

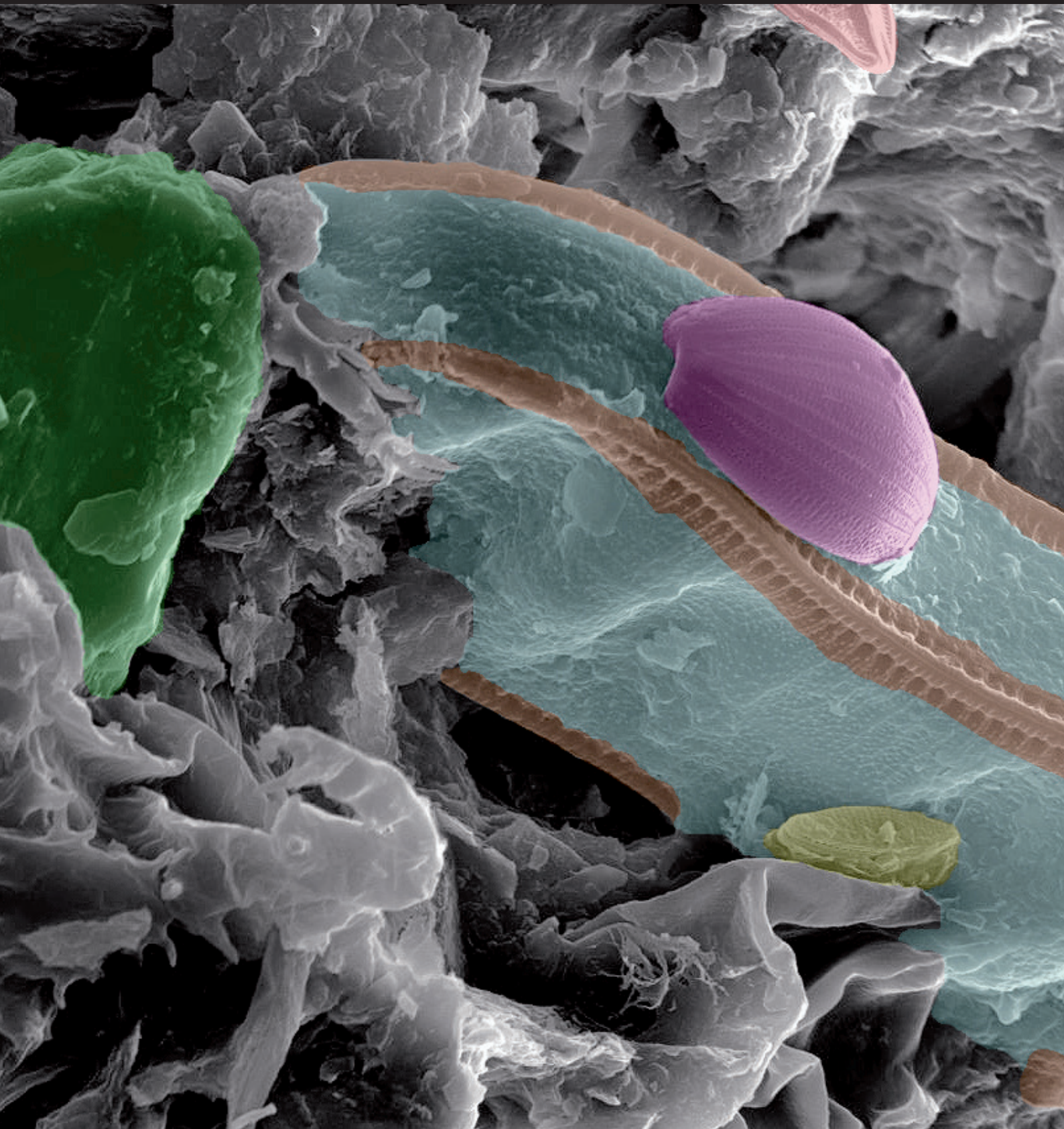
La Ciencia y el Arte IX

Ciencias y tecnologías aplicadas a la conservación
del patrimonio

Ministerio
de Cultura
y Deporte

Science and Art IX

Experimental Sciences and Heritage Conservation



La Ciencia y el Arte IX

Ciencias y tecnologías aplicadas
a la conservación del patrimonio

Science and Art IX

Experimental Sciences and Heritage
Conservation

Edición 2023



MINISTERIO DE CULTURA
Y DEPORTE

Edita:

© SECRETARÍA GENERAL TÉCNICA

Subdirección General de Atención al Ciudadano,
Documentación y Publicaciones.

Fotografía de la portada CIENCIA Y ARTE IX

© Imagen de microscopía electrónica de barrido coloreada correspondiente a una costra biológica, con presencia de diatomeas de los géneros *Cymatopleura* sp. (azul), *Cymbella* sp. (rosa) y *Diatoma* sp. (amarillo), sobre un ortostato granítico. Dolmen de Guadalperal (El Gordo) en el embalse de Valdecañas (Cáceres). Fotografía: Pedro P. Pérez García.

© Del resto de imágenes: sus autores.

© De los textos: sus autores.

NIPO (IBD): 822-23-093-0
NIPO (línea): 822-23-094-6
DL: M-32129-2023
ISBN: 978-84-8181-847-5

Estudio de conjuntos numismáticos mediante espectroscopia de plasma inducido por láser y fluorescencia de rayos X

Study of numismatic sets by Laser Induced Breakdown Spectroscopy and X-ray Fluorescence

Inmaculada Donate Carretero

Universidad Autónoma de Madrid
inmaculada.donate@uam.es
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3644-5269>

Mohamed Oujja Ayoubi

Instituto de Química Física Blas Cabrera, CSIC
m.oujja@csic.es
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3757-4043>

Marina Martínez Weinbaum

Instituto de Química Física Blas Cabrera, CSIC
mgmartinez@iqf.csic.es
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1485-8828>

Soledad Díaz Martínez

Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid
soledad.diaz@cultura.gob.es
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2954-1196>

Emma García Alonso

Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid
emma.garcia@cultura.gob.es
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5187-7940>

Miriam Bueso Manzanás

Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid
miriam.bueso@cultura.gob.es
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5643-7848>

Marta Castillejo Striano

Instituto de Química Física Blas Cabrera, CSIC
marta.castillejo@iqfr.csic.es
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5870-4380>

María Martín Gil

Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid
maria.martingil@cultura.gob.es
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9333-2340>

Resumen: Los materiales numismáticos constituyen fuentes históricas relatoras de la economía de la época, de su desarrollo tecnológico y de disposición de las materias primas. Por tanto, su preservación y estudio es una tarea fundamental en la Ciencia del Patrimonio.

Con este objetivo, la colaboración entre el Instituto de Química Física Blas Cabrera del CSIC y el Instituto del Patrimonio Cultural de España, en el marco del Proyecto SCOCHLAS (Study and Conservation of Cultural Heritage with Lasers), ha propiciado la investigación de dos conjuntos numismáticos: el denominado Archivo de la Guerra, custodiado en el almacén de bienes culturales del IPCE, y unas monedas de plata del pecio Nuestra Señora de las Mercedes actualmente en proceso de restauración.

Para realizar este estudio se han utilizado dos técnicas analíticas con un gran recorrido en el análisis de metales, la espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) y la fluorescencia de rayos X (FRX).

La comparativa de los resultados obtenidos, considerando las capacidades y limitaciones de cada una de las espectroscopías, ha permitido llegar a la correcta interpretación de la composición elemental de las muestras analizadas. De esta manera, se ha establecido una metodología de estudio que permite verificar la composición de las aleaciones originales, detectar elementos minoritarios, claves para entender las técnicas metalúrgicas y comprender los distintos procesos de corrosión sufridos por las piezas.

Palabras clave: Archivo de la Guerra. Fragata Nuestra Señora de las Mercedes. Metales. LIBS. FRX.

Abstract: The numismatic materials are historical sources relating to the economy of the time, its technological development and the availability of raw materials. Therefore, its preservation and study is a fundamental task for Heritage Science.

With this goal, the collaboration between the CSIC's Blas Cabrera Institute of Physical Chemistry and the Institute of Spanish Cultural Heritage, within the framework of the SCOCHLAS Project (Study and Conservation of Cultural Heritage with Lasers), has led to the investigation of two numismatic sets: the so-called War Archive, kept in the IPCE cultural heritage warehouse, and some silver coins of the wreck Nuestra Señora de las Mercedes currently under restoration.

