



## Aplicación de la técnica PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) a la caracterización no destructiva de una pieza de ajuar funerario (siglo I d.c.) procedente de una excavación arqueológica (antiguo Hospital de las Cinco Llagas, Sevilla)

M<sup>o</sup>. E. ENRIQUE MAGARIÑO\*, A. RAMÍREZ DE ARELLANO\*, M.A. TABALES RODRÍGUEZ\*\*, A. RUIZ CONDE\*\*\*, P.J. SÁNCHEZ SOTO\*\*\*

\*Departamento de Física de la Materia Condensada, ICMSE, CSIC-USE, Sevilla

\*\*Departamento de Construcciones Arquitectónicas II, Universidad de Sevilla, Sevilla

\*\*\* Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-USE, Isla de la Cartuja, Sevilla

En el presente trabajo se ha realizado la caracterización de una pieza de ajuar funerario del Siglo I d.C. (anillo con pieza incrustada y grabada), encontrado en una excavación arqueológica en el antiguo Hospital de las Cinco Llagas de Sevilla, de la que inicialmente se desconocía su naturaleza cerámica o vítrea, utilizando las posibilidades que brindan una serie de técnicas instrumentales no destructivas ampliamente conocidas, como son microscopía óptica convencional, MEB-EDX, DRX y FRX. En este caso concreto se ha aplicado, además, la técnica de Emisión de Rayos X inducidos por partículas (Particle Induced X-ray Emission, PIXE). Dicha técnica permite extraer información de la composición química de una muestra para un análisis rápido de múltiples elementos traza. El estudio de esta interesante pieza pone de manifiesto la extrema calidad y precisión de la talla de las figuras o motivos, en particular algunos de ellos (garza y palma) a pesar del tamaño reducido de la misma, con efectos de relieve en el tallado del material aprovechando su propia constitución. El análisis de fases por DRX indica que la única fase cristalina constituyente del material es cuarzo y puede considerarse la pieza estudiada como una gema: cuarzo azul. La composición química de la gema determinada por FRX ha permitido comprobar que además de los elementos mayoritarios (Si y O), existen otros minoritarios, como son Ca y Fe (< 1,5 %), Na y Al (próximos al 0,3 %); otros elementos como Cl, K y P aparecen en porcentajes similares (0,2-0,25 %), además de Mg y S en porcentajes inferiores (ca. 0,08 %). Sin embargo, la aplicación de la técnica PIXE basada en haces de iones ha permitido determinar la presencia de Ti y V en la gema, lo que explicaría su coloración azul. Estos elementos deben encontrarse en forma iónica formando parte de la estructura cristalina del cuarzo. En consecuencia, esta técnica no destructiva permite encontrar una diferencia química importante entre zonas de una misma pieza, que no se aprecian mediante la aplicación de técnicas convencionales, con la ventaja añadida de utilizar directamente el objeto del análisis.

### Application of Particle Induced X-ray Emission (PIXE) technique to the non-destructive characterization of a burial-sample object (S.I. a.C.) coming from an archaeological excavation (formerly Hospital de las Cinco Llagas, Sevilla)

