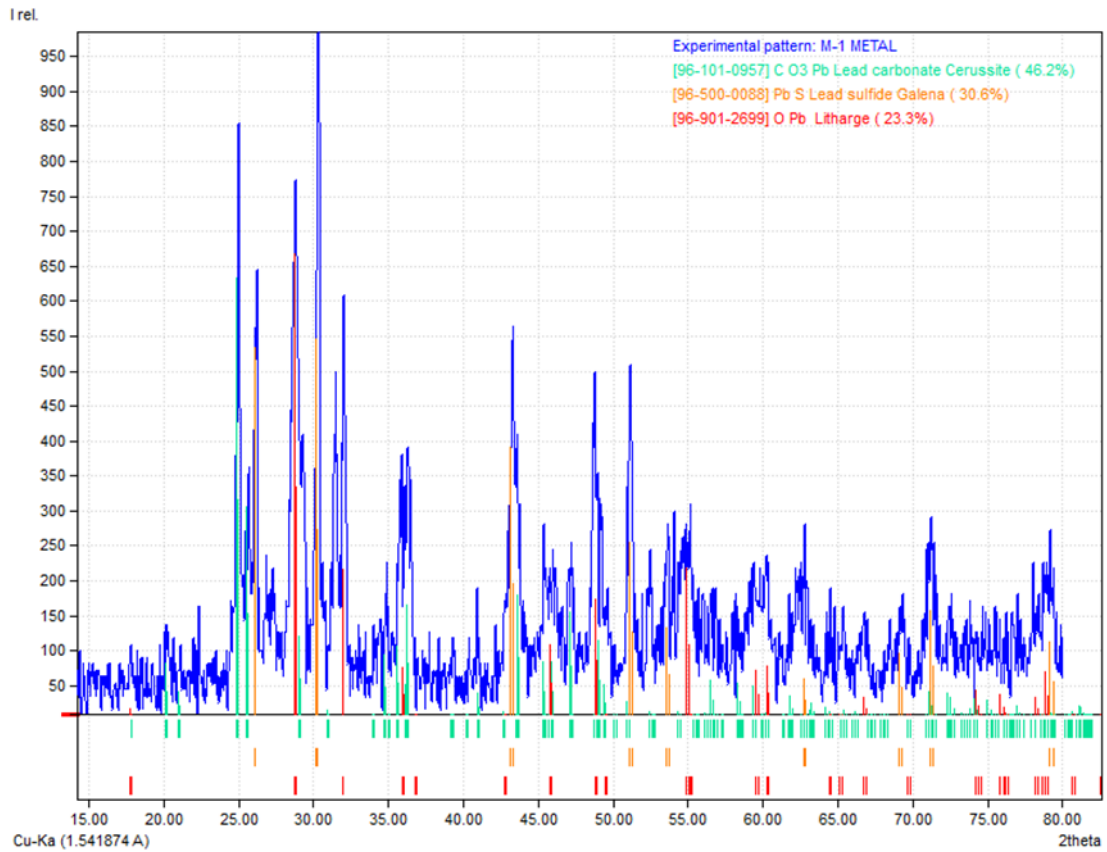


Figura 4.6. Difractograma obtenido para la zona intermedia de la muestra M-0001.

La zona interna de la muestra M-0001 se trata de una lámina metálica, está compuesta por dos fases cristalinas, como se puede ver en la figura 4.7.

Esta lámina está constituida por:

- Pb metálico (62%)
- PbS (galena) (38%)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

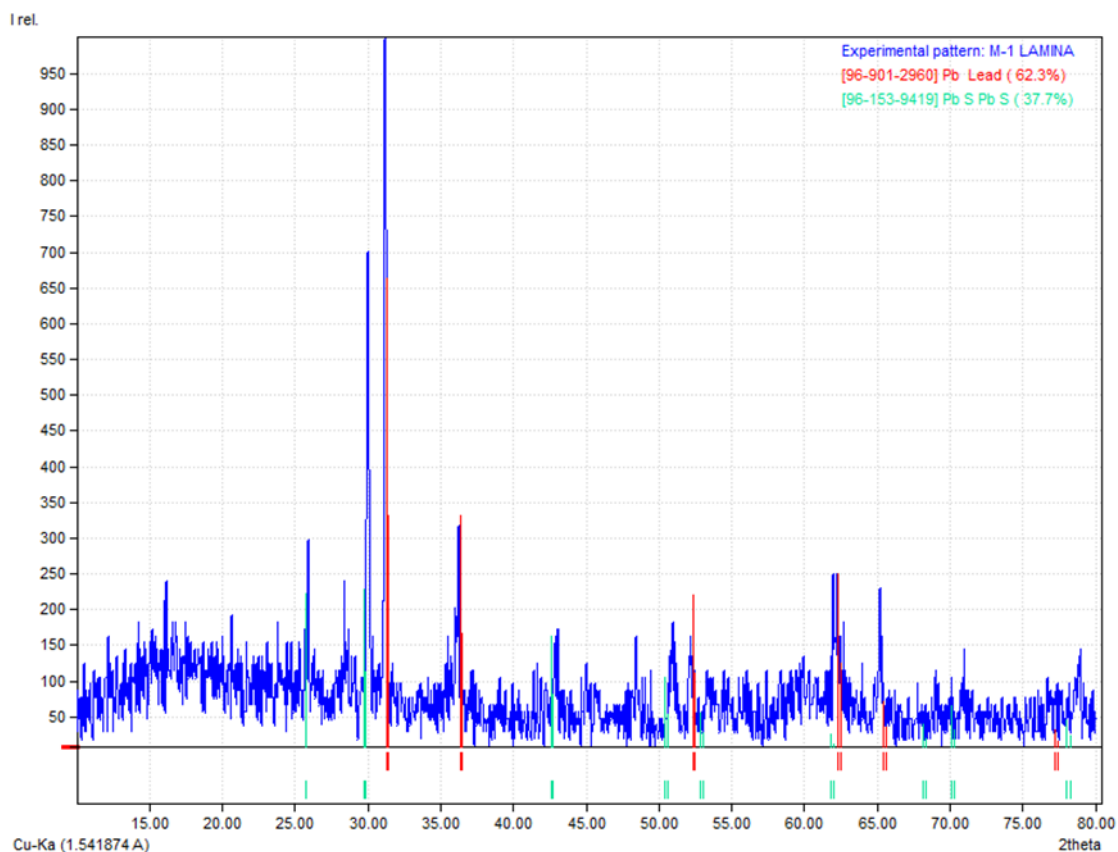


Figura 4.7. Difractograma obtenido para la zona interna de la muestra M-0001.

A continuación, se muestra un esquema (figura 4.8) de todas las zonas analizadas mediante DRX para esta muestra, indicando las fases cristalinas y el porcentaje aproximado.

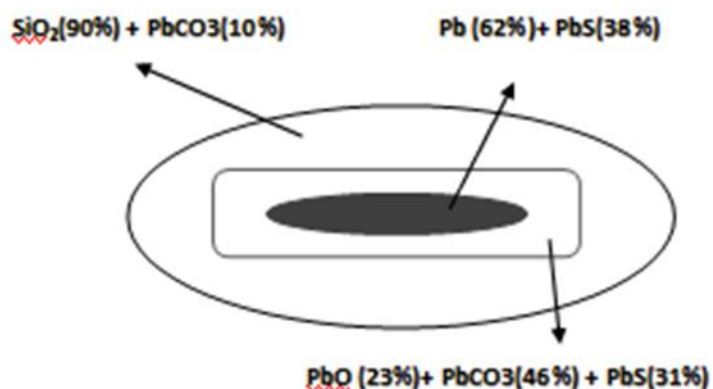


Figura 4.8. Esquema de la muestra M-0001 analizada mediante difracción de rayos X.

Es necesario aclarar, que mediante EDX y XRF no se determinó tanta cantidad de azufre como en difracción de rayos X, esto es debido a que en estas técnicas, los picos de Pb y S tienen energías muy parecidas, por lo que es mucho más difícil detectarlo. (27)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 4.4 se muestran las energías de estos elementos:

	Kα	Mα
Pb		2,342
S	2,309	

Tabla 4.4 Energías de rayos X de los elementos Pb y S.

4.1.4 ICP-MS

Para determinar la geolocalización de la muestra, se realizó un análisis de las relaciones isotópicas del Plomo mediante ICP-MS.

Los resultados obtenidos para esta muestra se muestran en la Tabla 4.5.

Relación isotópica	206/204	206/207	207/204	207/206	208/204	208/206
M-0001	18,179	1,1687	15,587	0,8568	38,248	2,1133

Tabla 4.5. Relaciones isotópicas del Plomo obtenidas para la muestra M-0001.

