

ANEXO I: ANÁLISIS INSTRUMENTAL DE ALGUNAS JOYAS DE VILLARICOS

ISIDRO MARTÍNEZ MIRA, EDUARDO VILAPLANA ORTEGO*

Abstract: Analytical non-destructive methods of analysis were applied in order to determine the chemical composition of some jewelry taken from the Villaricos (Almeria-Spain) archaeological site.

Keywords: Phoenician; scarab, jewelry; Villaricos; X-ray microfluorescence.

En el presente trabajo presentamos los datos del estudio, mediante métodos analíticos no destructivos, de la composición de algunas joyas del yacimiento de Villaricos (Almería).

1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES NO DESTRUCTIVAS EMPLEADAS EN LOS ANÁLISIS

Para dilucidar la composición química elemental de las muestras se empleó la técnica de microfluorescencia de Rayos X (μ FRX) utilizando para ello un espectrómetro Micro-XRF Analyzer de EDAX equipado con un detector de gran área Si(Li) y condiciones de trabajo 25kV, 950 μ A.¹

El análisis mineralógico de las dos caras del escarabeo se realizó mediante difracción de Rayos X utilizando un difractómetro Bruker D8-Advance con espejo Göebel (para muestras no planas), con un generador de rayos-x KRISTALLOFLEX K 760-80F usando una radiación Cu $K\alpha$ (= 1.54Å), con una energía de 40 kV y 40 mA de corriente. El rango de amplitud de 2θ fue de 4 a 70 grados, con un paso angular de 0.025 grados y un tiempo de paso de 3 segundos. Los análisis se realizaron a 2°C de temperatura ambiente. Para la identificación de los compuestos presentes en las muestras se usaron las fichas de la base de datos de la ICDD (International Center for Diffraction Data).

Para identificar la composición de la piedra del anillo analizado se utilizó la espectroscopía Raman mediante un espectrómetro Bruker IFS66, usando un láser Nd/YAG a 1064 nm, para minimizar los fenómenos de fluorescencia, con 2000 espectros escaneados en un rango de 50-3800 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .

Por último, el análisis de la superficie del arete de plata se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) mediante un equipo Hitachi S-3000N equipado con un detector de electrones secundarios de tipo centelleador-fotomultiplicador con una resolución de 3,5 nm, un detector de electrones retrodispersados tipo semiconductor con resolución de 5 nm y un detector de rayos X (EDS) tipo XFlash 3001 de Bruker capaz de detectar elementos químicos de número atómico comprendido entre los del carbono (C) y el uranio (U). La energía del haz de electrones utilizada fue de 20 KeV.

2. ANÁLISIS DEL ANILLO DE ORO CON ESCARABEO MEDIANTE μ FRX Y DRX

El anillo de oro (cfr. Almagro-Gorbea y Lorrio, n. 1) fue sometido a análisis mediante μ FRX, mientras que el escarabeo, además, fue analizado mediante DRX.

* Isidro Martínez Mira: Istituto Universitario de Materiales (IUMA)/Dpto. Química Inorgánica. Fac. Ciencias. Universidad de Alicante. E-03690-Alicante; isidro@ua.es. Eduardo Vilaplana Ortego: Dpto. Química Inorgánica. Fac. Ciencias. Universidad de Alicante. E-03690-Alicante; e.vilaplana@ua.es.

1 Todos los análisis han sido realizados por los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante.

2.1. Resultados de los análisis mediante μ FRX

- a. Cuerpo del anillo: aprovechando el gran número de medidas realizado para confeccionar el mapping de esta muestra se marcaron unas “ventanas” que nos permiten obtener los valores medios de las medidas realizadas en cada una de ellas. Los resultados normalizados se muestran en la TAB. 1.

Cuerpo del anillo	Au	Ag	Cu	Fe
Borde largo superior	82,70	15,42	1,03	0,86
Borde largo inferior	83,60	15,13	0,77	0,50
Borde corto izquierdo	83,94	14,43	1,17	0,46
Borde corto derecho	82,87	15,52	1,02	0,59
Valor medio mapping	83,27	15,12	0,99	0,60

TAB. 1. Valores medios normalizados de las medidas realizadas sobre el cuerpo del anillo para obtener el mapping mediante la técnica de μ FRX.

Según estos resultados el anillo está realizado mediante una aleación de Au (83,27%) y Ag (15,12%) con presencia minoritaria de Cu (0,99%) y Fe (0,60%).

- b. Escarabeo: en la TAB. 2 se muestran los resultados normalizados de los análisis llevados a cabo tanto en la cara anterior del escarabeo (anverso) como en su cara posterior (reverso). Hemos de puntualizar que ambas caras presentan aspectos diferentes, el anverso es bastante plano sin que se aprecien las figuras que lleva grabadas (FIG. 1a-b). Por el contrario, la parte del reverso presenta su superficie alterada por zonas con grandes grietas (FIG. 1c-d).

Escarabeo	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Pb	Ti
Anverso								
zona blanca 1	5.23	12.36	1.35	73.74	3.10	0.69	3.52	
zona oscura 1		4.59		70.58	2.13	10.90	11.80	
zona oscura 2		8.05		67.08	2.30	8.93	13.64	
Reverso								
Zona blanca 1		30.85		21.42	3.72	20.97	23.05	
Zona blanca 2		46.34		8.64	3.42	26.48	14.12	
Zona oscura 1	12.47	30.88	2.73	21.84	8.06	9.24	12.87	1.91

TAB. 2. Resultados normalizados de los diferentes análisis mediante μ FRX llevados a cabo en el escarabeo.