In this work, a non-destructive characterization of a burial-sample object dated S.I. a.C. (ring with an incusted material) coming from an archaeological excavation (former Hospital de las Cinco Llagas, Sevilla) has been carried out. The glass or ceramic nature of this sample was unknown. Several non-destructive techniques have been applied: optical microscopy, SEM-EDX, XRD and XRF. In this particular case, the technique Particle Induced X-ray Emission (PIXE) has been also applied. PIXE allows to obtain a fast information concerning chemical composition of trace elements using the object directly. The study of this interesting object indicates the extreme quality and accuracy of the engrave observed on its surface, for instance a long-legged bird and a palm leaf despite their reduced size. Relief effects have been observed in the engrave using the own constitution of this particular material. The XRD phase analysis demonstrates that crystalline quartz as single phase constitutes the incusted material of the ring considered as a gem: blue quartz. The chemical composition obtained from XRF analysis confirm the XRD result, with Si and O as main elements, although there are minority elements such as Ca and Fe (< 1,5 %), Na and Al (ca. 0,3 %). Other elements, such as Cl, K and P were detected in similar percentages (0,2-0,25 %), besides Mg and S (less than 0,08 %). However, the application of the PIXE technique based on ion beam analysis to this material allowed to demonstrate the presence of Ti and V, probably as ions in the quartz crystal structure which constitutes the gem. This experimental fact would then explain the blue colour observed in the gem. Consequently, PIXE as a non-destructive technique allows to find an important chemical difference between zones of the same object. There are some advantages, first of all that these chemical differences can not be accurately observed using other conventional techniques and secondly, the analysis is performed directly on the object, which is very interesting in studies on glass and ceramics samples of the Cultural Heritage.

## 1. INTRODUCCION

El presente trabajo es una contribución al estudio de materiales desde una perspectiva multidisciplinar, esto es, con la contribución de arqueólogos (Dr. Tabales Rodríguez), físicos (Lda. Enrique y Dr. Ramírez de Arellano), geólogos (Dr. Ruiz Conde) y químicos (Dr. Sánchez Soto) en el ámbito de la

Ciencia y Tecnología de Materiales que se considera una iniciativa de gran interés para estudios presentes y futuros en el campo de la cerámica y el vidrio. Tanto la colaboración multidisciplinar como interdisciplinar es una necesidad que se venía imponiendo desde las últimas décadas (1-4). Como

indican algunos autores (5), en los estudios sobre el Patrimonio Histórico no sólo es necesaria la colaboración de los propios historiadores y arqueólogos con los físicos, geólogos y químicos, sino que entre éstos últimos hace falta contar con especialistas en una gran variedad de materiales, como son los cerámicos, vítreos, metálicos, orgánicos, etc., además de una serie de técnicas específicas de investigación y estudio.

El objetivo de este trabajo ha sido, en una primera etapa, realizar una caracterización de una pieza de ajuar funerario (anillo), de la que se desconocía si se trataba de un material cerámico vidriado o un vidrio y que aparecía tallado con unos elementos decorativos. Para ello se utilizan las posibilidades que brindan una serie de técnicas instrumentales no destructivas ampliamente conocidas, como son la difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDX) y Fluorescencia de rayos X (FRX), complementadas con la microscopía óptica convencional.

En una segunda etapa del estudio, se ha aplicado la técnica de Emisión de rayos X inducidos por partículas (Particle Induced X-ray Emission, PIXE). En el presente caso, se han empleado protones. La aplicación de esta técnica permite extraer información de la composición química de una muestra para un análisis rápido de múltiples elementos traza (6-12). La técnica PIXE utilizada en esta investigación se considera muy adecuada para el estudio de piezas del Patrimonio Histórico-Artístico y de interés, a su vez, en cerámica y vidrio por su alta precisión y poder de resolución, además de su carácter no destructivo (9,11,12).

Así, pues, con el concurso de las técnicas más convencionales (DRX, MEB-EDX, FRX) y otras más avanzadas, como es la técnica PIXE, se puede conseguir suficiente información de diversos aspectos morfológicos, micromorfológicos y composicionales de piezas de gran valor histórico y artístico, tal como se pondrá de manifiesto a continuación con la metodología utilizada, pero sin alterar el objeto, estudiándolo en su conjunto. En concreto, en este caso interesan los aspectos micromorfológicos y composicionales del material constituyente de la pieza, de la que se desconocía su naturaleza cerámica y/o vítrea, así como de la propia estructura metálica en la que se encuentra incrustada.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Material estudiado