Two analytical techniques with a long history of being applied in metals analysis have been chosen to carry out this study: laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and X-ray fluorescence (XRF).

The comparison of the obtained results, considering the capacities and limitations of each one of these spectroscopies, has permitted to reach the correct interpretation of the elemental composition of the analysed samples. Thus, a study methodology has been developed that allows verifying the original alloys composition, detecting minor elements, which are key to understanding the metallurgical techniques, and the different corrosion processes suffered by the pieces.

Keywords: War Archive. Frigate Nuestra Señora de las Mercedes. Metals. LIBS. XRF.

1. Introducción

Las monedas en circulación en un territorio durante un período son, además del medio que facilita el intercambio de bienes y servicios o la referencia del valor del dinero, fósiles testigo del contexto histórico en el que son acuñadas y empleadas.

En consecuencia, los estudios numismáticos son de los más numerosos y exitosos desde hace siglos (Herrero, 1994: 12; Mora, 2005). Sus conclusiones aportan información sobre los diversos escenarios políticos a lo largo de la historia (Gordón, 2021: 150); las situaciones económicas de los pueblos o naciones, indicando periodos de bonanza o crisis (Roma, 2022); los intercambios o flujos comerciales entre ellos (Segovia, 2015: 35; Cano, 2019); el nivel de conocimiento de los metales y aleaciones (Álvarez, 2019); el desarrollo tecnológico de las técnicas metalúrgicas empleadas en la extracción y refinado de los metales, así como la manufactura y acuñación de las monedas (Asenjo, 2021). Además, permite conocer la disposición o no de las materias primas, los medios necesarios para su elaboración y, finalmente, su puesta en circulación (Howgego, 1992: 30).

En este sentido, el análisis composicional de las monedas mediante el empleo de técnicas instrumentales ofrece datos empíricos que permiten reforzar las teorías previamente planteadas desde la investigación histórica y esbozar nuevas hipótesis. Al mismo tiempo, suministran una información valiosa para asegurar la conservación material de las piezas, fundamental para su correcta lectura.

Por ello, cuando se estableció la colaboración entre el Laboratorio Láser de Ciencia del Patrimonio del Instituto de Química Física Blas Cabrera del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (IQFR-CSIC) y el Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE) en el marco del proyecto SCOCHLAS (Study and Conservation of Cultural Heritage with Lasers), con el objetivo de avanzar en la aplicación y validación del uso de espectroscopías láser, se planteó una investigación conjunta para desarrollar una metodología adecuada al estudio de conjuntos numismáticos, basada en la espectroscopía de ruptura inducido por láser (LIBS) y la fluorescencia de rayos X (FRX).

Al tratarse de piezas con valor histórico, la metodología debía ser lo más mínimamente invasiva posible; ágil, de modo que permitiera analizar conjuntos monetarios cuantiosos, y portable, por la dificultad de trasladar estos cuando ya están establecidos en museos e instituciones.

Así, este artículo presenta el desarrollo de la metodología propuesta y los resultados obtenidos en los ensayos realizados mediante la misma.

2. Materiales: conjuntos numismáticos

En el contexto del proyecto se seleccionaron dos conjuntos numismáticos provenientes de diferentes contextos y períodos: unas monedas de 5 céntimos y pines del denominado Archivo de la Guerra y un conjunto monetario del pecio Nuestra Señora de las Mercedes.

2.1. El Archivo de la Guerra

Los documentos y piezas del llamado Archivo de la Guerra, hoy custodiado en el Almacén de bienes culturales del IPCE, tienen su origen en los fondos documentales de dos organismos: la Junta de Incautación del Tesoro Artístico de Madrid, implantada en 1936 por el Gobierno republicano, y el Servicio de Recuperación Artística o Servicio Artístico de Vanguardia, creado en 1937 por el bando nacional. La Junta de Incautación tenía como misión proteger el patrimonio mueble localizado en iglesias, museos y colecciones particulares madrileñas que se viesan amenazadas por las

circunstancias de la guerra, mientras el Servicio de Recuperación se ocupaba de recoger los bienes en las zonas que iban siendo tomadas por el bando nacional (IPCE, n.d.).

El archivo lo conforman más de 300 cajas de documentación y algunos objetos, tanto del bando nacional como del republicano. Por ejemplo, las banderas y botas guardadas en un baúl pertenecen al bando nacional, mientras que la mayoría de los billetes y monedas atesoradas en dos arcones pertenecen al republicano. Dinero que podría haber estado destinado al pago de tropas, ya que aparecen varios sobres en los que se hace referencia a la 26 Brigada Mixta de la Primera División del Ejército Centro, organizada en octubre de 1936 y que luchó en el frente de Madrid, concretamente en Somosierra (Alet Restauración S.L., 2013: 4-6).

Entre los materiales metálicos del fondo se incluyen aproximadamente 22000 monedas de 5 céntimos, 7 monedas de 25 céntimos, 5 monedas de 50 céntimos y 111 pines de la Confederación Española de Derechas Autónomas (CEDA).

Como muestra representativa para el estudio se han escogido dos monedas de 5 céntimos y tres pines de la CEDA (Figura 1).

Las primeras son de aleación base hierro, de un espesor de 2 mm, emitidas por la Segunda República entre 1937 y 1938. En el anverso presentan la leyenda «REPÚBLICA ESPAÑOLA» frente a una cabeza de mujer con gorro. En el reverso se lee «5 CÉNTIMOS 1937» dentro de un círculo de espigas. Aunque la ceca oficial es Madrid, estas en realidad se acuñaron en la ciudad alicantina de Aspe. Esto se debe a que, ante el temor del avance de las tropas franquistas, la ceca se fue trasladando a diversas ciudades de la zona de Levante: Valencia, Castellón de la Plana y, finalmente, Aspe. De esta producción, también llama la atención la elección de la aleación en base hierro, apenas utilizada a lo largo de la historia para ser amonedada, y que es una clara consecuencia de la carestía de metales que padeció la República (Corporales, 2011: 188).



Figura 1. Moneda de 5 céntimos y pin de la CEDA del Archivo de la Guerra. Instituto del Patrimonio Cultural de España. Fotografías: Emma García.

Los pines, en cambio, están elaborados en aleación de base cobre, salvo el alfiler, que es de acero. En la lámina aparece el busto de Gil Robles, abogado y profesor de la Universidad de Salamanca que lideró la CEDA, flanqueado por la cruz emblema de la confederación y el escudo de España. En los bordes del rombo se puede leer Trabajo/Propiedad/Religión/Patria/Familia/Orden.

A la hora de evaluar el estado de estas piezas debe considerarse, por un lado, que se trata de materiales cuyo momento de fabricación o uso se produce en un contexto de guerra y, por otro, que han estado custodiadas en diversos almacenes y archivos, mezclados con todo tipo de materiales y probablemente no siempre en unas condiciones ambientales controladas.

2.2. Nuestra Señora de las Mercedes

El 5 de octubre de 1804, cuando la fragata de la Real Armada Española Nuestra Señora de las Mercedes venía del virreinato de Perú cargada con caudales y otros productos, fue atacada frente a las costas del Algarve por una escuadra británica. El ataque por sorpresa provocó su explosión y hundimiento frente al cabo de Santa María y con ello la muerte de al menos 275 personas, la mayoría de las que viajaban en el navío. Dado que la agresión se produjo en un periodo de paz entre ambas naciones, este hecho fue el detonante de la posterior declaración de guerra entre España e Inglaterra (Marcos, 2014; García, 2020: 194-198).

El pecio Las Mercedes permaneció perdido, y su carga, bajo el mar, hasta que en 2007 la empresa privada Odyssey Marine Exploration lo localizó y extrajo más de medio millón de monedas y unos pocos objetos, que fueron trasladados en su mayoría a Tampa (Florida). El Estado español decidió reclamar judicialmente la carga expoliada por ser parte de un yacimiento arqueológico subacuático producto de un evento histórico. Tras cinco años de litigio en un tribunal estadounidense el conjunto fue devuelto a España (Goold y de Cabo, 2014).

El conjunto recuperado consta de 212 monedas de oro, 309396 monedas de plata y 265157 concrecionadas en bloques, además de algunos restos de objetos pertenecientes al navío y a la tripulación como balas de cañón, poleas, tabaqueras, gemelos, hebillas de cinturón y calzado, cucharillas, restos textiles, entre otros (Artyco, 2015: 6).