La discusión de estos resultados se realizará al final de este apartado 4 (pág. 62).

4.2 Muestra M-0002.

En la figura 4.9 se muestra una imagen de la muestra.



Figura 4.9. Fotografía de la muestra M-0002.

Fragmento de fundición de Plomo irregular y amorfo. En esta muestra se pueden distinguir dos zonas, una de color marrón que corresponde a la tierra (zona externa) y otra de color negro metálico con brillo (zona interna).

Peso de la muestra: 7 gr.

A esta muestra se le realizaron los siguientes análisis:

- Análisis EDX
- Difracción de RX

4.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Al igual que con la muestra anterior, se empieza observando la muestra mediante una lupa como se muestra en la figura 4.10.

En la imagen se pueden distinguir dos zonas, una de color marrón que corresponde a la tierra (zona externa) y otra de color negro metálico con brillo (zona interna).

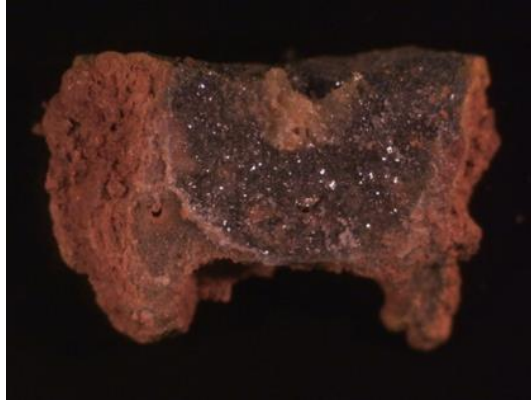


Figura 4.10. Imagen con Lupa de la muestra M-0002.

Mediante SEM, se obtiene la caracterización de la morfología de la muestra y mediante EDX se determinó la composición de las diferentes zonas de la muestra.

En la figura 4.11. se puede ver la imagen SEM de la muestra.

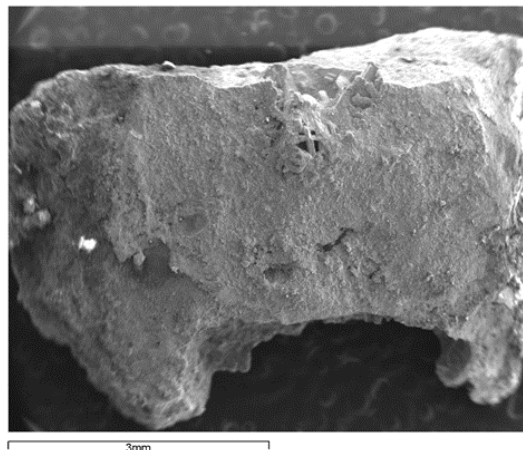


Figura 4.11. Imagen SEM de la muestra M-0002.

Además se realizó un mapeado (ver figura 4.12) de una región cuadrada de 6 milímetros donde se analiza la parte central y externa del material, comprobando que los elementos mayoritarios en ella son: Plomo, Silicio, Oxígeno y Aluminio

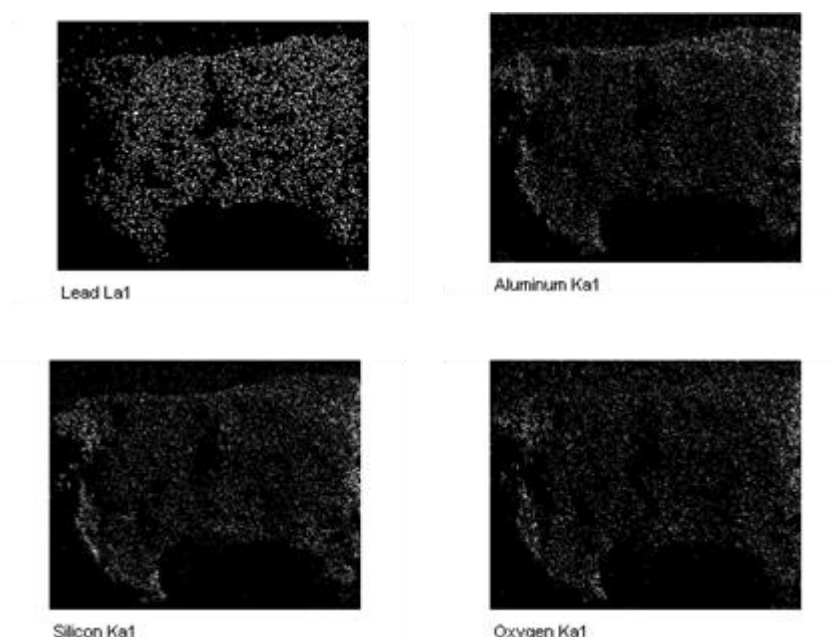


Figura 4.12. Imágenes EDX de la muestra M-0002.

Como se puede observar, el Plomo es muy abundante en la parte central del material, mientras que los otros elementos (Si, O y Al) son más abundantes en la zona externa del material.

Por otra parte, se realizó un mapeado central del material, en el que se determina que los elementos más abundantes en esta región son el Plomo y el Oxígeno entre otros. En la figura 4.13 se puede ver la imagen SEM de esta región, en la que se puede observar el tamaño aproximado de 20 micras que tienen las partículas que componen el material y éstas se encuentran sintetizadas.

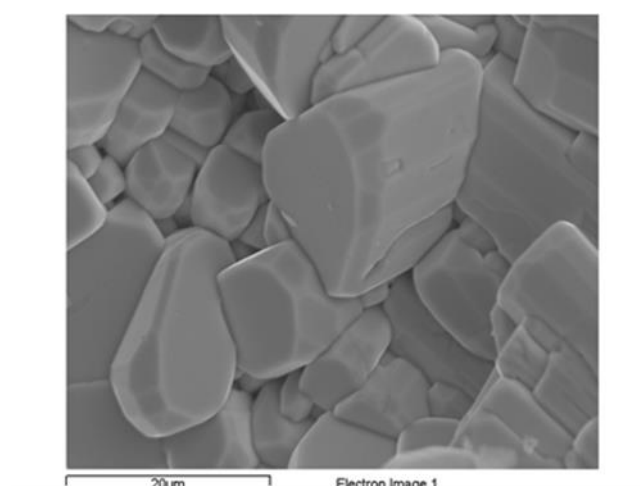


Figura 4.13. Imagen EDX de una zona interna de la muestra M-0002.

Finalmente, se estudió la zona externa del material.

Como se puede observar en la figura 4.14. en la zona inferior de la izquierda las partículas de la zona exterior tienen un menor tamaño que las partículas de la parte central.

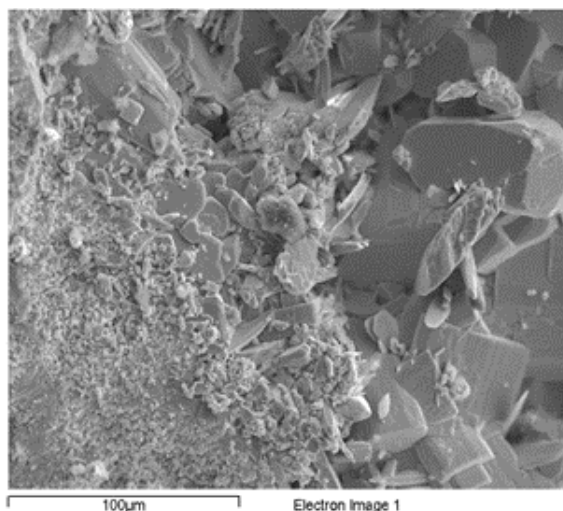


Figura 4.14. Imagen SEM de la zona externa de la muestra M-0002.

También se determinó que los elementos más abundantes en esta región externa son: Plomo, Silicio, Oxígeno y Aluminio entre otros elementos minoritarios.

4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Esta técnica se utilizó de nuevo para la determinación de fases cristalinas.

De esta muestra se mandaron a analizar dos zonas de la muestra: zona externa e interna.