En una excavación arqueológica realizada por uno de los autores (Dr. M.A. Tabales Rodríguez), dentro del programa de rehabilitación y acondicionamiento del edificio histórico denominado Hospital de las Cinco Llagas de Sevilla, sede actual del Parlamento de Andalucía, se descubrió una tumba fechada entre los años 80-90 d.C. (Siglo I, época romana). Dicha tumba, de forma rectangular realizada con ladrillos y cubierta con losas cerámicas de gran tamaño, contiene los restos de una mujer joven de unos 20-25 años con signos claros de haber sido incinerada (13). Una de las piezas halladas como parte del ajuar funerario es un anillo, objeto del presente estudio. La parte central se considera la gema de la cual se desconocía si era un material cerámico vidriado o un vidrio y que a simple vista aparecía tallada con unos motivos. Dicha gema aparece incrustada en un bastidor de naturaleza aparentemente metálica pero que presenta una marcada oxidación, como se mostrará más adelante.

### 2.2 Técnicas convencionales utilizadas

Se han utilizado la microscopía óptica, MEB-EDX, DRX y FRX. El microscopio óptico empleado es un microscopio Nikon Optiphot provisto de sistema para microfotografía Microflex UFX-IIA y la muestra se observó sin preparación alguna, excepto una limpieza superficial previa muy cuidadosa. En el estudio por MEB se utilizó un equipo Philips XL-30 provisto de un sistema de análisis por dispersión de energías de rayos X EDAX. Con objeto de realizar las observaciones por MEB y análisis EDX en las condiciones más adecuadas, la muestra se recubrió de una delgada capa de carbón que después se eliminaba fácilmente con acetona y así se evitaba cualquier alteración en el material.

Para el análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes se utilizó la técnica DRX. La muestra se expuso directamente al haz de rayos X en un montaje diseñado para fijar el objeto y analizar sólo la zona central del mismo. Se empleó un equipo Siemens modelo D-5000, empleando radiación CuKalfa filtrada por Ni y monocromador de grafito, a 36 kV y 26 mA. Para el análisis químico mediante FRX se utilizó un espectrómetro secuencial de dispersión de longitudes de onda Siemens SRS-3000 equipado con cristales analizadores de LiF 100, LiF 110, PET, OVO55, OVO120L y tubo de Rodio. La muestra se dispuso directamente en un portamuestras especial y se expuso la zona central de la gema, no así la estructura metálica que la soporta.

### 2.3 Descripción de la técnica PIXE aplicada en este estudio

Finalmente, en esta investigación se ha recurrido a la aplicación de la técnica de Emisión de rayos X inducidos por partículas (Particle Induced X-ray Emission, PIXE). En este caso, como ya se ha mencionado, las partículas utilizadas son protones. Conviene hacer un apartado realizando una breve descripción de esta técnica.

La interacción de haces de iones procedentes de un acelerador de partículas con los materiales abre tres grandes posibilidades de análisis de los mismos (5): (a) retrodifusión o retrodispersión Rutherford, muy útil al caso del estudio de capas finas o películas delgadas constituidas por elementos pesados sobre sustratos adecuados de otros elementos; (b) reacciones nucleares y (c) emisión de rayos X inducida por partículas (6-12). En la Figura 1 se muestra un esquema de los diferentes procesos que ocurren en la interacción de haces de iones con los átomos de un material. Se trata de colisiones inelásticas, donde se ionizan o excitan los átomos y núcleos del blanco y se generan rayos X por desexcitación electrónica de los átomos. Además, puede producirse la formación de nuevos iones que resultan de reacciones nucleares (Figura 1).

La diferencia de energía entre el estado inicial y el final del electrón se libera y esto puede dar lugar a la generación de rayos X que poseen una energía igual a esa misma diferencia y que es característica de cada nivel orbital del elemento analizado. La detección y clasificación por energías de estos rayos X conduce, por tanto, a la identificación de los elementos presentes y a su cuantificación dentro de ciertos límites. Con el uso de dispositivos especiales de microhaces, es posible investigar distintas zonas del objeto, en principio de cualquier tamaño, sin necesidad de emplear vacío y sin problemas de cargas eléctricas o deshidratación causados por calentamiento.