Para el estudio se han seleccionado seis ejemplares de las monedas constituidas por una aleación de plata esterlina (92 % de Ag y 8 % de Cu), con valor de ocho reales, pertenecientes al sistema monetario español de época de los Borbones, durante el reinado de Carlos IV. Han sido fabricadas a máquina, con prensas de volantes, con el canto labrado para mayor seguridad. Estas presentan la efigie del rey en el anverso y el escudo coronado flanqueado por las columnas de Hércules con el lema PLVS VLTRA en el reverso. Acuñadas entre 1797 y 1804, y en dos cecas: Lima y Potosí¹ (Figura 2).

El estado de conservación de las monedas está marcado por su procedencia subacuática. En general presentan gruesas pátinas conformadas por los productos de corrosión, generados por las condiciones marinas aeróbicas, y los depósitos de concreciones procedentes del lecho marino (Angelini, Grassinni y Tusa, 2013). Asimismo, ha de considerarse que las monedas fueron sometidas a tratamientos de restauración todavía desconocidos por parte de la empresa Odyssey Marine Exploration (Artyco, 2015: 6-7).

¹ Aunque en el conjunto monetario de Nuestra Señora de las Mercedes hay reales de a ocho de plata de cuatro cecas (Lima, Potosí, México, y Santiago), solo se han seleccionado monedas de las dos cecas más repetidas en el conjunto, Lima y Potosí (Marcos, Otero y Grañeda, 2014: 342).



Figura 2. Monedas de 8 reales de plata de la fragata Nuestra Señora de las Mercedes. Instituto del Patrimonio Cultural de España. Fotografías: Soledad Díaz.

3. Métodos

Al pretenderse una metodología ágil, eficiente y portátil se eligieron dos técnicas espectroscópicas ya ampliamente testadas en estudios de patrimonio *in situ*. De este modo, se escogieron la fluorescencia de rayos X (FRX) y la espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS).

3.1. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica de análisis de la composición elemental que se fundamenta en la emisión de radiación por parte de los materiales cuando estos son excitados por rayos X. Cuando los fotones del haz de rayos X alcanzan los átomos de la muestra, si estos tienen la energía suficiente, pueden llegar a provocar, a través del efecto fotoeléctrico, la eyección de electrones de los orbitales internos, creándose vacantes en los mismos. Estas vacantes suponen un estado inestable para el átomo, por lo tanto, para recuperar la estabilidad, los electrones de los orbitales más externos ocupan dichas vacantes. En ese salto de orbitales la diferencia de energía entre ambos niveles se emite en forma de rayos X. Es decir, se emite una señal que es característica del átomo en cuestión (Respaldiza *et al.*, 2017: 256).

La FRX es, posiblemente, la técnica espectroscópica más aplicada en la caracterización de materiales del patrimonio cultural, cuyo uso se remonta a los años cincuenta (Hall, 1960), aunque fue en los años ochenta y noventa cuando alcanzó su máxima popularidad aplicándose a todo tipo de materiales, como vidrios, minerales, pigmentos, metales, cerámicas, etc. (Ferreti, 2000: 285). Este gran auge se debe a la no invasividad y rapidez de la técnica, que ofrece resultados casi instantáneos fáciles de interpretar, lo que se añade al gran desarrollo tecnológico de los equipos portátiles (Yatsuk *et al.*, 2022).

En el ámbito de los materiales numismáticos ya existen numerosos trabajos en los que la FRX ha permitido, por ejemplo, caracterizar la producción de las cecas y establecer relaciones lógicas entre la situación política y la calidad de la aleación (Gorghinian *et al.*, 2013), asentar hipótesis sobre la proveniencia de los metales usados en la acuñación (Baldassarri *et al.*, 2014) o evaluar los cambios compositivos en superficie debido a los procesos de corrosión (Felix *et al.*, 2020).

Para la realización de este estudio se ha empleado el equipo de FRX del IPCE, modelo ARTAX TM 400 de Bruker (Figura 3). Este posee un tubo de rayos X con ánodo de Rh, minifoco (1,2 x 0,1 mm²) con colimador con una resolución lateral media entre 0,2 mm y 1,5 mm y motor de posicionamiento de pasos que permite elegir el área de análisis con gran precisión. El detector utilizado es de deriva de silicio (SDD).

Todos los análisis se realizaron en atmósfera de aire y empleando los mismos parámetros en ambos conjuntos: haz de rayos X de 1 mm de diámetro, energía de 50 KeV, intensidad de 700 μ A y tiempo de exposición de 30 s.

3.2. Espectroscopía de plasma inducido por láser

La espectroscopía de plasma inducido por láser, habitualmente denominada por su acrónimo en inglés, LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), es una técnica que emplea un láser pulsado

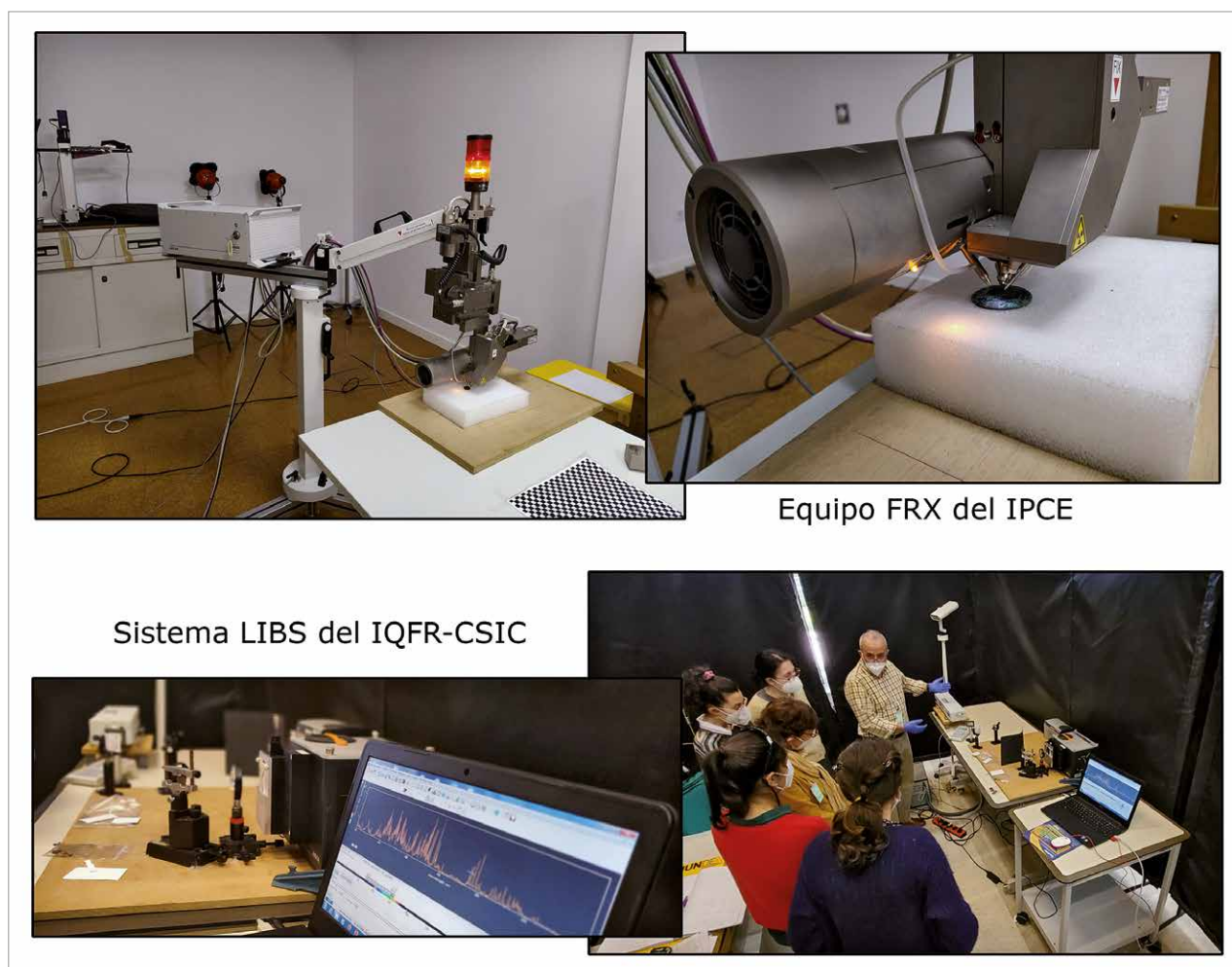


Figura 3 Imágenes de los análisis realizados en el IPCE con FRX y LIBS. Instituto del Patrimonio Cultural de España. Fotografías: Inmaculada Donate (FRX) y Miriam Bueso (LIBS).