Para la zona externa de la muestra, se determinaron, como se ve en la figura 4.15, dos fases. Los picos experimentales coinciden perfectamente con los de referencia, así, se puede afirmar que la zona externa está compuesta por:

- Carbonato de Plomo (12%).
- Cuarzo (SiO_2) (88%).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

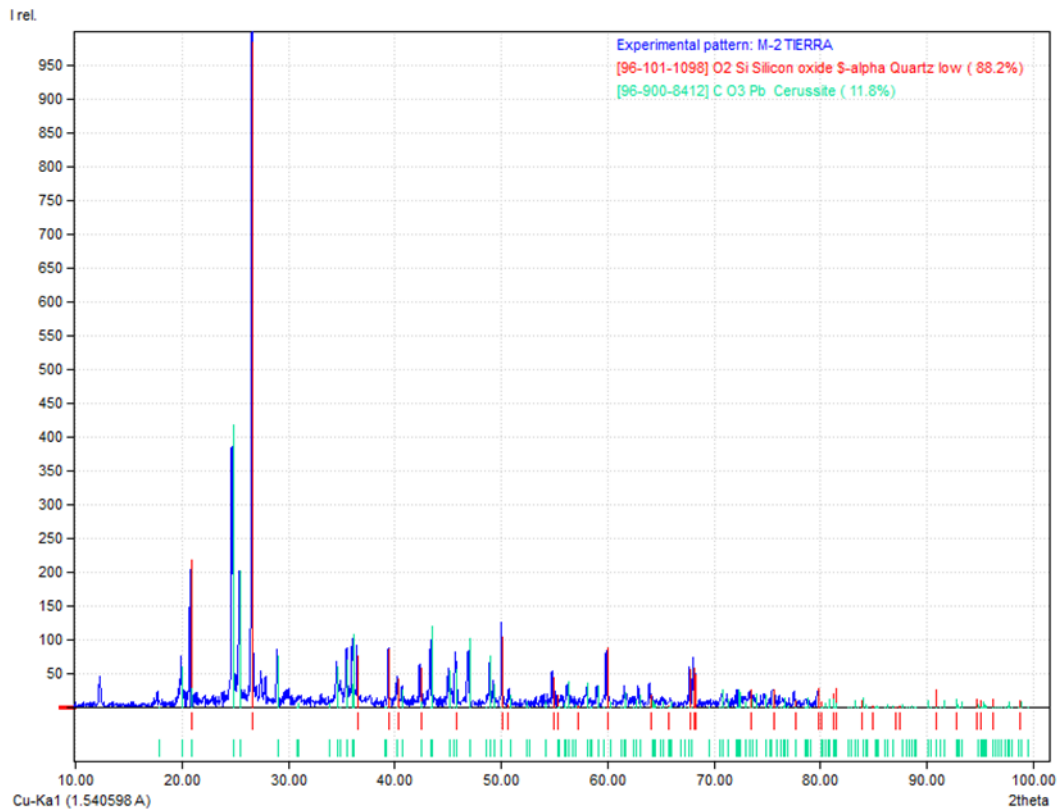


Figura 4.15. Difractograma obtenido para la zona externa de la muestra M-0002.

En la figura 4.16, se ve el difractograma obtenido para la zona interna. En él se puede ver que las fases que constituyen esta zona con sus porcentajes son:

- Galena (sulfuro de Plomo: PbS) (64%).
- Carbonato de Plomo (PbCO₃) (36%).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

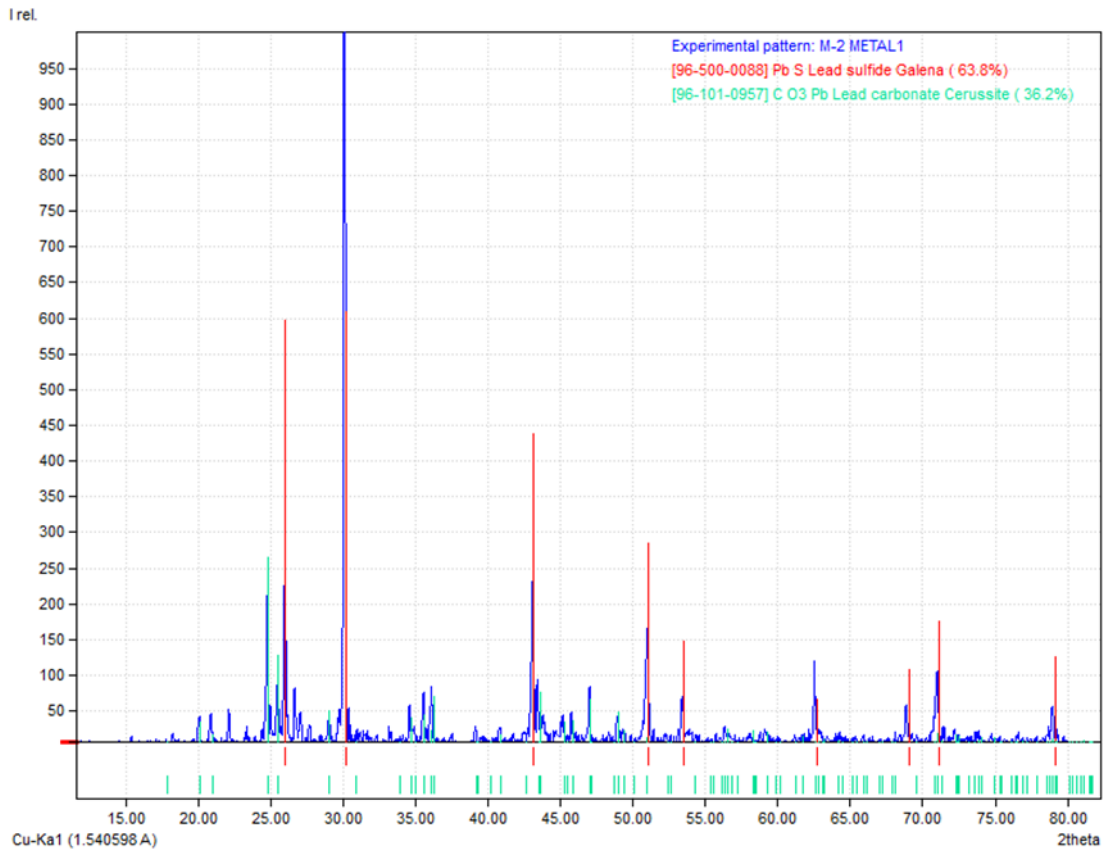


Figura 4.16. Difractograma obtenido para la zona interna de la muestra M-0002.

En la figura 4.17 se muestra un esquema de la muestra M-0002, con sus distintas zonas y composición de las mismas.

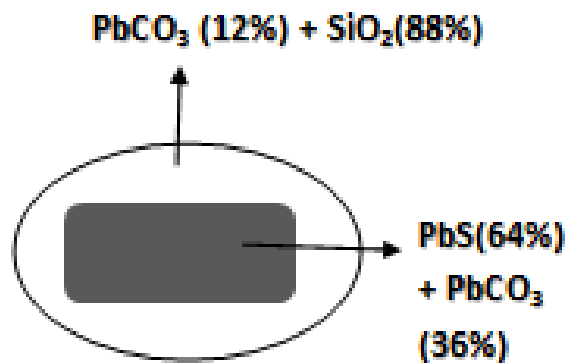


Figura 4.17. Esquema de la muestra M-0002 analizada mediante difracción de RX.

4.3 Muestras M-0004 y M-0006.

En este grupo de muestras, agrupadas así por su similitud, nos encontramos con las muestras referenciadas M-0004 y M-0006. En las figuras 4.18 se muestra la imagen de la muestra M-0006

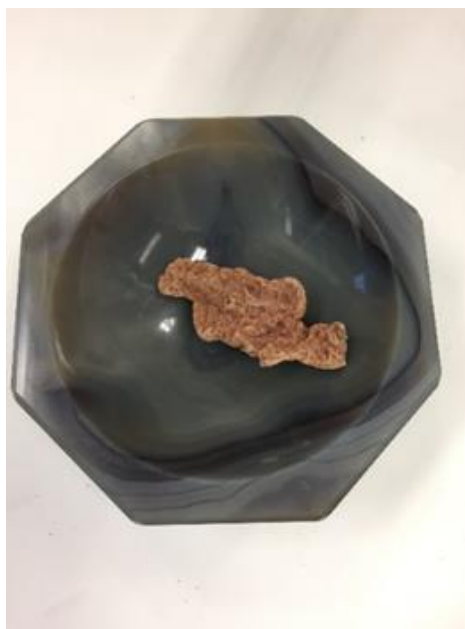


Figura 4.18. Imagen de la muestra M-0006.

Cabe señalar, antes de mostrar los resultados de los análisis, que, aunque se trata de muestras que composicionalmente son iguales, existen diferencias físicas entre ellas.

M-0004: Fragmento de fundición de Plomo.

Esta muestra es un fragmento de fundición irregular y amorfo, presenta menor porosidad y brillo. A simple vista solo se aprecia el color marrón característico de la tierra. Está constituida en su interior por un sólido negro correspondiente al metal y una lámina delgada más interna de color gris metálico con brillo. Peso de la muestra: 22 gr.

M-0006: Fragmento de fundición de Plomo.