Por otra parte, la penetración de los iones incidentes es del orden del micrómetro y es un análisis restringido a regiones

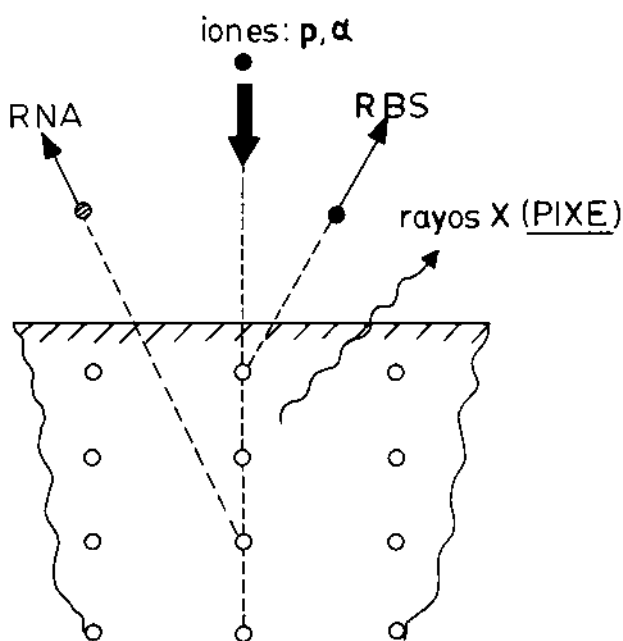


Figura 1: Esquema de los diferentes procesos físicos que ocurren en la interacción de haces de iones con los átomos de un material. RNA=Análisis mediante reacciones nucleares; RBS=Retrodispersión Rutherford; PIXE= Emisión de rayos X inducida por partículas (p, protones; alfa, partículas alfa). Adaptado de ref. 10.

próximas a la superficie (8,9). De forma similar al caso de la MEB-EDX, el PIXE se puede utilizar con el análisis EDX (5). Aparte del carácter no destructivo de esta técnica, una clara ventaja es que debido a un fondo continuo despreciable, se pueden medir concentraciones de impurezas a niveles de las ppm (límites de detección 1-10 ppm para elementos de número atómico mayor de 12, superior al del sodio), aunque posee la desventaja de su incapacidad (como EDX) de determinar concentraciones de elementos considerados ligeros (número atómico inferior a 10).

En el presente estudio, el análisis PIXE se ha realizado con un microhaz externo sin cámara de vacío, empleando una fina ventana que sella el vacío pero deja pasar el haz al exterior del sistema. Dicho microhaz de protones es generado en un acelerador de partículas Tandem del Centro Nacional de Aceleradores (Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla-Junta de Andalucía). El equipo opera a una diferencia de potencial máxima de 3 MeV para generar la fuente de protones que se focaliza con lentes magnéticas y se filtra a través de una delgada capa de nitruro de silicio. La detección de rayos X generados se realiza con un detector y se registran los espectros completos. Empleando el microhaz al aire, la resolución espacial que puede alcanzarse es de 50-100 micrómetros.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

#### 3.1 Microscopía óptica y electrónica

Una primera observación a simple vista permite la descripción del objeto como un anillo compuesto de una gema ovalada (aproximadamente 2x1,5 cm) y tallada, de naturaleza desconocida, engarzada o incrustada en un soporte o bastidor



Figura 2: Fotografía del aspecto general de la pieza estudiada. Como referencia de tamaño se incluye una moneda de 5 pesetas.



Figura 3: Fotografía con más aumento de la parte central azul (Figura 1) incrustada en el soporte metálico que presenta una marcada oxidación.

de apariencia metálica, bastante oxidado (Figura 2). La gema presenta una tonalidad azul-turquesa rodeada de una orla negra, siendo las zonas talladas de un color azul oscuro muy intenso, casi negro. El bastidor o estructura de apariencia metálica presenta, como se ha dicho, un avanzado estado de oxidación y deterioro con típicas formaciones de óxidos de hierro hidratado muy poroso. Estas observaciones se aprecian mejor con mayor aumento (Figura 3).