(típicamente con duración en el rango de los nanosegundos) para inducir la ablación de una cantidad minúscula de material de la superficie del objeto o muestra a analizar. Tras este proceso de ablación se genera una pluma de plasma, con contenido en iones, electrones y átomos en sus respectivos estados excitados. La detección de las emisiones luminosas del plasma con un detector de carga acoplada, tras su dispersión utilizando un espectrógrafo, permite la determinación de la composición elemental del material ablacionado. Por tanto, el análisis espectral de los plasmas de ablación revela la composición elemental de la superficie de las muestras (Cremers y Radziemski, 2006; Anglos y Detalle, 2014; Anglos, 2019).

Comparada con la FRX, LIBS es una técnica más reciente, pues su desarrollo ha sido supeditado a la evolución de la tecnología láser y este no fue inventado hasta 1960. No obstante, en apenas unas décadas su progreso ha llegado a colocar la técnica LIBS como una de las primeras espectroscopías que opera en Marte. El Curiosity Rover, que llegó al planeta rojo en 2012, lleva incorporado un sistema LIBS (CHEMCAM) para analizar las rocas y el suelo de Marte en busca de evidencia de vida (Singh y Thakur, 2020: xv).

En el ámbito del patrimonio cultural, la espectroscopía LIBS ha ido ganando presencia a partir de la segunda mitad de los años noventa, cuando permitió unos análisis sistemáticos (Anglos y Detalle, 2014: 532). Son ya considerables sus aplicaciones en el estudio de vidrios (Müller y Stege, 2003; Martínez-Weinbaum *et al.*, 2021), cerámicas (Melessanaki *et al.*, 2002; Genc Oztoprak, Sinmaz y Tülek, 2016), capas pictóricas o policromías (Anglos, Couris y Fotakis, 1997), materiales pétreos (Castillejo *et al.*, 2020) y por supuesto metales (Corsi *et al.*, 2005; Fortes *et al.*, 2005). Incluso se ha aprovechado el hecho de poder registrar espectros individuales tras sucesivos pulsos láser en un mismo punto para obtener información estratigráfica en profundidad, muy útil en el caso de las pinturas murales (Alberghina *et al.*, 2014).

Restringiéndose a la numismática, aunque pocos, ya existen trabajos que indican la efectividad de LIBS en este ámbito, como, por ejemplo, en el estudio de la evolución de las aleaciones empleadas a lo largo de los años y la influencia de los acontecimientos históricos en ellas (Pardini *et al.*, 2012), la detección de aditivos a las aleaciones para mejorar sus propiedades (Awasthi *et al.*, 2016) o en la caracterización estratigráfica de posibles recubrimientos superficiales (Gaudiuso, Uhlir y Griesser, 2019).

Para este trabajo el equipo del IQFR-CSIC fue desplazado al IPCE (Figura 3). El sistema LIBS está integrado por una fuente láser Q-switched Nd:YAG, operando en su 4º armónico a 266 nm, con pulsos de 6 ns y una tasa de repetición de 1Hz. El análisis espectral y la detección de las emisiones del plasma se realiza mediante un espectrógrafo Czerny-Turner de 0,2 m (Andor, Shamrock Kymera-193i-A), equipado con una red de difracción de 1200 líneas/mm (intensificada a 500 nm) y acoplado a una cámara ICCD de Andor Technology (iStar CCD 334, 1024 x 1024 píxeles activos, tamaño de píxel de 13 µm x 13 µm) con resolución temporal.

En todas las medidas, realizadas al aire y en las mismas áreas que las llevadas a cabo con FRX, se emplearon pulsos láser con una fluencia de 6 J/cm². Los espectros obtenidos son el resultado de la acumulación de cinco espectros individuales que se recogieron con un retraso con respecto a la llegada del pulso láser y una ventana temporal de 500 ns y 3 µs, respectivamente, y con una resolución espectral de 0,2 nm. Se utilizó un filtro de corte de 300 nm para evitar la luz dispersada por la superficie y el segundo orden de emisiones a longitudes de onda cortas.

4. Resultados y discusión

4.1. Determinación de aleaciones

Para la determinación de las aleaciones componentes de las diferentes piezas se han realizado ensayos en áreas sin corrosión, siempre que ha sido posible.

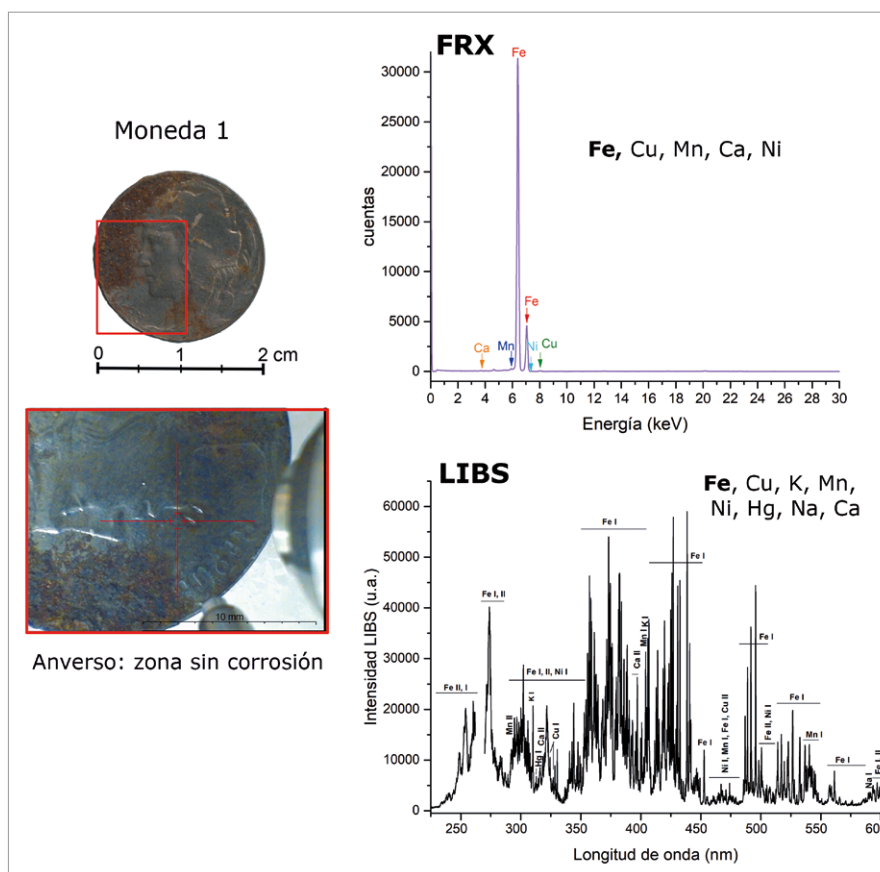


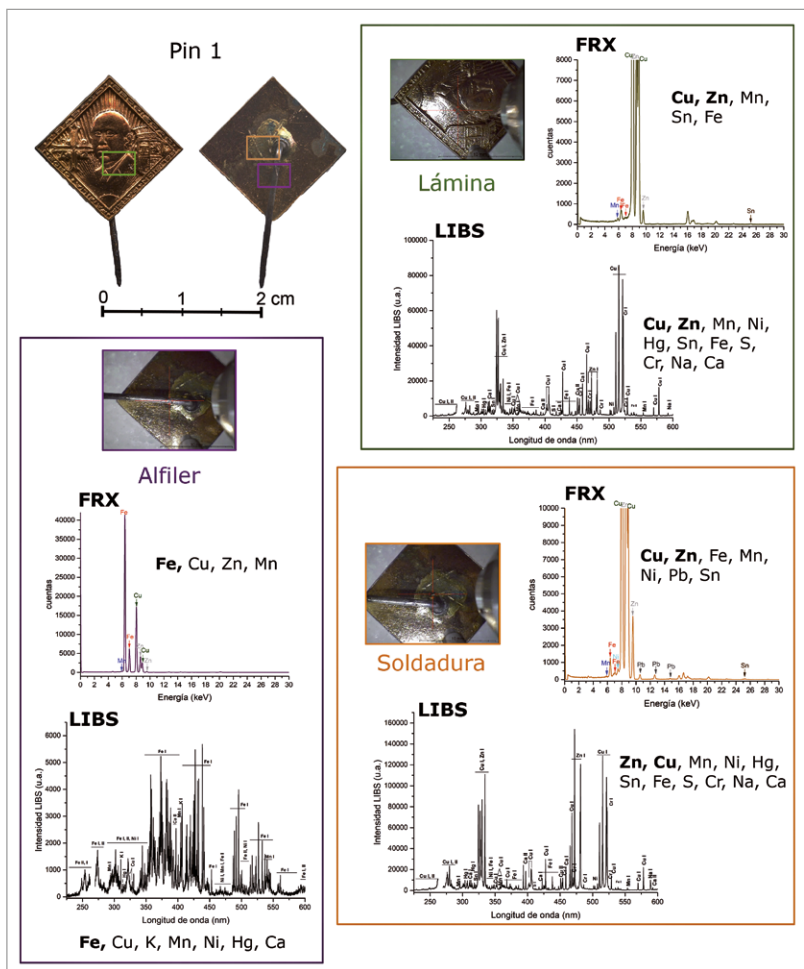
Figura 4. Espectros FRX y LIBS de una zona sin corrosión de una moneda de 5 céntimos del Archivo de la Guerra. Instituto del Patrimonio Cultural de España