Para interpretar los resultados de los análisis podemos ayudarnos también del *mapping* de la concentración de los elementos presentes realizada en el anverso del escarabeo. En la FIG. 2 podemos ver la distribución de la concentración de los elementos detectados en el anverso del escarabeo en una escala que va desde el 0 al 100% de concentración y en la TAB. 3 la media de los valores de las concentraciones de todos los elementos tomados al realizar el mapping.

Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Pb	Ti
2.56	11.31	0.91	66.10	2.39	6.93	9.34	0.46
Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	PbO ₂	TiO ₂
3.94	19.28	0.76	61.61	2.12	5.32	6.49	0.48

TAB. 3. Valores medios normalizados de todas las medidas realizadas en el anverso del escarabeo para realizar el mapping de las concentraciones de los diferentes elementos presentes en dicha cara.

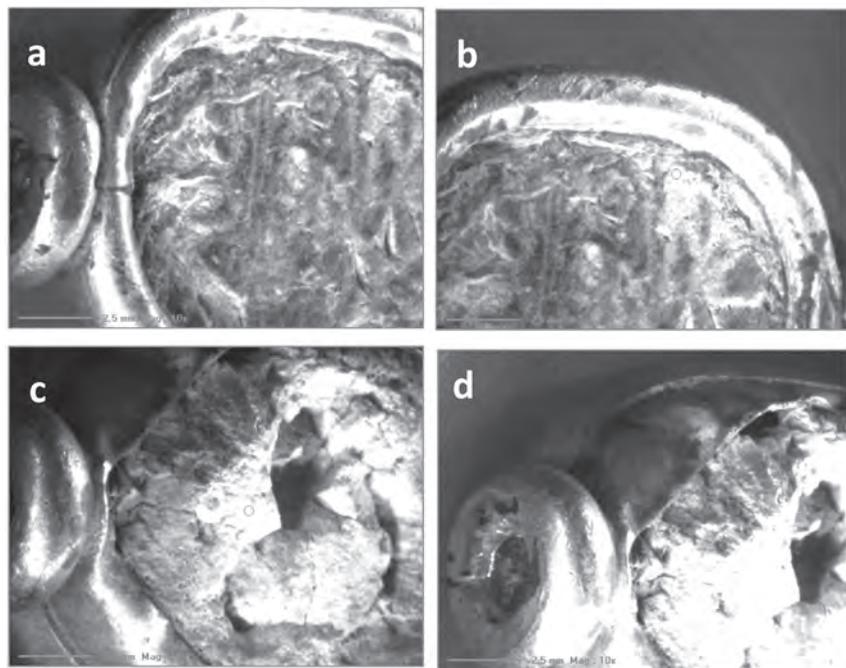


FIG. 1. Zonas del escarabeo en donde se han practicado los análisis de la TAB. 2: a) zona clara del anverso del escarabeo; b) zona oscura del anverso del escarabeo; c) zona análisis reverso pasta blanca 1; d) zona oscura 1.

En el anverso, el Ca es el elemento mayoritario y su distribución es bastante uniforme por todo el escarabeo. Su concentración es muy alta y nos lleva a pensar en un cuerpo fabricado a base de carbonato cálcico principalmente. En cuanto al segundo elemento mayoritario en esta cara, el Si, vemos que su distribución es más periférica, concentrándose en los bordes y algunas pequeñas manchas en el centro de la cara analizada. Esto podríamos relacionarlo con su presencia mayoritaria en la zona del reverso y los asignaríamos a restos del vidriado de la pieza que prácticamente ha desaparecido en esta cara pero que sin embargo parece persistir, en parte, en la cara del reverso como veremos al analizar sus resultados.

En cuanto a los demás elementos, tanto el Pb como el Cu presentan valores por encima del 10% pero distribuidos desigualmente con zonas de muy baja concentración, estos dos elementos se relacionarían con una capa de vidriado que cubriría esta cara. El Fe presenta una concentración más estable en torno al 2-3% y, por último, tanto el Al como el K podríamos imputarlos tanto a contaminación por arcillas como a restos del vidriado.

Con una composición tan alta en Ca podríamos descartar que se trate de un cuerpo de faienza, dado que los análisis de este tipo de piezas dan una composición mayoritaria en Si y niveles de Ca que en la mayoría de casos no superan el 10%.²

Por lo que respecta a la zona del reverso, podemos observar como las proporciones se invierten con respecto al anverso. En esta cara el elemento principal es el Si, bajando hasta 1/3 la cantidad de Ca detectada en los análisis. Por su parte, el Pb aumenta un poco sus niveles y el Cu aumenta en algún caso multiplicando por tres su concentración. El Fe aumenta su concentración hasta niveles del 3% manteniéndose uniforme su distribución. Por último, tanto el Al como el K presentan valores muy altos con respecto a los del anverso.

Con los datos anteriores creemos que la zona del reverso conserva mejor el vidriado que recubriría al escarabeo y que estaría formado por la sílice, calcio, plomo, cobre y hierro.