Se puede comprobar, asimismo, la gran diferencia de calidad de la talla entre la figura de un ave zancuda, identificada como una garza, de gran perfección y atención de detalles, en relación al resto de motivos que presentan, en general, unos rasgos más toscos e imprecisos. La escena refleja a la garza sosteniendo lo que parece ser un crustáceo (cangrejo de río o similar) en el pico como se aprecia por microscopía óptica (Figura 4). Bajo la figura de la garza se distingue lo que podría ser una cría con el pico abierto o un animal que pretende arrebatar la pieza cazada. A la derecha de la garza se observa una hoja de palma (Figuras 3 y 4).



Figura 4: Detalle al microscopio óptico del motivo central grabado en el material de color azul. La barra representa 1 mm.



Figura 5: Micrografía MEB de la pieza estudiada: el núcleo azul (Figura 2) más compacto aparece rodeado por otra parte más porosa que corresponde a capas de óxido característico por su coloración marrón clara (Figura 2).

El patrón de contrastes obtenido mediante la aplicación de la técnica de microscopía MEB proporciona una clara representación de la microtopografía de la muestra, como se puede observar en la Figura 5. Si se tienen en cuenta las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica y MEB (Figuras 4 y 5), junto a las reducidas dimensiones de la gema, sorprende la extrema calidad y precisión de la talla de la figura o motivo central. Se pueden apreciar incluso efectos de relieve en el tallado, por lo que se plantea el uso de lentes de aumento u otros elementos ópticos (se han encontrado cristales y vidrios en forma de lentes en Pompeya, Knossos y Tanis) para realizar este trabajo artístico, así como los utensilios y herramientas de precisión empleados en la época que se realizó (14). Se ha conjeturado incluso sobre la posibilidad de que los artesanos fuesen elegidos miopes, ya que poseen una visión muy aguda para trabajar de cerca objetos diminutos(14).

En las imágenes de MEB incluidas en la Figura 6 se aprecia la perfección de líneas del tallado, sobre todo en el plumaje de la garza y en la palma. El tallado es mucho más preciso en la figura central, prestando menor atención a las adyacentes (Figuras 6a y 6c), como el animal que sujeta el pico y la figura en la que se sostiene que no queda del todo identificada (una cría de garza? un pez?). En la Figura 6b se puede incluso distinguir claramente el ojo y los orificios nasales del ave, lo que muestra la minuciosidad y cuidado en los detalles de la pieza tallada, detalles que no son observables a simple vista. Asimismo, se puede también apreciar la sensación de volumen y musculatura de las distintas partes del cuerpo del ave (Figura 6d). La gran diferencia de calidades en el tallado de las distintas figuras (dejado aparte la diferencia de tamaños) de este conjunto como pieza única no estudiada hasta ahora, hace cuestionarse sobre la posibilidad de autores diferentes, incluso dentro del mismo taller. Como ocurre con muchos maestros artesanos, aún en la actualidad, uno haría la labor más artística y dejaría otros detalles en manos de personal menos especializado. De ahí el resultado obtenido.

### 3.2 Análisis químico por EDX

A la estructura metálica del anillo donde está montada la gema (Figura 2) le falta un fragmento y presenta, como se ha dicho, un avanzado estado de deterioro por oxidación. Al ser bombardeada la muestra con el haz de electrones de alta energía del MEB, se producen rayos X característicos correspondientes al espectro de emisión de los elementos existentes en la muestra (EDX) que es posible, además, cuantificar empleando patrones adecuados. El resultado del análisis del espectro característico de EDX según la zona estudiada, ha permitido detectar concentraciones variables de hierro y estaño, aunque siempre con predominancia del primer elemento, además de oxígeno, lo que indica su parcial oxidación y deterioro observado externamente.