En el caso de las monedas de 5 céntimos del Archivo de la Guerra, la FRX indica la presencia mayoritaria de hierro, junto con algunos elementos minoritarios como cobre (Cu), manganeso (Mn), calcio (Ca) o níquel (Ni). El resultado del análisis con LIBS es coincidente, salvo que este puede detectar otros elementos minoritarios como potasio (K), sodio (Na) y mercurio (Hg) (Tabla 1 y Figura 4). Por tanto, se confirma el empleo de una aleación de hierro con numerosas impurezas, probablemente relacionado con la reutilización de materiales debido a la carestía del periodo de guerra antes mencionado. Entre dichas impurezas llama especial atención el Hg, el cual podría revelar información sobre los métodos metalúrgicos empleados. El Hg se caracteriza por reducir los puntos de fusión de las aleaciones o amalgamas en las que es añadido y por hacerlas más fluidas, permitiendo una mayor manejabilidad de las mezclas en los procesos de fundición, tanto en molde como en estampación mecánica (Hesse, 2007: 120-121).

Los análisis sobre las diferentes partes de los pines identifican una aleación de Cu y zinc (Zn) (latón) en la lámina, un acero común en el alfiler y latón con alto porcentaje de Zn en la soldadura de unión de la lámina con el alfiler. Este alto contenido en Zn rebaja el punto de fusión de la aleación permitiendo trabajar a una temperatura más baja que el punto de fusión de la lámina y el alfiler, evitando daños involuntarios. Nuevamente, destaca la numerosa presencia de elementos minoritarios: Mn, estaño (Sn), Ni, cromo (Cr), plomo (Pb), Hg, potasio (K), Na, Ca y S, detectados en su mayoría por la técnica LIBS. Posiblemente, algunos de ellos se deban a la presencia de depósitos o de productos de corrosión, pues, aunque se trate de zonas limpias a simple vista, es imposible que una superficie esté completamente libre de suciedad y/o corrosión, aunque en su mayoría podrían ser consecuencia del reciclaje de materiales metálicos. Cabe destacar, como se ha visto previamente en las monedas, la presencia del Hg en todos los pines (Tabla 1 y Figura 5).

Tabla 1. Composiciones elementales de las áreas sin corrosión de piezas de ambos conjuntos determinadas por FRX y LIBS. Los elementos mayoritarios se destacan en negrita

	FRX	LIBS
«Archivo de la Guerra»		
Moneda 1: sin corrosión 1	Fe , Cu, Mn, Ca, Ni	Fe , Cu, K, Mn, Ni, Hg, Na, Ca
Moneda 1: sin corrosión 2	Fe , Cu, Mn, Ca, Ni	Fe , Cu, K, Mn, Ni, Hg, Na, Ca
Moneda 2: sin corrosión	Fe , Cu, Mn, Ca, Ni	Fe , Cu, K, Mn, Ni, Hg, Na, Ca
Pin 1: lámina	Cu, Zn , Fe, Mn, Sn	Cu, Zn , Mn Ni, Hg, Sn, Fe, S, Cr, Na, Ca
Pin 1: alfiler	Fe , Cu, Zn, Mn, Sn	Fe , Cu, K, Mn, Ni, Hg, Ca
Pin 1: soldadura	Cu, Zn , Fe, Mn, Ni, Pb, Sn	Zn, Cu , Mn Ni, Hg, Sn, Fe, S, Cr, Na, Ca
Pin 2: lámina	Cu, Zn , Fe, Mn	Cu, Zn , Mn, Ni, Hg, Sn, Fe, S, Cr, Na, Ca
Pin 2: alfiler	Fe , Cu, Zn, Mn	Fe , Cu, K, Mn, Ni, Hg, Ca
Pin 2: soldadura	Cu, Zn, Fe , Mn	Zn, Cu , Mn Ni, Hg, Sn, Fe, S, Cr, Na, Ca
Pin 3: lámina	Cu, Zn , Fe, Mn, Ni	Cu, Zn , Mn, Ni, Hg, Sn, Fe, S, Cr, Ca
Pin 3: alfiler	Fe , Cu, Zn, Mn	Fe , Cu, K, Mn, Ni, Hg, Ca
Pin 3: soldadura	Cu, Zn , Fe, Mn, Pb	Zn, Cu , Mn Ni, Hg, Sn, Fe, S, Cr, Na, Ca
«Nuestra Señora de las Mercedes»		
NSM_A241_1802_Potosí: reverso zona limpia	Cu, Br, Ag , Cl, Pb	Ag , Cu, Mg, Hg, Co, Fe, Ca, Cr, Na
NSM_A241_1803_Lima: reverso zona limpia	Br, Ag, Cu , Cl, Ca, Fe, Pb	Ag, Cu , Fe, Mg, Ni, Ca, Al, Cr, Ba, Na
NSM_A112_1803_Lima: reverso zona limpia	Ag, Cu , Fe, Br, Cl, Ca, Pb, Hg	Ag , Cu, Fe, Ca, Cr, Sr, Na
NSM_A473_1797_Potosí: reverso zona limpia	Ag, Br, Cu , Cl, Pb, Ni	Ag , Cu, Ni, Fe, S, Na

**Figura 5.** Espectros FRX y LIBS de la lámina, el alfiler y la soldadura de unión de un pin de la CEDA del Archivo de la Guerra. Instituto del Patrimonio Cultural de España.

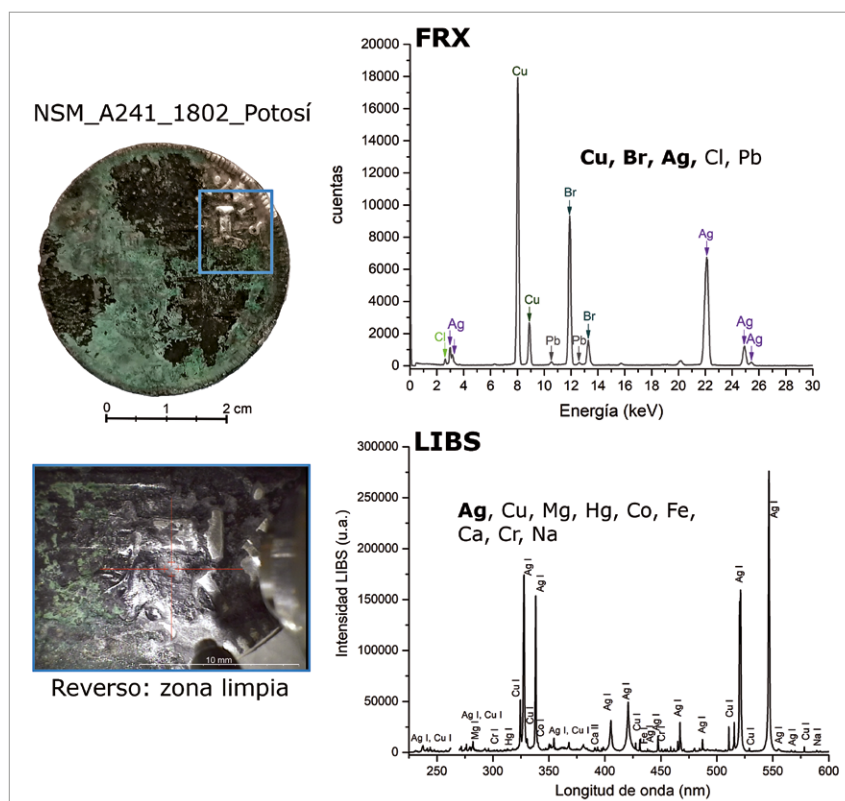


Figura 6. Espectros FRX y LIBS de una zona limpia de un real de a ocho de plata de la fragata Nuestra Señora de las Mercedes. Instituto del Patrimonio Cultural de España.