Esta muestra tiene una forma plana, con más rugosidades por una cara que por la otra. Presenta un color marrón (tierra superficial) en el exterior y a medida que se profundiza en ella se ve un sólido de color negro (metal); en su interior se encuentra una lámina metálica gris con brillo, en esta lámina también se aprecia las rugosidades en una de las caras mientras que en la otra no. Peso de la muestra: 48 gr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A estas muestras se le realizaron los siguientes análisis:

- Fluorescencia de RX.
- Análisis EDX
- Difracción de RX.
- ICP-Masas.

4.3.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Los análisis realizados mediante fluorescencia de rayos X determinaron que dichas muestras presentan los elementos que se muestran en la Tabla 4.6. Los elementos mayoritarios son: Plomo, Silicio y Aluminio.

%	Pb	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Cu	Ti
M-4	63,0	7,5	4,7	1,7	1,9	0,43	0,43	0,11	0,24
M-6	52,9	11,0	6,5	1,2	2,0	0,48	0,60	0,071	0,23

Tabla 4.6. Porcentajes atómicos de los elementos de las muestras M-0004 y M-0006.

Para profundizar un poco más y conocer la composición de diversas zonas del material, se utilizó la técnica de EDX.

4.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Se observaron las muestras mediante una lupa. Las imágenes se muestran en las figuras 4.19 y 4.20. En ellas se pueden apreciar tres zonas: una zona externa de color marrón que corresponde a la tierra, una zona de color rojizo, posiblemente correspondiente a la oxidación del metal, y una tercera zona de color grisácea con brillo, que correspondería al metal.

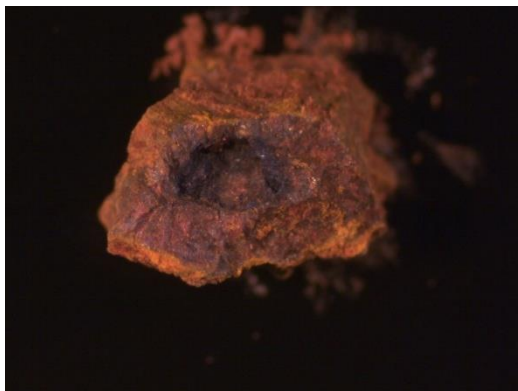


Figura 4.19. Imagen con lupa de la muestra M-0004.

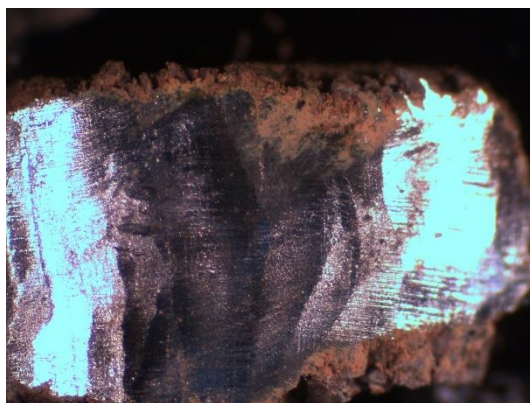


Figura 4.20. Imagen con lupa de la muestra M-0006 después de ser cortada.

En esta imagen de la muestra M-0006, se ve que en el interior de la muestra nos encontramos con una lámina metálica, dúctil y con brillo, características que nos indican que se trata de un metal puro.

A dichas muestras también se le realizan análisis EDX y mapeados de zona interior, zona intermedia y externa.

Los mapeados realizados a las muestras (se pueden ver algunas imágenes EDX a modo de ejemplo de la muestra M-0004) demuestran que contienen los siguientes elementos mayoritarios: Plomo, Silicio, Oxígeno y Aluminio.

En las figuras 4.21, 4.22 y 4.23 se muestran análisis elementales de cada una de las zonas: externa, intermedia e interna. Para resumir estos datos y sabiendo que las muestras tienen la misma composición, se presenta cada zona de una muestra.

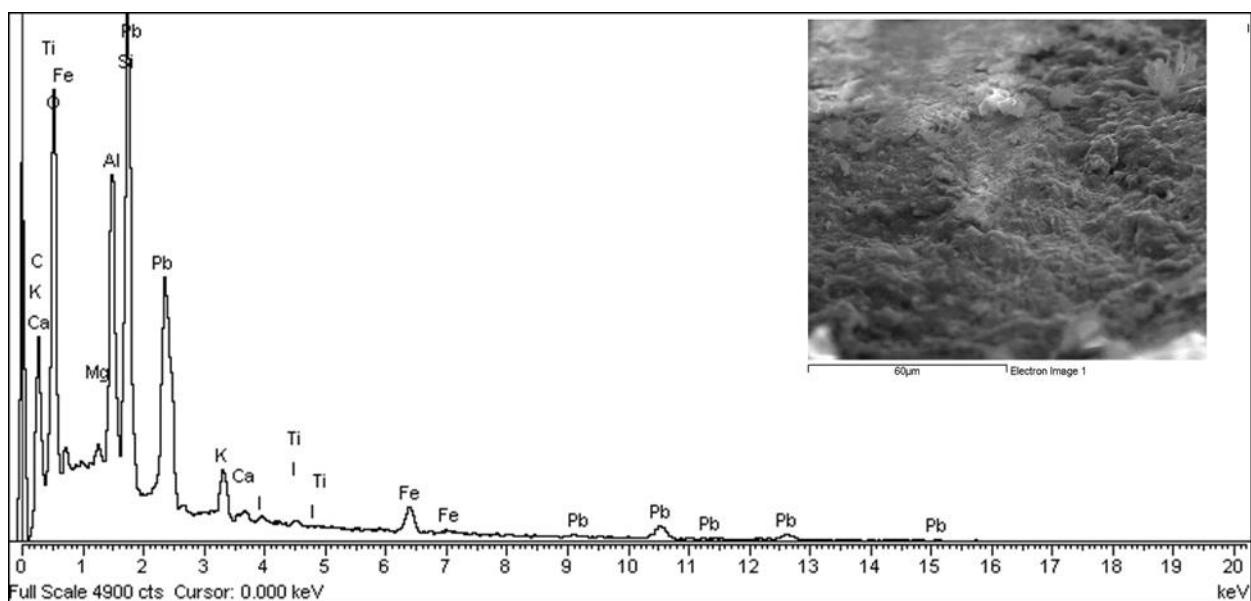


Figura 4.21. Análisis elemental mediante EDX con imagen SEM de la zona externa de la muestra M-0004.

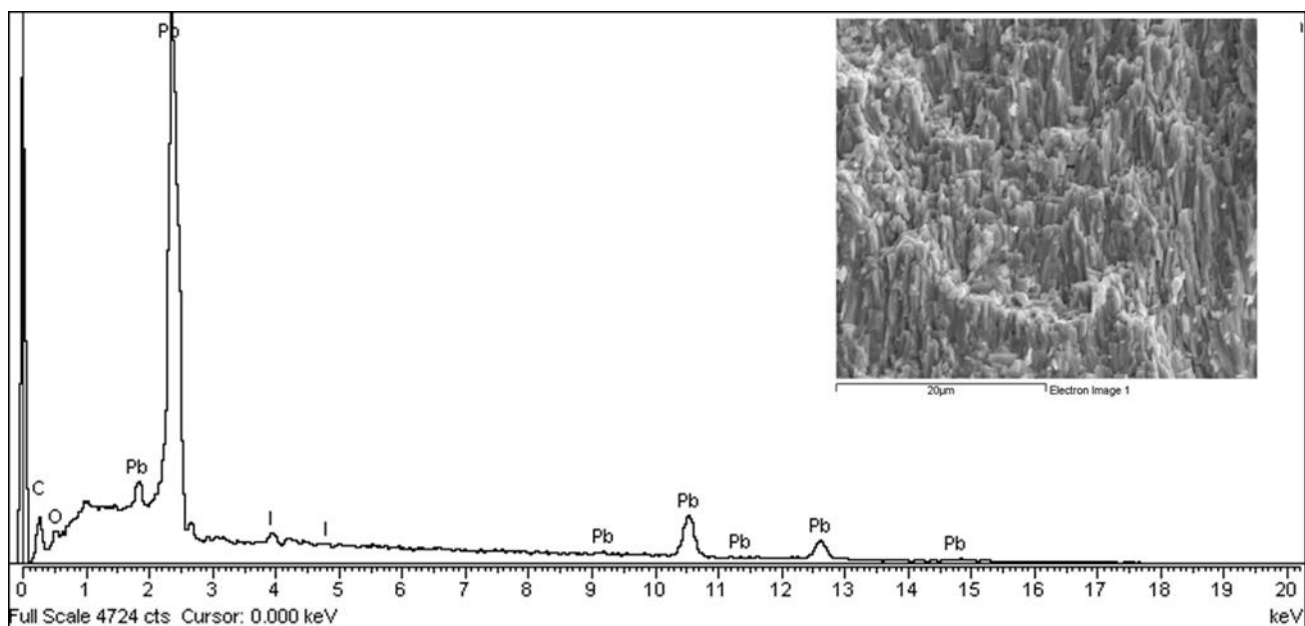


Figura 4.22. Análisis elemental mediante EDX con imagen SEM de la zona interna de la muestra M-0004.