2 KACZMARCZYK – HEDGES 1983; TITE – SHORTLAND 2008.

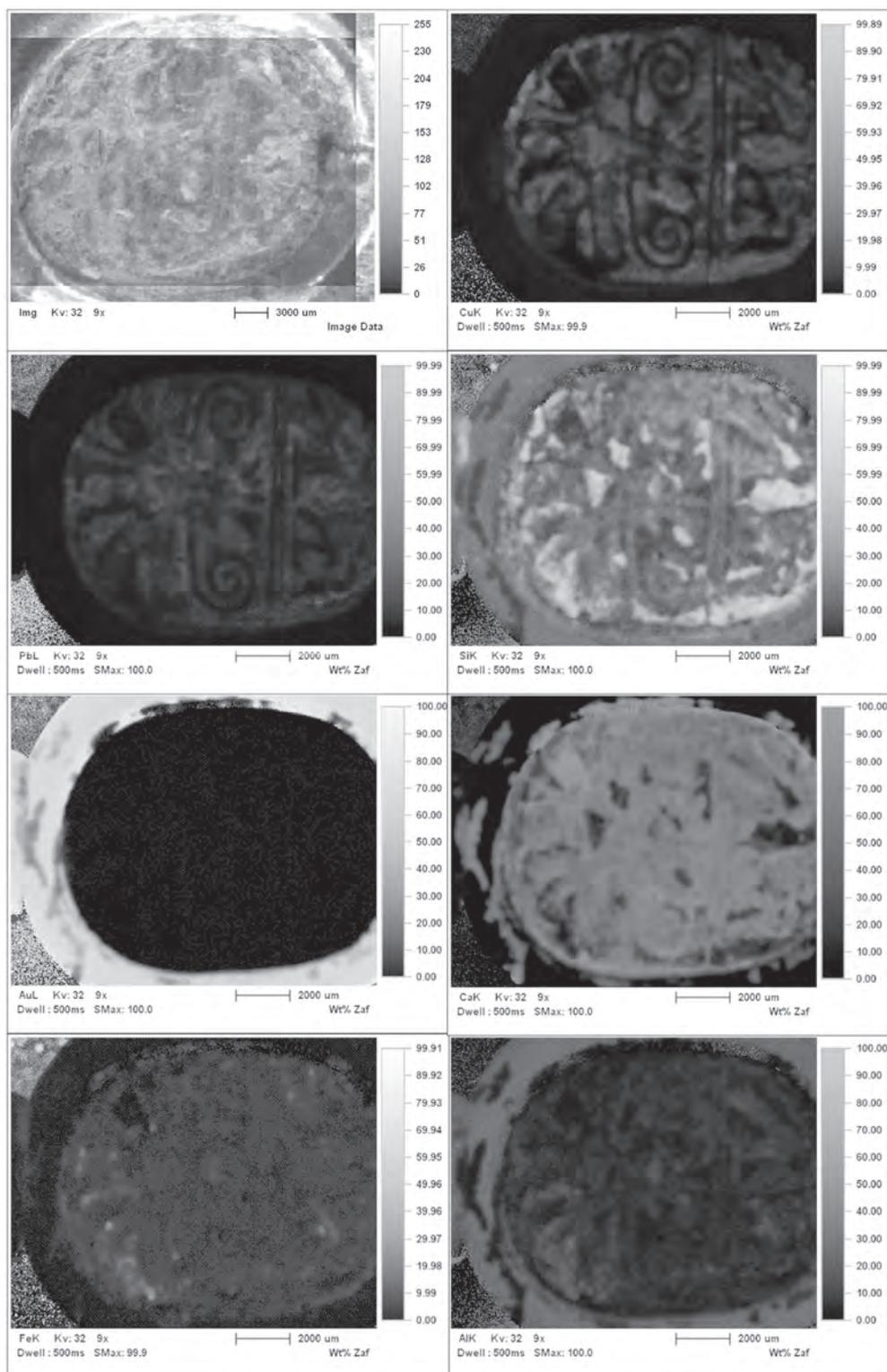
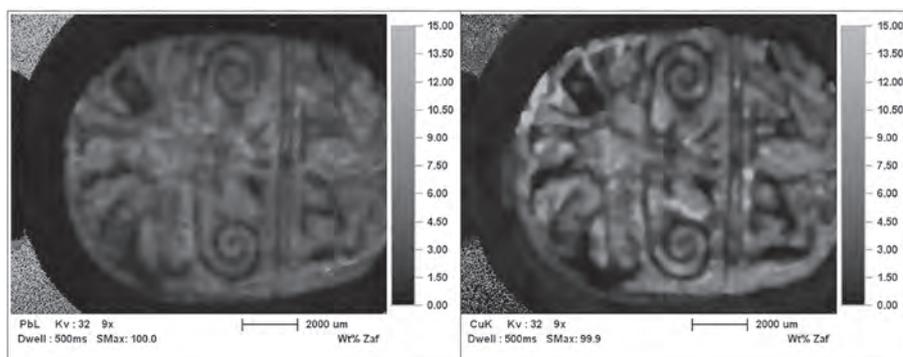


FIG. 2. Distribución de la concentración de los elementos (mapping) presentes en el anverso (cara decorada) del escarabeo. La escala de concentración utilizada es de 0 a 100%. Técnica μ FRX.

FIG. 3. Distribución de la concentración de los elementos (mapping) Pb y Cu presentes en el anverso (cara decorada) del escarabeo. La escala de concentración utilizada es de 0 a 15%. Técnica μ FRX.



2.2. Identificación de las figuras del anverso mediante la utilidad del mapping de μ FRX

Para la identificación de la figura del anverso del escarabeo se utilizó la utilidad del equipo de μ FRX que permite realizar mapas de concentración de los diferentes elementos presentes en la muestra (técnica de mapping), los resultados se muestran en la FIG. 2.

Los datos técnicos de la adquisición del mapping son los siguientes:

- Matrix: 512 x 400 (puntos)
- X-Ray Dwell: 500 msec (tiempo de medida en cada punto)
- Data Type: Wt% Map (el tipo de mapa es de concentración)
- Image X: 20.7 mm Y: 13.3 mm
- Tiempo Mapping: 32 horas de análisis.

Por último, y para poder identificar mejor las figuras, se eligieron las concentraciones de los elementos Pb y Cu. Dado que, como hemos visto anteriormente, sus concentraciones no eran muy altas y no se repartían muy uniformemente se redujo su escala de representación desde el 100% al 15% de concentración lo que permitió que aflorasen las figuras representadas en el anverso del escarabeo (FIG. 3).