Por último, en las monedas de plata de Nuestra Señora de las Mercedes, los estudios certifican la aleación de Ag-Cu, en mayor proporción el primero, y metodológicamente LIBS vuelve a ser más efectivo en la detección de los elementos minoritarios: Ni, cobalto (Co), Hg, magnesio (Mg), Ca, Na, Cr, bario (Ba), estroncio (Sr) y S. (Tabla 1 y Figura 6). El Ni y el Co son impurezas habituales en los minerales del Cu, mientras el Hg se utilizaba habitualmente en las haciendas de beneficio² en el proceso de amalgama para refinar la plata (Sonneschmidt, 1825). No obstante, la detección de Pb mediante la FRX impide descartar el método de la copelación, si bien el Pb también puede ser una impureza de los minerales de la Ag y/o del Cu. El resto de elementos como en casos anteriores son de los compuestos que forman la capa de deterioro y serán comentados en el apartado siguiente.

Los resultados en ambos conjuntos muestran la concordancia entre ambas técnicas utilizadas en cuanto a los elementos mayoritarios en las aleaciones y ejemplifican la mayor sensibilidad de LIBS, en comparación con FRX, en la detección de los elementos presentes en baja proporción.

4.2. Estudio de las capas de deterioro

Un aspecto importante para la lectura de las piezas numismáticas es su restauración y estabilización, para ello es fundamental conocer la composición de las capas de deterioro. En los metales estas capas engloban dos grupos de compuestos: los productos de la corrosión y los depósitos y/o suciedad.

² Las haciendas de beneficio o lavaderos eran las fincas de la Nueva España que se dedicaban a la extracción y refinamiento de la plata a partir de minerales de baja ley. En ellas se molía la mena, se agitaba mezclada con sal y mercurio, después se lavaba la amalgama (mezcla resultante) y finalmente en el llamado desazogado (fundición de la mezcla) se separaba la plata del mercurio (de León Meza, 1998).

Tabla 2. Composiciones elementales de las corrosiones y costras de piezas de ambos conjuntos determinadas por FRX y LIBS. Los elementos mayoritarios se destacan en negrita

	FRX	LIBS
«Archivo de la Guerra»		
Moneda 1: corrosión	Fe , Cu, Mn, Ca, Ni	Fe , Cu, K, Mn, Ni, Hg, Na , Ca
Moneda 2: corrosión	Fe , Cu, Mn, Ca, Ni	Fe , Cu, K, Mn, Ni, Hg, Na, Ca
Pin 2: reverso corrosión	Cu, Zn , Fe, Mn	Cu, Zn, Fe , Mn, Ni, Hg, Sn, S, Cr, Na, Ca
Pin 3: reverso corrosión	Cu, Zn , Fe, Mn	Cu, Zn , Mg, Mn, Ni, Hg, Sn, Fe, S, Cr, Na, Ca
«Nuestra Señora de las Mercedes»		
NSM_A289_1801_Lima: anverso costra negra 2	Br, Ag , Cu, Cl	Ag , Cu, Ca
NSM_A289_1801_Lima: anverso costra verde	Cu , Ag, Br, Cl, Fe, Pb	Ag , Cu
NSM_A241_1803_Lima: reverso costra verde	Cu, Br, Ag , Cl, Fe	Ag , Cu, Fe, Mg, Ni, Ca, Al, Cr, Ba, Na
NSM_A473_1797_Potosí: anverso costra negra	Cu, Ag, Br , Cl, Fe	Ag , Cu, Ni, Fe, S, Na
NSM_112_1803_Lima: reverso costra blanca	Ag, Cu, Fe , Br, Cl, Ca, Mg, Pb, Hg	Ag , Cu, Mg, Fe, Zr, Ca, Cr, Sr, Na

En las áreas corroídas de las monedas de cinco céntimos del Archivo de la Guerra, tanto los análisis de FRX como los de LIBS apuntan lo esperado, la presencia de óxidos y oxihidróxidos de Fe. Además, LIBS detecta elementos propios de los posibles depósitos superficiales como el Ca, K y Na (Tabla 2 y Figura 7). Este último elemento es común encontrarlo en las superficies de las monedas cuando son manipuladas con las manos sin protección, ya que el cloruro de sodio (NaCl) es uno de los componentes principales de la transpiración humana (Selwyn, 2004: 37).

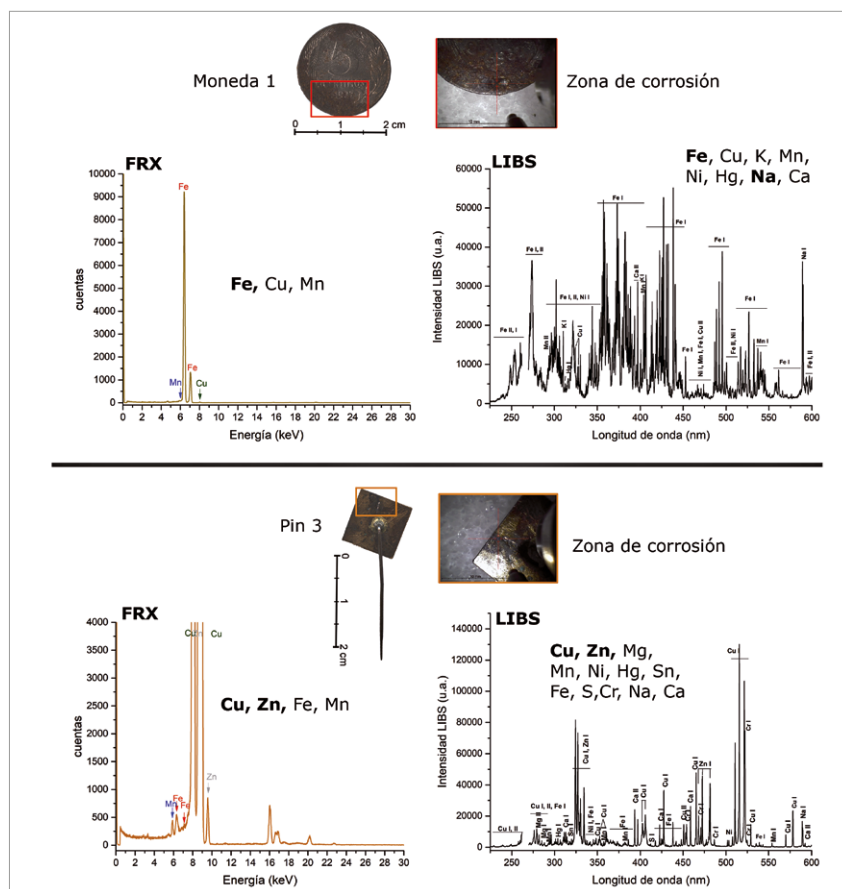


Figura 7. Espectros FRX y LIBS de las corrosiones de piezas del Archivo de la Guerra. Instituto del Patrimonio Cultural de España.