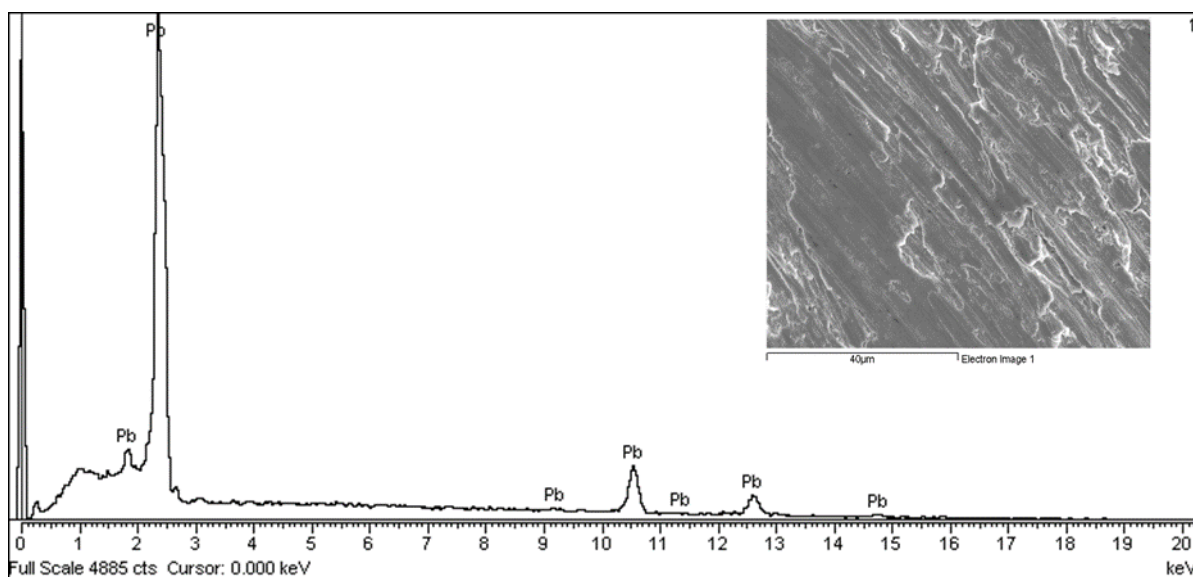


Figura 4.23. Análisis EDX con imagen SEM de la zona interna de la muestra M-0004.

Tras los análisis de cada una de estas zonas, tendríamos: una parte externa compuesta mayoritariamente por Oxígeno y Silicio; una zona intermedia en la que los elementos mayoritarios son Oxígeno y Plomo; y una zona interna en la que nos encontramos con Plomo metálico.

4.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizan estudios mediante difracción de RX en polvo en las diferentes regiones de las muestras.

Se presentan a continuación difractogramas de cada una de estas zonas.

A la vista del difractograma de la zona externa, como se puede ver en la figura 4.24, se ve que los picos experimentales coinciden con los de referencia. Así para esta zona de la muestra se determina que está formada por:

- SiO_2 (Cuarzo) casi en su totalidad: 96 %.
- PbCO_3 (Carbonato de Plomo) con un porcentaje de un 4 %.

Estos porcentajes son aproximados para esta zona de la muestra M-0004.

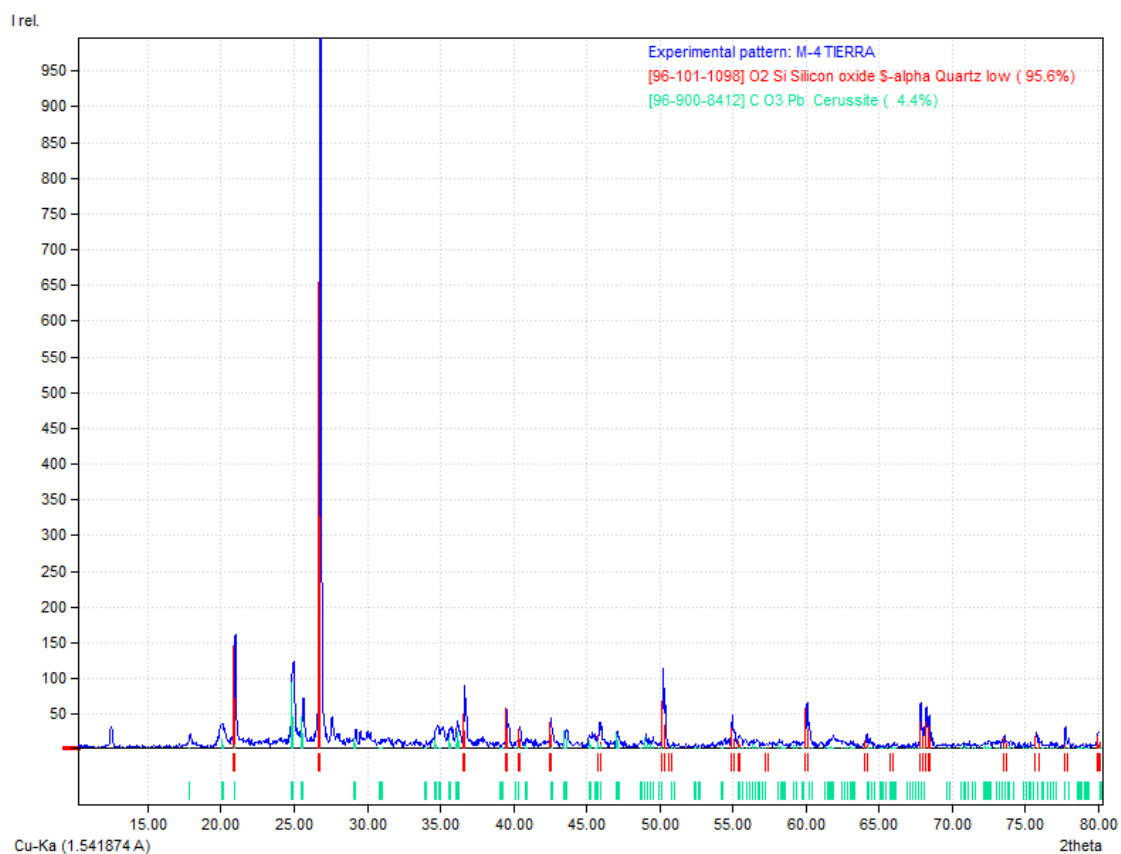


Figura 4.24. Difractograma obtenido para la zona externa de la muestra M-0004. Mediante FRX y EDX, se determinaba la presencia de Aluminio en la muestra, se cree que este puede estar dentro de la estructura del SiO_2 , ya que mediante difracción de rayos X no se encuentra fase cristalina que contenga Aluminio.

En la zona intermedia de la muestra, nos encontramos que está compuesta por:

- PbCO_3 (51%)
- PbO (49%)

debido a que en el difractograma de esta zona (ver figura 4.25.) los picos experimentales coinciden con los de referencia. Estos porcentajes de nuevo son aproximados para esta zona de la muestra M-0006. En esta zona el compuesto mayoritario es el carbonato de Plomo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