2.3. Análisis mediante difracción de rayos X

Pese a que se trata de una muestra sólida con una superficie bastante irregular se la sometió a un análisis mediante difracción de Rayos X en ambas caras del cuerpo del escarabeo para confirmar su composición. Los difractogramas de ambas caras se muestran en la FIG. 4.

Un resumen de los compuestos detectados en ambas caras y de las fichas utilizadas de la base de datos de la JCPDF se pueden observar en la TAB. 4.

Compuesto	Fórmula química	Cara A (Anverso)	Cara B (Reverso)
Calcita	CaCO_3	05-0586	05-0586
Cuarzo	SiO_2	33-1161	33-1161
Cristobalita	SiO_2	----	82-0512
Tenorita	CuO	72-0629	72-0629
Plumbonacrita	$\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_{3,6}(\text{OH})_6$	----	19-0680
Hematita	Fe_2O_3	----	33-0664
Anillo:			
Oro	Au	04-0784	04-0784

TAB. 4. Resumen de los diferentes compuestos detectados mediante DRX en las dos caras del escarabeo.

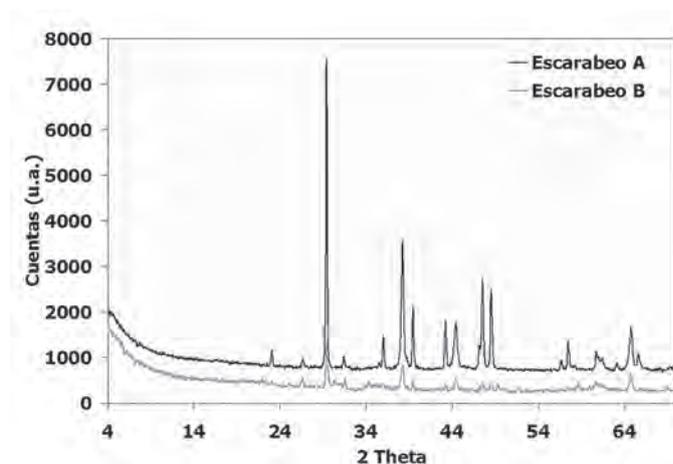


FIG. 4. Diffractogramas del anverso (A) y reverso (B) del escarabeo.

No aparecen compuestos con Pb o Fe, lo que no quiere decir que no existan como hemos visto en los análisis precedentes.

Por su parte, el diffractograma del reverso no es tan claro como el precedente, observándose también que la calcita es el elemento dominante. Este resultado se explica porque detectamos en la muestra la presencia tanto de cuarzo como de su polimorfo Cristobalita, ambos compuestos presentan la misma fórmula. SiO_2 , su suma explica la preponderancia del Si en los análisis de μFRX de esta cara.

También se detecta la presencia de tenorita y, en este caso hematita (Fe_2O_3) y plumbonacrita ($\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6\text{O}$).

Estos resultados parecen confirmar que en la zona del reverso se conservan mejor los restos de una capa de material vitrificado compuesta de cuarzo + cristobalita, calcita, plomo, cobre, y hierro.

2.4. Conclusiones

A partir de los datos anteriormente expuestos podemos asegurar que el escarabeo consta de un cuerpo recubierto por una capa vitrificada.

El cuerpo parece estar compuesto de una mezcla 3:1 calcita/cuarzo. Tanto el plomo como el cobre o el hierro que aparecen en los análisis pertenecerían a restos de la capa de vitrificado.

La capa vitrificada estaría compuesta por:

- El SiO_2 que actúa como vitrificante. Su procedencia más habitual es a partir del cuarzo, cuarcitas y arenas de cuarzo. En muchas ocasiones lleva impurezas de alúmina, de hierro, sodio, etc. Dependiendo de su composición en impurezas aparecerán más o menos cantidades de éstas en los análisis del vidriado final. La presencia de Cristobalita (baja α tetragonal), se puede deber tanto a una transformación térmica a partir del cuarzo como a una adición voluntaria, este polimorfo se encuentra en lavas y rocas volcánicas.³
- El CaO actúa como estabilizante aumentando la estabilidad química y mecánica del vidriado. Puede proceder de la caliza natural en forma de carbonato cálcico y también puede ir acompañado de sílice, alúmina y óxidos de hierro.
- El Al_2O_3 es un estabilizante, que le confiere al vidriado un aumento de la resistencia mecánica, una mejora de su estabilidad química, una disminución de su coeficiente de dilatación térmica, un aumento de la viscosidad del vidriado y una ampliación de su intervalo térmico de trabajo.

Antes de analizar los resultados, hemos de advertir que en ambos difractogramas aparecen los picos correspondientes del Au de la montura del anillo. Evidentemente este compuesto no forma parte del escarabeo.

Los difractogramas parecen confirmar los datos anteriores de los análisis mediante μFRX . En la cara del anverso los picos dominantes, con mucha claridad, son los de la calcita (CaCO_3). Apareciendo los del cuarzo (SiO_2) en menor cantidad y también con menor intensidad relativa, por último, solo detectamos la presencia de la tenorita (CuO) aunque con pocos picos y de muy escasa entidad.

- El PbO funde con facilidad y puede ser moldeado dentro de un amplio intervalo térmico. Rebaja mucho la temperatura de formación del vidrio.
- El CuO existe en la naturaleza bajo la forma del mineral Tenorita y también de Malaquita. La presencia de tenorita en cantidades superiores al 1% combinada con la presencia de plomo le conferiría al escarabeo una coloración verdosa similar al jaspe.⁴ Esta coloración es típica de los escarabeos fenicios que pese a ello presentan una gran disparidad en cuanto a la composición de sus cuerpos.⁵ La tenorita puede formarse también cuando se calienta cobre lentamente en aire.⁶
- El Fe₂O₃ es un compuesto no deseado que aparece como impureza en muchos de los compuestos antes mencionados, sobre todo en las arenas.