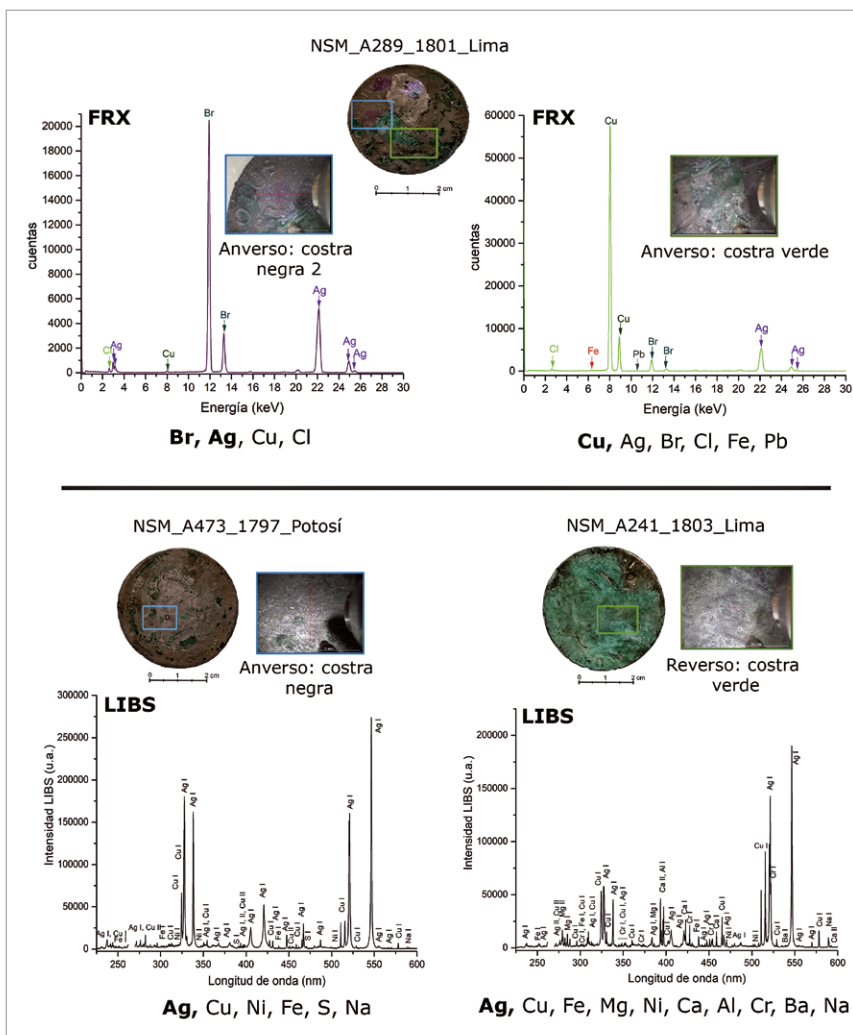


Figura 8. Espectros FRX y LIBS de costras de las monedas de plata de la fragata Nuestra Señora de las Mercedes. Instituto del Patrimonio Cultural de España.

En las zonas de corrosión observadas en el anverso de los pines los estudios de FRX únicamente señalan la presencia de Fe y Mn, como posibles elementos exógenos. Mientras LIBS es capaz de identificar otros elementos propios de depósitos (Mg, Na y Ca) y el azufre, indicativo de la formación de sulfuros en la superficie del latón (Tabla 2 y Figura 7).

Finalmente, en el caso de las monedas del Nuestra Señora de las Mercedes, solo la técnica de FRX ha permitido caracterizar los principales compuestos de corrosión de la Ag y el Cu subacuáticos: los cloruros y bromuros. Esto se debe a la incapacidad de LIBS para detectar elementos volátiles, como el Cl y el Br al recombinarse rápidamente con elementos de la atmósfera o de la muestra y evitar, de esta manera, su emisión atómica (Cremers y Radziemski, 1983: 466-468). En cambio, LIBS ha permitido detectar la presencia de sulfuros, de elementos propios de los depósitos superficiales (Al, Mg y Na) y de impurezas de los compuestos del lecho marino (Ba, Cr, Zr y Sr) (Tabla 2 y Figura 8).

Estos resultados demuestran cómo la combinación de ambas técnicas ofrece una caracterización completa de las capas de deterioro. Los elementos que no son detectados por FRX por su menor sensibilidad a los elementos ligeros (Shackley, 2011: 30) son detectados por LIBS, mientras que los elementos volátiles y reactivos que no pueden ser detectados por LIBS son fácilmente captados por FRX.

5. Conclusiones

El estudio llevado a cabo sobre una selección de piezas de dos conjuntos numismáticos mediante LIBS y FRX demuestra la complementariedad de ambas técnicas. Sus diferentes limitaciones y capacidades se combinan de modo que la suma de las dos permite obtener una interpretación correcta y más completa de los resultados.

Se establece así una metodología de estudio rápida y eficaz para grandes conjuntos numismáticos y que puede desarrollarse *in situ*. Un primer barrido de análisis con FRX seguido de análisis puntuales con LIBS, procurando así la menor invasividad sobre las piezas, son suficientes para determinar la composición del núcleo metálico y de las capas de deterioro en superficie. Estos datos, junto con los generados por los estudios históricos del contexto, permiten conocer mejor las técnicas metalúrgicas empleadas, la disponibilidad de materiales e, incluso, la situación política y social, alcanzándose así una lectura completa de las monedas como documento histórico. Y, por supuesto, aportan la información necesaria para la conservación material de las piezas.

En lo referente a los propios conjuntos, en el caso del Archivo de la Guerra, los estudios confirman el momento de carestía de materiales metálicos, lo que conduce a escoger una aleación de hierro, poco común, para acuñar monedas y recurrir a la reutilización de metales. Asimismo, se abre una línea de investigación para conocer de qué modo se obtenían los metales en esas cecas que iban trasladándose durante el período de guerra y qué papel podría jugar el mercurio. En el caso de las monedas de la fragata Nuestra Señora de Las Mercedes, los resultados confirman lo ya apuntado en la documentación histórica, señalando el uso de la técnica de la amalgama de mercurio en el refinado de la plata. Asimismo, añaden información sobre el estado de conservación de unas piezas afectadas por una agresiva corrosión e intervenidas con un tratamiento aún desconocido.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por la Agencia Estatal de Investigación (AEI) a través del proyecto PID2019-104124RB-I00/AEI/1013039/501100011033, del proyecto europeo H2020 IPERION HS (Integrated Platform for the European Research Infrastructure ON Heritage Science, GA 871034) y del proyecto de la Comunidad de Madrid TOP Heritage-CM (Tecnologías en Ciencias del Patrimonio, S2018/NMT_4372). Se agradece el apoyo de la Plataforma Interdisciplinar del CSIC «Patrimonio Abierto: Investigación y Sociedad» (PTI-PAIS).

Bibliografía

- ALBERGHINA, M. F., BARRACO, R., BRAI, M. *et al.* (2015): «LIBS and XRF analysis for a stratigraphic study of pictorial multilayer surfaces». *Periodico Di Mineralogia*, 84 (3A), pp. 569-589.
- ALET RESTAURACIÓN S.L. (sin publicar): *Memoria de conservación preventiva de un conjunto de bienes del Archivo de la Guerra depositados en el almacén de bienes culturales del IPCE*. Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid.
- ÁLVAREZ, S. A. (2019): *Estudio de la evolución del contenido en cobre de las monedas de 1 y 2 centavos de Sol que circularon entre 1863 y 1949 en el Perú*. Licenciatura de Química, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima.
- ANGELINI, E., GRASSINI, S. y TUSA, S. (2013): «Underwater corrosion of metallic heritage artefacts». En: Dillmann, P. *et al.* (eds.) *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