Debido al proceso de incineración, como ya se ha mencionado, el anillo probablemente se vió sometido a un aumento de temperatura. En consecuencia, parte del metal fundido puede haber pasado a ciertas zonas más externas de la gema tallada, fundamentalmente el estaño debido a su punto de fusión (231,8 °C) muy inferior respecto al hierro. Este hecho, junto a la presencia mayoritaria de hierro en la estructura metálica del anillo, permite deducir que el cuerpo metálico es de hierro y fue sometido a un tratamiento de estañado (baño de estaño) para evitar y prevenir la oxidación del hierro. Esta hipótesis es compatible con lo que se conoce de la tecnología

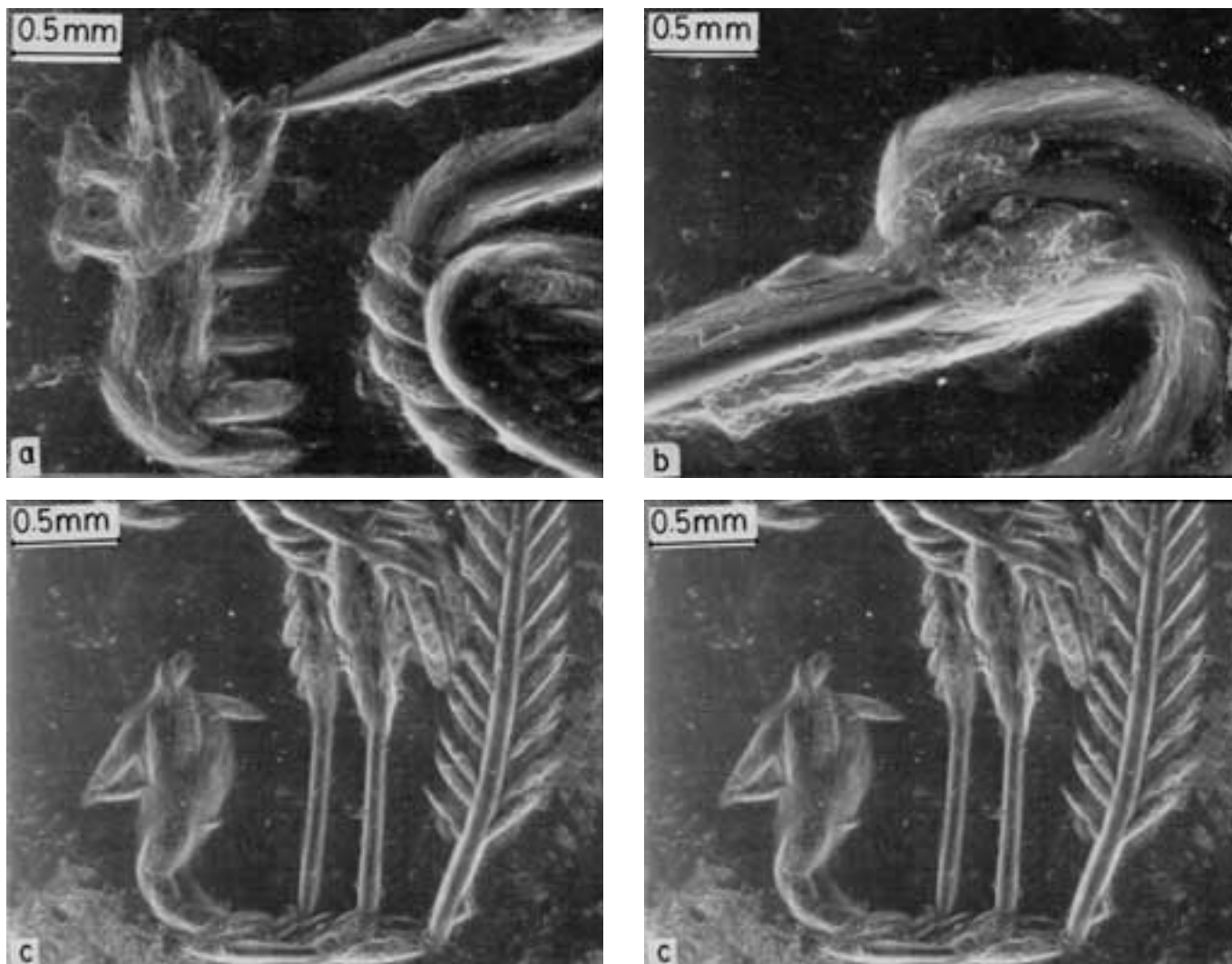


Figura 6: Micrografía MEB de la pieza estudiada mostrando distintos detalles (a,b,c,d) correspondientes a distintas zonas de los motivos grabados. Véase el texto.

metalúrgica de la época (15), ya que los griegos, por ejemplo, utilizaban ya el estaño como recubrimiento de utensilios de otros metales.

Es conveniente hacer un inciso para mencionar que el estaño ya se conocía desde épocas remotas, aunque se le consideró idéntico al plomo. Se descubrió su presencia en tumbas egipcias y ya en época romana, se distinguían el *plumbum nigrum* (estaño) del *plumbum candidum* (plomo). Las minas de estaño de Cornualles (Reino Unido) fueron explotadas durante la ocupación romana y el metal fue exportado de allí a otras partes del Imperio Romano (16).