Así pues, creemos que podríamos englobar al escarabeo analizado entre los del tipo “glass-paste”.

3. ARETE DE PLATA

El arete de plata (n. 4; cfr. Almagro-Gorbea y Lorrio) se estructura en tres partes bien definidas (FIG. 5):

- El núcleo propiamente dicho del arete que no era visible (FIG. 5a).
- Una lámina que recubre, al menos, la parte central del núcleo y que era visible, y de la que apenas quedan unos pocos restos (FIG. 5b).
- Dos hilos aplanados, de menos de 0,5 mm de anchura, que, enrollados a modo de vendaje, van desde los dos extremos del arete hasta cerca de la zona central donde acaban los dos a la misma altura, dejando un espacio central en donde se apreciaba la lámina anterior (FIG. 5c).

Para conocer la composición del arete la muestra fue sometida a análisis mediante μ RX y SEM-EDX.

3.1. Resultados de los análisis mediante μ RX

En la TAB. 5 se muestran los resultados normalizados de los análisis llevados a cabo mediante μ RX sobre la muestra. En la FIG. 6 se muestran las imágenes de algunas de las zonas analizadas.

3.2. Resultados de los análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

Como complemento a los análisis de μ RX se realizaron varios análisis mediante la técnica de EDX con un microscopio electrónico de barrido. Los resultados se muestran en la TAB. 6 y las zonas analizadas en la FIG. 7a-b.

Zonas analizadas:

Análisis	Ag	Au	Fe	Cu
Núcleo del arete				
1	98.90	----	0.80	0.30
2	99.17	----	0.61	0.22
3	99.29	----	0.35	0.36
4	99.22	----	0.26	0.52
Recubrimiento del núcleo				
1	27.11	70.97	0.35	1.57
2	39.60	58.80	0.31	1.30
3	28.96	69.50	0.36	1.18
4	26.35	71.94	0.69	1.02
Láminas aplanadas brazo 1				
1	7.44	91.42	----	1.14
2	11.45	87.45	----	1.08
3	11.93	86.94	----	1.12
Láminas aplanadas brazo 2				
1	21.12	77.55	0.15	1.17
2	15.76	82.92	---	1.32
3	24.69	73.31	0.61	1.38

TAB. 5. Resultados normalizados de los análisis mediante μ RX efectuados al arete.

4 MARTÍNEZ MIRA 2006; HATCHER *et al.* 1994.

5 SPIER 1992.

6 MOHAMED – DARWEESH 2012.

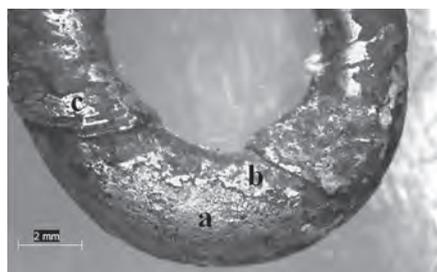


FIG. 5. Arete de plata: a) núcleo del arete, b) lámina que recubre la parte central del arete, c) arranque de las láminas aplanadas que recubren los dos brazos del arete en su parte central.

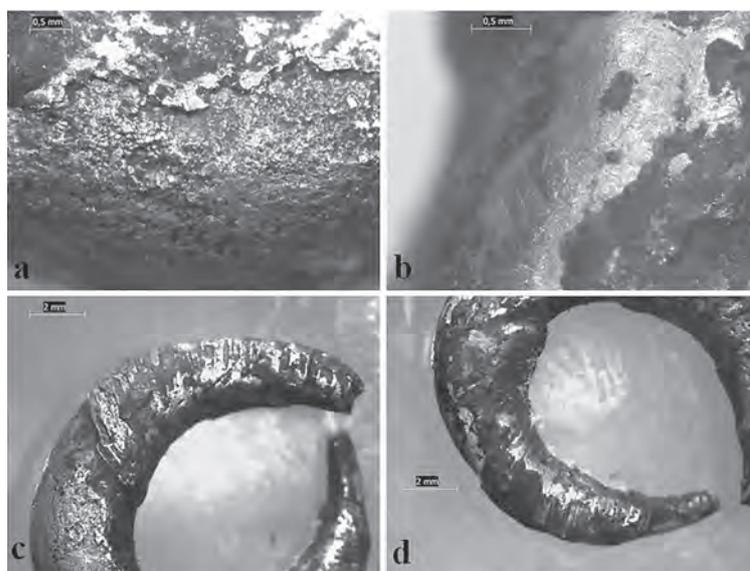


FIG. 6. Imágenes de algunas de las zonas del arete analizadas mediante μRX: a) núcleo del arete, b) lámina que recubría al núcleo en su parte central, c) lámina aplanada que recubre al brazo 1, d) lámina aplanada que recubre al brazo 2.