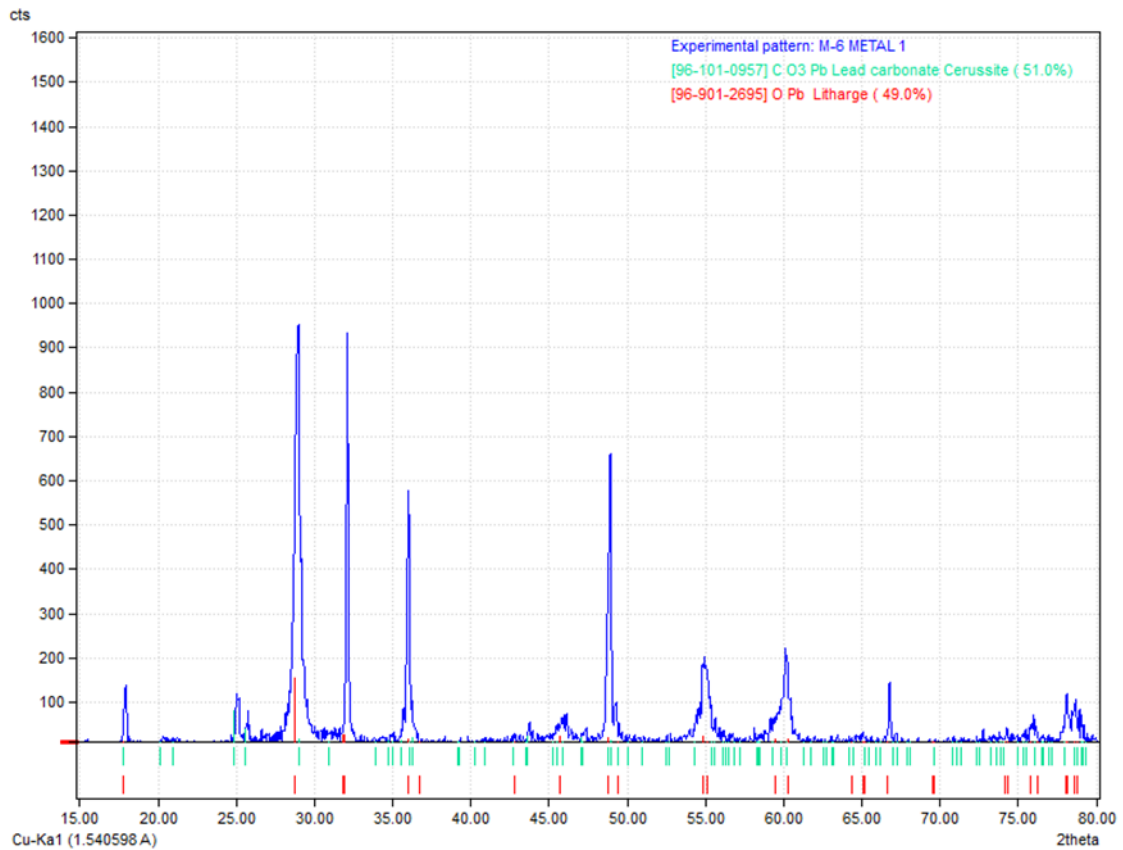


Figura 4.25. Difractograma obtenido para la zona intermedia de la muestra M-0006.

Finalmente, en la zona interna de las muestras, nos encontramos con la siguiente composición:

- Pb metálico (77%)
- PbO (23%).

Estos porcentajes son aproximados para la muestra M-0006, que es de la que se muestra el difractograma que se puede ver en la figura 4.26.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

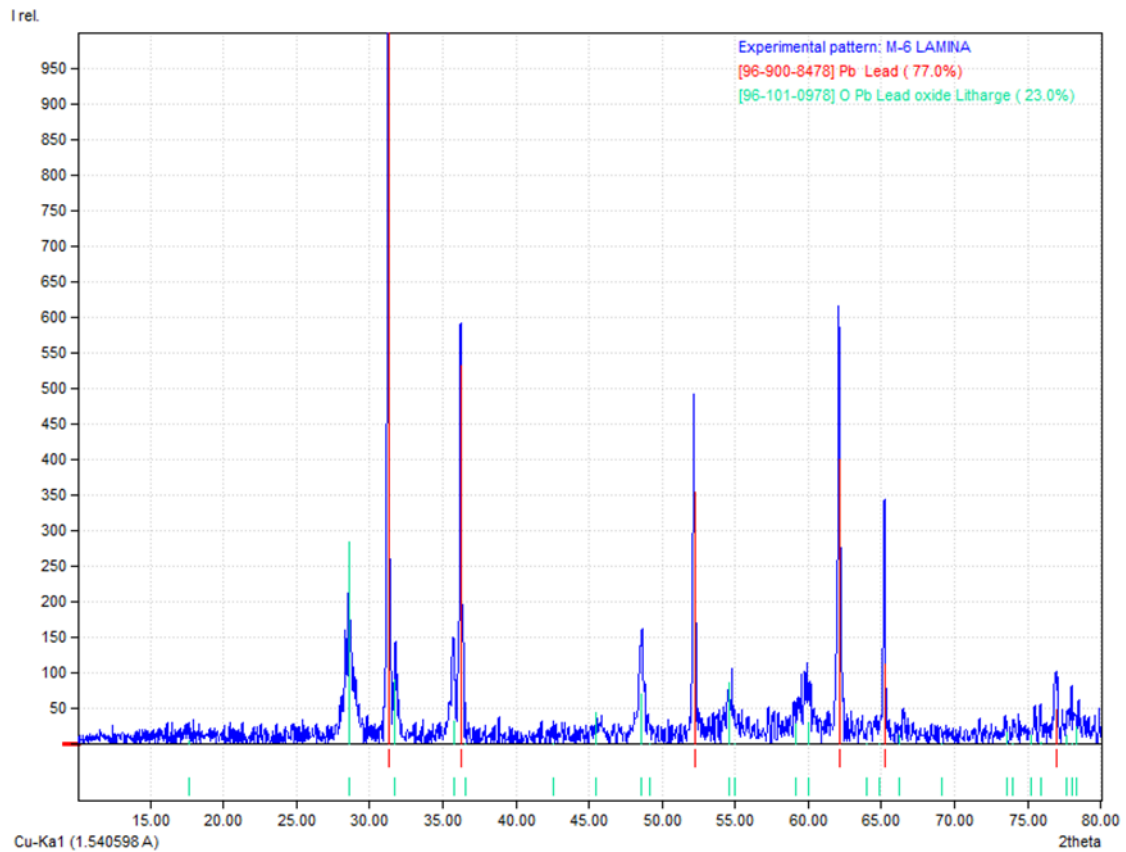


Figura 4.26. difractograma obtenido para la zona interna de la muestra M-0006.

En la figura 4.27. se muestra un esquema de cómo son las muestras M-0004 y M-0006 divididas en sus tres zonas.

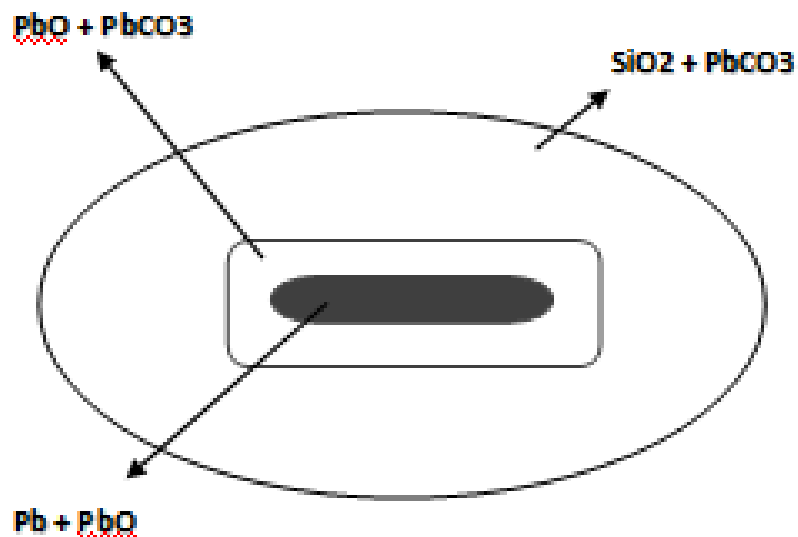


Figura 4.27. Esquema de las zonas con las fases cristalinas determinadas en las muestras M-0004 y M-0006.

4.3.4 ICP-MS.

A estas muestras también se les realizó un análisis de las relaciones isotópicas del Plomo mediante ICP-MS.

Los resultados obtenidos para dichas muestras se muestran en la Tabla 4.7.

	ICP-MS					
Relación isotópica	206/204	206/207	207/204	207/206	208/204	208/206
M-0006	18,318	1,1753	15,614	0,8527	38,351	2,1015
M-0004	18,270	1,1734	15,607	0,8544	38,247	2,0994

Tabla 4.7. Relaciones isotópicas del Plomo obtenidas para las muestras M-0004 y M-0006.

La discusión de estos resultados se realiza al final de este apartado 4 (pág 62).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A modo de resumen, se presentan unas Tablas con los datos obtenidos para las diferentes muestras con las diferentes técnicas:

FLUORESCENCIA DE RAYOS X:

Como se puede ver en la Tabla 4.8, todas las muestras analizadas por fluorescencia de rayos X tienen la misma composición química donde el Pb y el Si son los elementos mayoritarios.

%	Pb	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Cu	Ti
M-0001	49,0	11,1	5,6	2,7	2,1	1,7	0,57	0,34	0,29
M-0004	63,0	7,5	4,7	1,7	1,9	0,43	0,43	0,11	0,24
M-0006	57,0	10,1	5,6	1,2	2,0	0,37	0,48	0,086	0,24

Tabla 4.8. Datos de las muestras analizadas mediante fluorescencia de rayos X.