### 3.3 Análisis de fases por DRX

Como ya se ha indicado en la parte experimental, en el presente estudio se ha utilizado directamente la pieza montada en el difractor, empleando un dispositivo adecuado para su análisis no destructivo exponiéndola a un haz de rayos X focalizado. En la Figura 7 se observa el resultado obtenido y la identificación realizada. Se comprueba que existe una única fase cristalina constituyente de la gema, que no es otra que cuarzo (dióxido de silicio, SiO<sub>2</sub>).

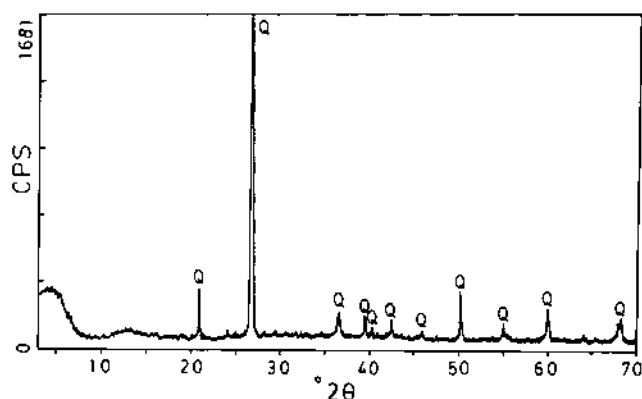


Figura 7: Diagrama de difracción de rayos X de la parte central de color azul que constituye el material estudiado. Las líneas de difracción identificadas corresponden a cuarzo (Q). Ficha JCPDF número 33-1161

### 3.4 Análisis químico por FRX

El resultado del análisis químico de esta gema realizado por FRX, mostrado en la Tabla I, permite obtener más datos sobre la composición de la misma. Como era de esperar de acuerdo con la fase cristalina identificada por DRX (Figura 7), los elementos Si y O son mayoritarios. Se aprecian, además, elementos minoritarios, como son Ca y Fe en porcentajes inferiores al 1,5 %. Por otra parte, el contenido en Na y Al se encuentra próximo al 0,3 %. Los elementos Cl, K y P aparecen en porcentajes similares (0.2-0,25 %). Existen también Mg y S (azufre) en porcentajes inferiores, del orden del 0,08 %.