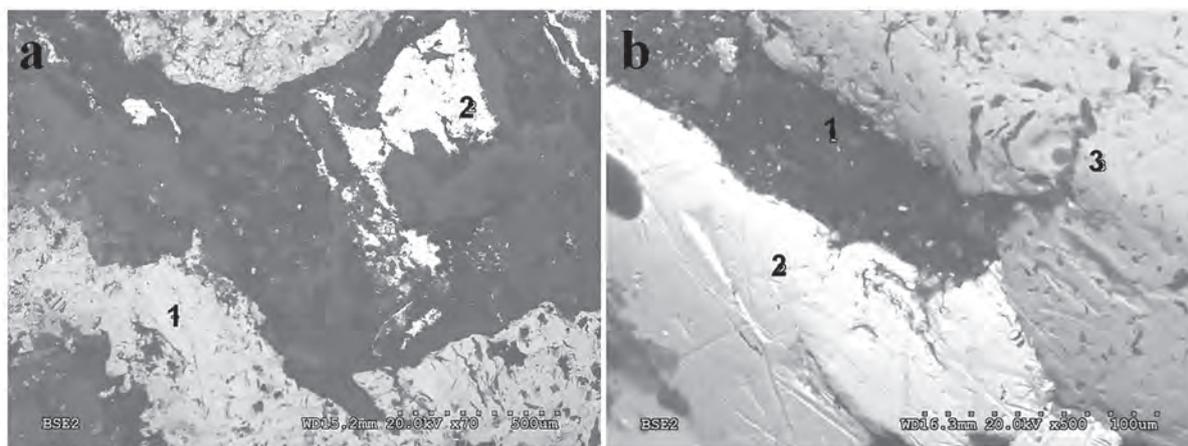


FIG. 7. Micrografía SEM de la superficie del arete. En la FIG. 7a se muestran las dos áreas analizadas (puntos 1 y 2) y en la 7b las áreas de los tres análisis EDX realizados (puntos 1, 2 y 3).

Imagen	Ag	Au	C	O	Si	Cl	S	Fe	K	Ca	Br	Na	Mg	Al
7a.1	47.26		20.00	11.45	0.66	13.77					6.86			
7a.2	28.80	68.53	2.67											
7b.1	1.26		58.48	23.92	1.56	1.98	0.60	0.99	1.61	5.62		1.34	0.30	1.56
7b.2	22.67	77.33												
7b.3	66.25		8.11		0.53	19.07		0.85			5.18			

TAB. 6. Resultados obtenidos mediante EDX.

FIG. 7a: Se realizan dos mediciones en las zonas más brillantes de la imagen:

- Punto 1: Se corresponde con una zona de aleación Au/Ag.
- Punto 2: Se corresponde con una zona de plata casi pura, presenta elementos de corrosión y contaminación. Similar al punto 3 de la imagen 7b.

FIG. 7b: Se realizan tres mediciones en tres zonas bien diferenciadas:

- Punto 1: Tierra adherida al arete, presenta una gran cantidad de elementos. Similar a la zona central del mismo color que aparece en la FIG. 7a.
- Punto 2: Zona más brillante de la figura. Es una aleación de oro y plata en proporciones 2:1 aproximadamente.
- Punto 3: Zona metálica menos brillante de la figura, se correspondería con los análisis de plata pura de los análisis mediante de μ RX, los demás elementos que aparecen son fruto de la corrosión y de contaminación del medio circundante que se aprecia en las zonas de tonalidades más oscuras.

Como conclusión de todos los análisis podríamos decir que el arete presenta varias aleaciones en su composición:

- El núcleo parece ser Ag casi pura, con porcentajes muy cercanos al 100% (Valor medio de 99.15%) y presencia de Fe (Valor medio 0.50%) y Cu (Valor medio 0.35%) en porcentajes no superiores al 0.5%.
- Una lámina que recubre al núcleo del arete (desconocemos si lo hace por completo o sólo la zona que era visible) elaborada con una aleación en donde la relación Au/Ag está cercana al 3:1. Sus valores medios son: Au 67.80%, Ag 30.50, Cu 1.27% y Fe 0.43%.
- Por su parte, las láminas que recubren los brazos del arete parecen tener porcentajes diferentes en su composición:

En el denominado brazo 1 los valores medios de sus componentes son: Au 88.60%, Ag 10.27% y Cu 1.11%. Los valores de Au son bastante superiores a los de lámina de recubrimiento y además no se detecta la presencia de Fe por lo que podemos asegurar que se trata de una aleación diferente.

Por su parte, en el brazo 2, el Au es también el componente predominante, con un porcentaje medio del 77.93%. Su valor es un 10% más bajo que en la lámina del otro brazo pero a su vez es también un 10% más elevado que en la lámina de recubrimiento. En cuanto a la Ag su valor medio es de un 20.52%. Se repite la diferencia: valor un 10% más alto que en el otro brazo y un 10% más bajo que en la lámina de recubrimiento central. En el caso del Cu, su valor medio es del 1.29% similar al de la lámina de recubrimiento central y un 0,18% más alto que en las láminas del otro brazo. Por último, los valores del Fe en esta zona son bastante dispares: 0.15, 0.00 y 0.61% lo que nos habla de una distribución muy heterogénea.

Los datos anteriores nos sugieren que estamos ante dos composiciones diferentes de la misma aleación, con lo que el arete presentaría hasta tres composiciones distintas de la aleación binaria Au/Ag.

Los datos de la μ FRX se obtuvieron tras retirar la contaminación de algunas partes del arete, pero en las imágenes de SEM podemos comprobar que la muestra contiene una gran cantidad de contaminación adherida a su cuerpo (las manchas más oscuras que aparecen en las imágenes que nos proporciona esta técnica). Esta contaminación debida a la tierra en donde se hallaba enterrada la muestra está mezclada con productos de la corrosión de la plata como lo demuestra la existencia de cloruros, bromuros y carbonatos. Por último, señalar que las zonas de contacto entre la aleación de Ag/Au y la compuesta solamente por Ag están bien definidas y delimitadas como se puede observar en la imagen del SEM 7b.