- ANGLOS, D. (2019): «Laser-induced breakdown spectroscopy in heritage science». *Physical Sciences Reviews*, 4 (7).
- ANGLOS, D., COURIS, S. y FOTAKIS, C. (1997): «Laser diagnostics of painted artworks: laser-induced breakdown spectroscopy in pigment identification». *Applied spectroscopy*, 51 (7), pp. 1025-1030.
- ANGLOS, D. y DETALLE, V. (2014): «Cultural heritage applications of LIBS». En: Musazzi, S. y Perini, U. (eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Berlín, Heidelberg: Springer, pp. 531-554.
- ARTYCO S. L. (2015): *Estudios previos, evaluación, eficacia y sostenibilidad de tratamientos de piezas numismáticas halladas en la fragata Nuestra Señora de las Mercedes*. Arqua, Cartagena.
- ASENJO, I. (2021): «Consideraciones sobre el arte de la medalla fundida». *XVI Congreso Nacional de Numismática. Tesoros y hallazgos monetarios: protección, estudio y musealización*. Barcelona, 28-30 de noviembre 2018. Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya; Madrid: RCM-FNMT, tomo II, pp. 853-870.
- AWASTHI, S., KUMAR, R., RAI, G. K. *et al.* (2016): «Study of archaeological coins of different dynasties using libs coupled with multivariate analysis». *Optics and Lasers in Engineering*, 79, pp. 29-38.
- BALDASSARRI, M., CAVALCANTI, G. D. H., FERRETI, M. *et al.* (2014): «X-Ray Fluorescence Analysis of XII–XIV Century Italian Gold Coins». *Journal of Archaeology*, 2014.
- CANO, P. D. (2019): «La producción de plata y la escasez de moneda en el norte de Nueva España en el siglo XVIII». *Revista Numismática HÉCATE*, (6), pp. 190-203.
- CASTILLEJO, M., OUJJA, M. y SANZ, M. (2020): «Espectroscopias y microscopias láser al servicio del patrimonio cultural». *La Ciencia y el Arte VII. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*. Madrid: Secretaría General Técnica, Subdirección General de Atención al Ciudadano, Documentación y Publicaciones, Ministerio de Cultura y Deporte, pp. 231-250.
- CORPORALES, C. (2011): «Moneda y Guerra Civil Española: Delitos monetarios». *Ab Initio: Revista digital para estudiantes de Historia*, 2 (1), pp. 169-202.
- CORSI, M., CRISTOFORETTI, G., GIUFFRIDA M. *et al.* (2005): «Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique». *Microchimica Acta*, 152 (1), pp. 105–111.
- CREMERS, D. A. y RADZIEMSKI, L. J. (1983): «Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry». *Analytical Chemistry*, 55 (8), pp. 1252-1256.
- DE LEÓN, C. R. (1998): *Minas y haciendas de beneficio: memoria histórica-descriptiva de algunos reales de minas de la Nueva Galicia en el siglo XVIII*. Tesis de licenciatura en Historia, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco.
- FELIX, V. S., PEREIRA, M. O., FREITAS, R. P. *et al.* (2020): «Analysis of silver coins from colonial Brazil by hand held XRF and micro-XRF». *Applied Radiation and Isotopes*, 166.
- FERRETI, M. (2000): «X-ray fluorescence applications for the study and conservation of cultural heritage». En: Creagh, D. C. y Bradley, D. A. (eds.) *Radiation in Art and Archaeometry*. Países Bajos: Elsevier Science, pp. 285-296.
- FORTES, F. J., CORTES, M., SIMON, M. D. *et al.* (2005): «Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry». *Analytica Chimica Acta*, 554 (1-2), pp. 136-143.
- GARCÍA, S. (2020): «Los protagonistas del último viaje de la fragata Nuestra Señora de las Mercedes: fuentes y representaciones». En: González, M. D. e Igual, D. (eds.) *El mar vivido. Perfiles sociales de las gentes de mar en la larga duración (siglos XV-XXI), vol. 170*. Cuenca: Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, pp. 193-214.

- GAUDIUSO, R., UHLIR, K. y GRIESSER, M. (2019): «Micro-invasive depth profile analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): the case of mercury layers on Sasanian coins». *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34 (11), pp. 2261-2272.
- GENC OZTOPRAK, B., SINMAZ, M. A. y TÜLEK, F. (2016): «Composition analysis of medieval ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)». *Applied Physics A*, 122 (5), pp. 1-11.
- GOOLD, J. A. y DE CABO, E. (2014): «España gana el caso Nuestra Señora de las Mercedes: un éxito jurídico, histórico y cultural». *El último viaje de la fragata Mercedes. La razón frente al expolio. Un tesoro cultural recuperado*. Madrid: Museo Naval y Museo Arqueológico Nacional, pp. 25-33.
- GORDÓN, A. (2021): «Aplicación de la numismática en el estudio del siglo III d.C.». *V Jornadas Doctorales en Ciencias de la Antigüedad de la Universidad de Zaragoza. Nuevas Metodologías y modelos de investigación en Ciencias de la Antigüedad*. Zaragoza, 21 y 22 de noviembre 2019. Zaragoza: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, pp. 141-166.
- GORGHINIAN, A., ESPOSITO, A., FERRETI, M. *et al.* (2013): «XRF analysis of Roman Imperial coins». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 309, pp. 268-271.
- HALL, E. T. (1960): «X-ray fluorescent analysis applied to archaeology». *Archaeometry*, 3 (1), pp. 29-35.
- HERRERO ALBIÑANA, C. (1994): *Introducción a la Numismática antigua (Grecia y Roma)*. Madrid: Editorial Complutense.
- HESSE, R. W. (2007): *Jewelrymaking through history: an encyclopedia*. Westport, Connecticut: Greenwood Publishing Group.
- HOWGEGO, C. (1992): «The Supply and Use of Money in the Roman World 200 B.C. to A.D. 300». *The Journal of Roman Studies*, 82, pp. 1-31.
- IPCE (s.f.): *Archivo de la Guerra*. Disponible en: <https://ipce.culturaydeporte.gob.es/documentacion/archivo/fondos-del-archivo/archivo-de-la-guerra.html> [Consulta: 25 de noviembre de 2022].
- MARCOS, C. (2014): «El último viaje de la fragata Mercedes. Un tesoro cultural recuperado». *El último viaje de la fragata Mercedes. La razón frente al expolio. Un tesoro cultural recuperado*. Madrid: Museo Naval y Museo Arqueológico Nacional, pp. 53-67.
- MARCOS, C., OTERO, P. y GRAÑEDA, P. (2014): «Las monedas de la fragata Nuestra Señora de las Mercedes». *El último viaje de la fragata Mercedes. La razón frente al expolio. Un tesoro cultural recuperado*. Madrid: Museo Naval y Museo Arqueológico Nacional, pp. 337-350.
- MARTÍNEZ-WEINBAUM, M., OUJJA, M., PALOMAR, T. *et al.* (2021): «Caracterización de capas de alteración de vidrio medieval modelo mediante espectroscopía láser y microscopía óptica no lineal». *Curso Nuevas perspectivas en la aplicación de nanomateriales en conservación y restauración de patrimonio*. Zaragoza, 5-8 de julio 2021. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- MELESSANAKI, K., MATEO, M., FERRENCE, S. C. *et al.* (2002): «The Application of LIBS for the Analysis of Archaeological Ceramic and Metal Artifacts». *Applied Surface Science*, 197, pp. 156-163.
- MORA, G. (2005): «Origen de los estudios numismáticos en España: el manuscrito perdido de Felipe de Guevara y otros tratados del s. XV». *XIII Congreso Internacional de Numismática*. Madrid, 15-17 de septiembre 2003. Madrid: Ministerio de Cultura, pp. 77-83.
- MÜLLER, K. Y STEGE, H. (2003): «Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses». *Archaeometry*, 45 (3), pp. 421-433.

- PARDINI, L., EL HASSAN, A., FERRETTI, M. *et al.* (2012): «X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy analysis of Roman silver denarii». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 74, pp. 156-161.
- RADZIEMSKI, L. J. y CREMERS, D. A. (2006): *Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis*. Inglaterra: John Wiley & Sons.
- RESPALDIZA M. A., SCRIVANO, S., AGER F. J. *et al.* (2017): «Uso de microfluorescencia de rayos X y otras técnicas nucleares no destructivas para el estudio de joyas y metales arqueológicos». En: *La Ciencia y el Arte VI. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*. Madrid: Secretaría General Técnica, Subdirección General de Documentación y Publicaciones, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, pp. 255-268. Disponible en: https://www.libreria.culturaydeporte.gob.es/libro/la-ciencia-y-el-arte-vi-ciencias-experimentales-y-conservacion-del-patrimonio_1495/. [Consulta: 25 de septiembre de 2022].
- ROMA, A. (2022): *El funcionamiento de la moneda en la economía del siglo XII en León y Castilla*. Madrid: CSIC.
- SEGOVIA, R. (2015): «El tesorillo numismático andalusí de la C/ Santa Julia de Mérida (Badajoz). Circulación y ocultación monetaria durante la Fitna del Califato de Córdoba». *Cuadernos Emeritenses*, 39.
- SELWYN, L. (2004): *Metals and corrosion: a handbook for the conservation professional*. Canada: Canadian Conservation Institute.
- SHACKLEY, M. S. (ed.) (2011): «An introduction to X-ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology». En: *X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology*. New York: Springer, pp. 7-44.
- SINGH, J. P. y THAKUR, S. N. (2020): *Laser-induced breakdown spectroscopy*. 2ª edición. Hungría: Elsevier.
- SONNESCHMIDT, F. T. (1825): *Tratado de la amalgamación de Nueva España*. Paris, México: Galería de Bossange (padre).
- YATSUK, O., FERRETTI, M., GORGHINIAN, A. *et al.* (2022): «Data from Multiple Portable XRF Units and Their Significance for Ancient Glass Studies». *Molecules*, 27 (18), p. 6068.