SEM-EDX:

En la Tabla 4.9, se puede ver que no hay variación de la composición en las muestras, como ya se había determinado mediante fluorescencia, todas las muestras contienen Plomo y Silicio como elementos mayoritarios.

MUESTRAS	SEM (EDX)	
M-0001	ZONA EXTERNA	O y Si, encontrándose en menor proporción el Pb.
	ZONA INTERNA	O y Pb, y en menor proporción el Si
M-0002	ZONA EXTERNA	Pb, Si, O y Al
	ZONA INTERNA	Pb y O
M-0004 y M-0006	ZONA EXTERNA	O, Si y Pb
	ZONA INTERMEDIA	O y Pb
	ZONA INTERNA	Pb

Tabla 4.9. Elementos más relevantes detectados mediante EDX

DIFRACCIÓN DE RAYOS X:

Como se puede ver en la Tabla 4.10, todas las muestras analizadas presentan SiO_2 y PbCO_3 en su parte más externa, donde el SiO_2 proviene de la tierra con la que estuvo en contacto el material. En la parte interna, las muestras M-0001, M-0004 y M-0006 contienen mayoritariamente Pb metálico, mientras que la muestra M-0002 contiene principalmente Galena (PbS). Por lo tanto, esta última muestra posiblemente se trate de un material de partida que se empleaba para la obtención del Pb metálico.

MUESTRAS	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	
M-0001	ZONA EXTERNA	SiO ₂ (90%)+PbCO ₃ (10%)
	ZONA INTERMEDIA	PbCO ₃ (46%)+PbS(31%)+PbO(23%)
	ZONA INTERNA	Pb(62%)+PbS(38%)
M-0002	ZONA EXTERNA	PbCO ₃ (88%)+SiO ₂ (12%)
	ZONA INTERNA	PbS(64%)+PbCO ₃ (36%)
M-0004 y M-0006	ZONA EXTERNA	SiO ₂ +PbCO ₃
	ZONA INTERMEDIA	PbCO ₃ +PbO
	ZONA INTERNA	Pb+PbO

Tabla 4.10. Resultados obtenidos para las diferentes muestras analizadas mediante Difracción de Rayos X.

Esta técnica de difracción de rayos X nos ha permitido identificar la presencia de S en los materiales, elemento no identificado mediante las otras técnicas utilizadas.

ICP-MS:

En la Tabla 4.11, se muestran las relaciones isotópicas obtenidas para las tres muestras analizadas mediante esta técnica.

Relación isotópica	ICP-MS					
	206/204	206/207	207/204	207/206	208/204	208/206
M-0001	18,179	1,1687	15,587	0,8568	38,248	2,1133
M-0004	18,270	1,1734	15,607	0,8544	38,247	2,0994
M-0006	18,318	1,1753	15,614	0,8527	38,351	2,1015
NIST 981 (REF.)	16,933	1,0929	15,493	0,9151	36,723	2,1690
S.JOAQUIN(REF.)	16,937	1,0933	15,492	0,9146	36,722	2,1681

Tabla 4.11. Datos de las relaciones isotópicas del Plomo presentes en las muestras analizadas.

Para obtener los datos de relaciones isotópicas mostradas en la tabla 4.11, se realizó una corrección del drift (esto es, fluctuaciones a lo largo del tiempo de análisis) con dos patrones externos: un patrón de Plomo con referencia NIST 981 y un patrón de suelo con contenido en Plomo con referencia San Joaquín.

Los datos fueron corregidos con un patrón interno de Talio 203/205 que mantiene su relación isotópica estable a lo largo del tiempo en la naturaleza.

Se ha analizado el patrón interno NIST 981 obteniendo una desviación estándar aproximada a 0,04 % con respecto al valor de referencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con estos datos de relaciones isotópicas, podemos determinar aproximadamente a que área minera pertenecen estas muestras analizadas, ya que se dispone de campos isotópicos del plomo, esto es, diagramas en los que se representan los valores de las ratios isotópicas del elemento presente en los minerales de una región determinada. Con este diagrama, se puede comparar los datos obtenidos y localizar las muestras de productos arqueológicos que contienen el elemento para el que el diagrama está hecho.

Este resultado no es 100% seguro, ya que se ha hecho un estudio preliminar por lo que habría que realizar más estudios.

Cada muestra de mineral procedente de un área minera determinada se caracteriza isotópicamente, en función del momento en que ese depósito se formó. Esto permite diferenciar los que se constituyeron en épocas distintas. (28), (29).

Comparando nuestros datos de relaciones isotópicas con el diagrama de las zonas mineras hispánicas referenciadas (ver Figura 4.28) podemos aproximar que nuestras muestras **pueden proceder del área minera Sierra Morena**. Por lo tanto, la mena de Pb empleada para la obtención de los materiales analizados procede de las minas próximas a la zona donde estas fueron localizadas.

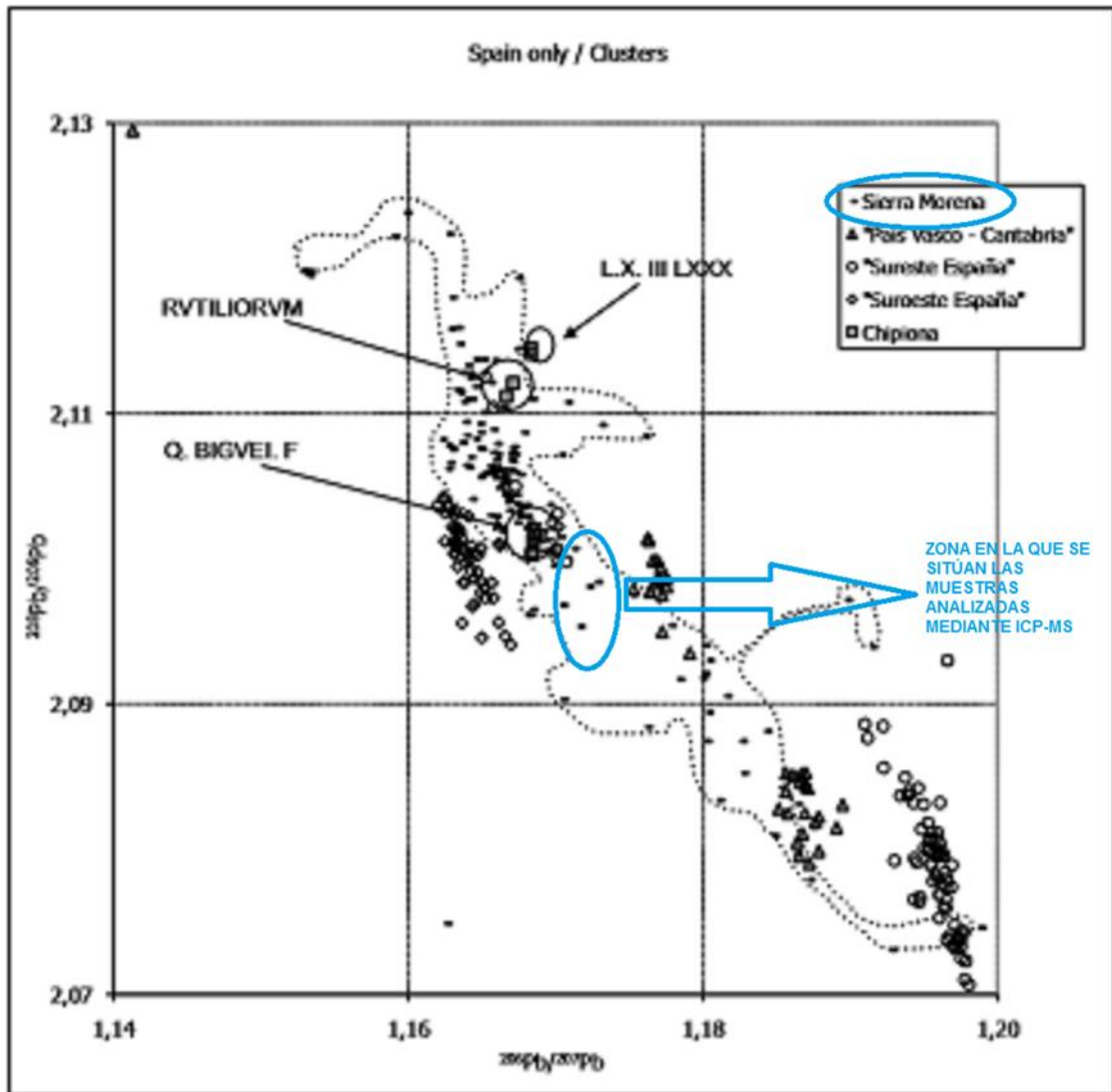


Figura 4.28. Diagrama de las ratios isotópicas del Plomo $^{208}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{206}/^{207}\text{Pb}$ de los lingotes de plomo y de las zonas mineras hispánicas referenciadas. (28).