Técnicamente, en el caso del núcleo del arete, parece que estamos ante un caso de aplicación de un dorado a un objeto de plata (*gilding*) y dada la ausencia en los análisis de Hg el método empleado sería el denominado como *diffusion bonding*⁷ en el que láminas muy pequeñas de Au/Ag se han depositado sobre el núcleo de Ag aplicándosele gradualmente un aumento de la temperatura para que se produzca una interdifusión entre ambos objetos que permita la fijación de la lámina sobre el cuerpo mediante la creación de una interfase que no hemos podido documentar en el arete. El proceso acaba con un bruñido de la pieza.

7 ODDY *et al.* 1981, pp. 239-241; ODDY 1993, pp. 171-181; PEREA *et al.* 2008, pp. 117-130.

Este proceso no es muy habitual en la Península Ibérica en los siglos anteriores a la presencia romana pero existen algunos ejemplos de piezas doradas mediante este método.⁸ La aplicación de esta técnica podría perseguir dos fines que no son mutuamente excluyentes: por un lado se buscaría una finalidad estética y, por otra, una finalidad económica ya que se daría apariencia áurea a una pieza argéntea de menor coste económico.

4. ANILLO CON ENTALLE

De esta muestra se analizaron tanto la composición del anillo como la del entalle.

4.1. Resultados de los análisis mediante μ FRX del anillo

En la TAB. 7 se muestran los resultados normalizados de los análisis llevados a cabo sobre diferentes partes del anillo y en la FIG. 7 dos de las zonas analizadas.

Parte del anillo analizada	Au	Cu	Zn
Cuerpo			
Análisis (2) Borde superior	97.93	1.85	0.22
Análisis (4) lateral	98.01	1.49	0.49
Análisis (5) lateral	98.04	1.68	0.28
Valor medio	97.99	1.67	0.33
Cabujón			
Análisis (3)	97.98	1.80	0.22
Análisis (6)	98.05	1.52	0.42
Análisis (7)	98.28	1.36	0.36
Análisis (8)	98.45	1.28	0.26
Valor medio	98.19	1.49	0.32
Soldadura			
Análisis (9)	96.86	2.89	0.25
Análisis (6s)	94.98	4.33	0.70
Análisis (10)	95.80	3.83	0.37
Valor medio	95.88	3.68	0.44

TAB. 7. Resultados normalizados del análisis del anillo mediante μ FRX.

La aleación del anillo no contiene plata. Los valores tanto del cuerpo como del cabujón son muy similares con un 98% de Au de media, 1.5 de Cu y 0.32 de Zn. Estas proporciones cambian en las zonas de la soldadura entre el cuerpo del anillo y la parte del cabujón con una disminución de la cantidad de Au entre un 2-3% y un aumento del Cu y, en menor medida, del Zn.

4.2. Resultados de los análisis del entalle del anillo

Por lo que respecta a la piedra del entalle, por su aspecto es ágata, con tres bandas de diferentes colores. Presenta una espiga incisa. Se halla partida en diagonal por su parte central. Se analizó su composición mediante μ FRX y FT-Raman.

4.2.1. Resultados de los análisis mediante μ FRX

Como era de esperar, el resultado del análisis mediante μ FRX de la piedra del entalle muestra que su composición es 100% de SiO_2 . En la FIG. 8 se muestra el área analizada.

8 PEREA *et al.* 2008, pp. 117-130; FIGUEIREDO *et al.* 2010, pp. 283-291; CUESTA GÓMEZ *et al.* 2012, pp. 51-56.

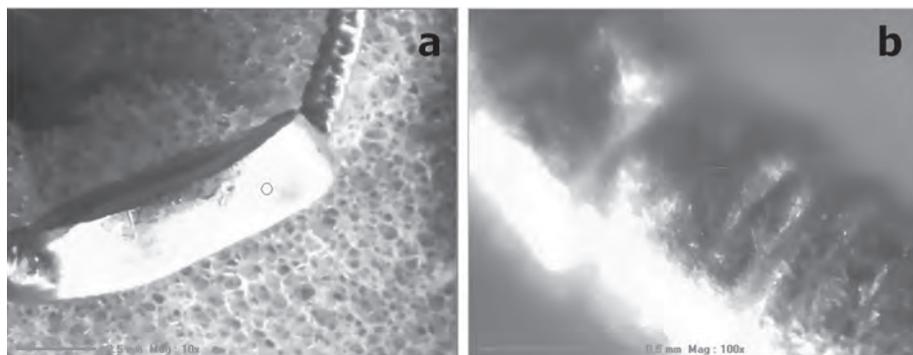


FIG. 8. Imagen de μ FRX de algunas de las zonas del anillo analizadas: a) análisis (4) cuerpo y b) análisis (6) cabujón.



FIG. 9. Imagen de μ FRX de la zona analizada de la piedra del entalle.

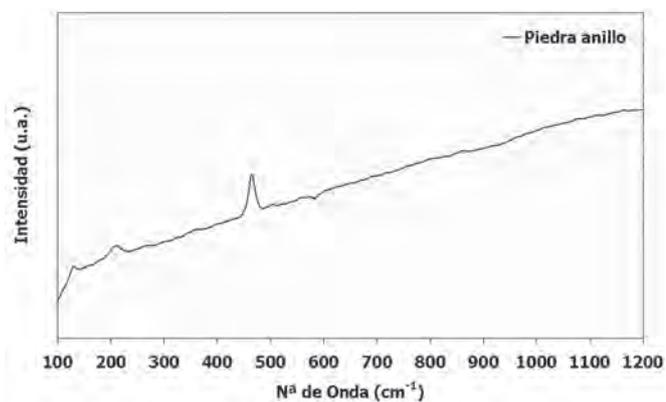


FIG. 10. Perfil FT-Raman de la piedra del anillo.