5. CONCLUSIONES- CONCLUSIÓNS-CONCLUSIONS.

5.1. CONCLUSIONES.

En relación a los resultados obtenidos, en este apartado se resumen las conclusiones más destacadas del trabajo que se ha realizado:

- 1) Se estudió la composición de los elementos químicos presentes en las muestras analizadas mediante fluorescencia de rayos X (XRF), determinando que los elementos mayoritarios en ellas son: el Plomo, el Oxígeno y el Silicio.
- 2) Se realizaron análisis EDX de las distintas regiones (zona externa, intermedia e interna) para detallar más sobre los elementos químicos que componen las muestras en función de sus zonas.

Así se determinó que los elementos mayoritarios en cada región son:

- Zona externa: Silicio y Oxígeno.
- Zona intermedia: Oxígeno y Plomo.
- Zona interna: Plomo.

- 3) Para la identificación de fases cristalinas se usó la técnica de rayos X, determinando que las muestras analizadas presentaban distintas fases según nos encontrásemos en una zona u otra, estando formada la zona interna principalmente por Plomo metálico, rodeada de Óxido de Plomo, y éste a su vez por Óxido de Silicio, principal compuesto de la tierra con la que estaban en contacto las muestras.

Mediante esta técnica se pudo determinar la presencia de Azufre, en forma de Galena, en la muestra M-0002, no determinado mediante las otras técnicas.

- 4) Utilizando la técnica de ICP-MS, se pudo estudiar la geolocalización de las muestras analizadas, pudiendo pertenecer éstas al área minera Sierra Morena.

5.2. CONCLUSIÓNS.

En relación aos resultados obtidos, neste apartado resúmense as conclusións máis destacadas do traballo que se realizou :

- 1) Estudouse a composición dos elementos químicos presentes nas mostras analizadas mediante fluorescencia de raios X (XRF), determinando que os elementos maioritarios nelas son: Chumbo, Osíxeno e Silicio.
- 2) Realizáronse análises EDX das distintas rexións (zona externa, intermedia e interna) para detallar máis sobre os elementos químicos que compoñen as mostras en función das súas zonas.

Así, determinouse que os elementos maioritarios en cada rexión son:

- Zona externa: Silicio e Osíxeno.
- Zona intermedia: Osíxeno e Chumbo.
- Zona interna: Chumbo.

- 3) Para a identificación de fases cristalinas usouse a técnica de raios X, determinando que as mostras analizadas presentaban distintas fases segundo nos encontrásemos nunha zona ou outra, estando formada a zona interna principalmente por Chumbo metálico, rodeada de Óxido de Chumbo, e este á súa vez por Óxido de Silicio, principal composto da terra coa que estaban en contacto as mostras.

Mediante esta técnica púidose determinar a presenza de Xofre, en forma de Galena, na mostra M-0002, non determinado mediante as outras técnicas.

- 4) Utilizando a técnica de ICP-MS, púidose estudar a xeolocalización das mostras analizadas, podendo pertencer estas á área mineira Serra Morena.

5.3. CONCLUSIONS.

In relation to the obtained results, in this section are summarized the most notably conclusions from the work:

- 1) The composition of chemical elements present in the analyzed samples was studied by X-ray fluorescence (XRF), determining that the majority elements in them are: lead, oxygen and silicon.
- 2) EDX analysis of the different regions (external, intermediate and internal zone) were realized to detail more about the chemical elements that compose the samples according to their areas.

Thus, determined that the majority elements in each region are:

- External zone: silicon and oxygen
 - Intermediate zone: oxygen and lead.
 - Internal zone: lead
- 3) The X-ray technique was used for the identification of crystalline phases, determining that the samples analyzed were presenting different phases as we were in one zone or another, being formed the internal zone principally for metallic lead, surrounded with oxide of lead, principal compound of the land with which the samples were in contact.

Using this technique it was possible to determine the presence of sulphur, in the shape of galena, in the sample M-0002, not determined by other techniques.

- 4) Using ICP-MS technique, it could be studied the geolocation of the analyzed samples, being able to belong these to the mining area Sierra Morena.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Artiolo G. "Scientific Methods and Cultural Heritage: An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science". Oxford University Press, United States, **2010**.
- (2) Renfrew Colin, Bahn Paul, "Arqueología: teorías, métodos y prácticas. Akal, Madrid, **2012**.
- (3) Sharpe, A. Química Inorgánica. Reverté, S.A., Barcelona, **1993**.
- (4) Smart, L.; Moore, Elaine A. Química del estado sólido. Addison-Wesley Iberoamericana. Argentina, **1995**.
- (5) Gutierrez Ríos, E. Química Inorgánica. Reverté, S.A., Barcelona, **1994**.
- (6) Cotton, F A.; Wilkinson G. Química Inorgánica Avanzada. Limusa, México, **1986**.
- (7) José M^a Gavira Vallejo, Antonio Hernanz Gismero. "Técnicas fisicoquímicas en medio ambiente" Madrid, **2007**.
- (8) Skoog, Douglas A. "Fundamentos de química analítica". Thomson. Madrid, **2005**.
- (9) Atkins, Peter; Shriver, Duward F. "Química inorgánica". McGraw-Hill Interamericana, México D.F., **2008**.
- (10) West, Anthony R. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons, Chichester, **2014**.
- (11) Shackelford, James F., Güemes, A. Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. Prentice Hall, Madrid, **1998**.
- (12) Callister, William D., "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", Reverté, Barcelona, **1995**.
- (13) Young Marcus L. Archaeometallurgy using synchrotron radiation: a review. Reports on progress in Physics, **2012**, 75 (3)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (14) <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html> (Acceso: 7/9/2017).
- (15) Smith, William F., Javad Hashemi, "Ciencia e ingeniería de materiales". McGraw-Hill, Madrid, **2004**.
- (16) <https://www.sai.udc.es/es/unidades/UM> (Acceso: 24/07/2017).
- (17) Fu-Yun Zhu; Qi-Qi Wang; Xiao-Sheng Zhang; Wei Hu; Xin Zhao; Hai-Xia Zhang. 3D nanostructure reconstruction base on the SEM imaging principle, and applocations. *Nanotechnology*. **2014**,25, 1-10.
- (18) http://doktori.bme.hu/bme_palyazat/2014/honlap/Vigh_Tamas_en.htm (Acceso: 6/9/2017).
- (19) <https://www.sai.udc.es/es/unidades/UAE> (Acceso 24/07/2017).
- (20) <http://oxford-labs.com/x-ray-fluorescence/the-basic-process/> (Acceso:7/9/2017).
- (21) Allinguer Norman L.; Johnson, Carl R.; Lebel, Norman A. Química Orgánica. Reverté, S.A., Barcelona, **1983**.
- (22) Butler, Ian S. Química Inorgánica: principios y aplicaciones. Addison- Wesley Iberoamericana, Argentina, **1992**.
- (23) Rubinson, Kenneth A.; Rubinson, Judith F., "Análisis instrumental", Prentice Hall, Madrid, **2000**.
- (24) Documentación proporcionada por Pedro Ramos Miguel, Técnico del Museo de La Carolina.
- (25) Arboledas Martínez L.; Contreras Cortés F.;Moreno Onorato A. La explotación minera antigua en Sierra Morena Oriental y su vinculación con el territorio. CPAG, **2014**, 24, 11-145.
- (26) <https://www.sai.udc.es/es/unidades/UAE> (Acceso: 22/07/2017)
- (27) Fu-Yun Zhu; Qi-Qi Wang; Xiao-Sheng Zhang; Wei Hu; Xin Zhao; Hai-Xia Zhang. 3D nanostructure reconstruction base on the SEM imaging principle, and applocations. *Nanotechnology*. **2014**,25, 1-10.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(28) Nesta, A.; Klein, S.; Quarati, P.; Trincherini, P. R.; Rico, C.; Domergue, C. Sobre el origen de los lingotes de Chipiona. Aportación del método de los isótopos del Plomo. *Habis*. **2011**, *42*, 191-207.

(29) Klein, S; Domergue, C; Lahaye, Y; Brey, G P; von Kaenel, H-M. The lead and copper isotopic composition of copper ores from the Sierra Morena (Spain)/Análisis de los isótopos de plomo y de cobre de los minerales de cobre de Sierra Morena (España). *Journal of Iberian Geology*, **2009**, *35(1)*, 59-68.