4.2.2. Resultados de los análisis mediante FT-Raman

Para identificar los compuestos que forman la piedra del entalle hemos optado por la técnica de FT-Raman. Como hemos podido comprobar los análisis de μ FRX nos dan un 100 % de SiO_2 . Sin embargo, por su aspecto exterior pensamos que se trata de ágata bandeada con coloraciones rojas y blancas, este tipo de piedras pertenecen a la familia de las calcedonias y están compuestas por cuarzo microcristalino. Dentro de su composición se encuentra, en diferentes proporciones según su origen, un mineral de reciente identificación denominado moganita, que es un polimorfo del cuarzo. Su identificación es complicada mediante difracción de rayos X debido a que sus picos aparecen muy cercanos y se suelen solapar, por lo que la técnica raman es la más indicada para identificarla. Dentro de esta técnica se ha optado por la FT-Raman con un láser de 1064 nm, Nd-YAG, con una precisión de aproximadamente 4 cm^{-1} , para intentar minimizar el efecto de fluorescencia que presentan la mayoría de los materiales arqueológicos (debido tanto a impurezas que conllevan como al haber estado enterradas largo tiempo) y que suele impedir su análisis mediante espectroscopia raman. El espectro se realizó entre 100 y 4000 cm^{-1} pero solo se representa en la FIG. 9 hasta 1200 cm^{-1} dado que más allá no aparece ningún pico.

Las asignaciones de las bandas del raman (TAB. 8) se han hecho de acuerdo a Kingma y Hemley.⁹ En el espectro raman destacan los picos situados a 465 cm^{-1} característico del cuarzo y el de 504 cm^{-1} característico

9 KINGMA-HEMLEY 1994.

de la moganita, por lo que podemos afirmar que en su composición entran estos dos compuestos. Dadas las alturas relativas de los dos picos principales parece que la proporción de moganita en la piedra del entalle no es muy alta.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Compuesto
131	E _(LO+TO)	Cuarzo, Moganita
211	A ₁	Cuarzo
268	E _(LO+TO)	Cuarzo, Moganita
327		Moganita
361	A ₁	Cuarzo
465	A ₁	Cuarzo
504		Moganita
1077	A ₁	Cuarzo, Moganita
1164		Moganita

TAB. 8. Identificación de los picos del FT-Raman de la piedra del anillo.

BIBLIOGRAFÍA

- CUESTA GÓMEZ 2012 = F. CUESTA GÓMEZ – O. GARCÍA VUELTA – M. GENER – I. MONTERO RUÍZ – M. MURILLO-BARRROSO – A. PEREA – M. RENZI, *Técnicas de dorado en época prerromana: nuevos casos de estudio en el interior peninsular*, in «Estudios Arqueológicos de Oeiras» 19, 2012, pp. 51-56.
- FIGUEIREDO *et al.* 2010 = E. FIGUEIREDO – R.J.C. SILVA – M.F. ARAÚJO – J.C. SENNA-MARTÍNEZ, *Identification of Ancient Gilding Technology and Late Bronze Age Metallurgy by EDXRF, Micro-EDXRF, SEM-EDS and Metallographic Techniques*, in «Microchimica Acta» 168, 2010, pp. 23-291.
- HATCHER *et al.* 1994 = H. HATCHER – A. KACZMARCZYK – A. SCHERER – R.P. SYMONDS, *Chemical Classification and Provenance of some Roman Glazed Ceramics*, in «AJA» 98, 1994, pp. 431-456.
- KACZMARCZYK – HEDGES 1983 = A. KACZMARCZYK – R.E.M. HEDGES, *Ancient Egyptian Faience*, Warminster 1983.
- KINGMA – HEMLEY 1994 = K.J. KINGMA – R.J. HEMLEY, *Raman Spectroscopic Study of Microcrystalline Silica*, in «American Mineralogist» 79, 1994, pp. 269-273.
- KLEIN – HURLBUT 2003 = C. KLEIN – C.S. JR. HURLBUT, *Manual de Mineralogía* (basado en la obra de J.D. Dana), Barcelona 2003²¹.
- MARTÍNEZ MIRA 2006 = I. MARTÍNEZ MIRA, *Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) de la base de cerámica vidriada de un molde para soplar vidrio procedente de "Augustobriga" (Talavera la Vieja, Cáceres)*, in «Lycntvm» 25, 2006, pp. 195-214.
- MOHAMED – DARWEESH 2012 = W. MOHAMED – S. DARWEESH, *Ancient Egyptian Black-Patined Copper Alloys*, in «Archaeometry» 54, 2012, pp. 175-192.
- ODDY *et al.* 1981 = W.A. ODDY – S. LANIECE – J.E. CURTIS – N.D. MEEKS, *Diffusion Bonding as a Method of Gilding in Antiquity*, in «MASCA Journal» 1, 1981, pp. 239-241.
- ODDY 1993 = W.A. ODDY, *Gilding of Metals in the Old World*, in S. LANIECE – P. CRADDOCK (edd.), *Metal Plating and Patination: Cultural, Technical and Historical Developments*, Oxford 1993, pp. 171-181.
- PEREA 2008 = A. PEREA – I. MONTERO – P.C. GUTIÉRREZ – A. CLIMENT-FONT, *Origen y trayectoria de una técnica esquivia: el dorado sobre metal*, in «TrabPrehist» 65, 2008, pp. 117-130.
- SPIER 1992 = J. SPIER, *Ancient Gems and Finger Rings: Catalogue of the Collections. The J. Paul Getty Museum*, Malibu 1992.
- TITE – SHORTLAND 2008 = M.S. TITE – A.J. SHORTLAND, *Production Technology of Faience and Related Early Vitreous Materials*, Oxford 2008 («Oxford University School of Archaeology Monograph», 72).