Teniendo en cuenta estos resultados, cabría pensar que el contenido en elementos distintos de Si y O, más bien alguno de ellos, fueran los responsables de la coloración observada en la gema (azul claro y oscuro), si bien podrían existir otros elementos en proporción inferior a los encontrados por esta técnica que también son responsables de efectos de coloración en materiales y que merecerían una investigación posterior.

### 3.5 Aplicación de la técnica PIXE

En la Figura 8 se presenta el espectro característico de la gema obtenido mediante la técnica PIXE, ya descrita en la parte experimental. Se han registrado tanto en la zona azul claro como en la zona azul oscura, casi negra. En la Figura 9 se muestran los diagramas de barras comparativos por elementos, que corresponden a la composición química de estas dos zonas.

Como puede observarse, la detección de una concentración de los elementos Ti y V explicaría la tonalidad azul turquesa del cuarzo y que podrían formar parte de la estructura cristalina del propio cuarzo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos por DRX. En la zona más oscura, casi negra, se detectan además Mn, Fe, Pb y As. Así pues, la técnica PIXE permite encontrar una diferencia importante entre zonas de la misma pieza y que no se apreciarían mediante la aplicación de técnicas convencionales, con la ventaja añadida de utilizar directamente el objeto del análisis. Es interesante mencionar que con la técnica PIXE se han estudiado gemas de color rojo incrustadas en estatuillas. Dichas gemas se identificaron como rubíes procedentes de la misma mina, además de determinar así los conjuntos de impurezas en varios rubíes para establecer su probable procedencia (17). Con este método se han estudiado otras gemas, procedentes también de piezas arqueológicas, como son esmeraldas y granates. La propia técnica PIXE ha sido propuesta como método de identificación de gemas en joyería (18), dado que aún se debate la procedencia de determinadas gemas antiguas, sobre todo las existentes en diversas colecciones de Museos (11).

## 4. DISCUSION GENERAL

Atendiendo al estudio realizado mediante la aplicación de las distintas técnicas instrumentales y las observaciones ópticas realizadas, se puede concluir que la naturaleza del mineral empleado para esta pieza de joyería es una fina capa de cuarzo azul sobre una base de cuarzo ahumado o negro. El artista que realizó el tallado de las figuras aprovechó hábilmente el color de la gema y su continuidad óptica para realizar un bajorrelieve en la capa más clara, azul superficial, con objeto de resaltar los motivos con el fondo más oscuro, casi negro, del sustrato.

TABLA I. DATOS DE ANÁLISIS QUÍMICO DE ELEMENTOS MAYORITARIOS Y MINORITARIOS (%) DE LA GEMA DETERMINADOS POR FRX

Si	O	Na	Mg	Al	P	S	Cl	K	Ca	Fe
44.1	52.1	0.290	0.0788	0.327	0.244	0.0769	0.257	0.179	1.01	1.32

Suma total...100 %

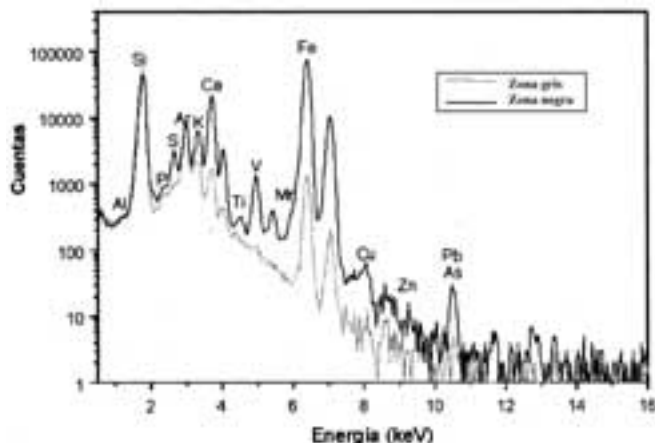


Figura 8: Espectros característicos de rayos X de la parte central del material estudiado obtenidos en diferentes zonas (zona azul y zona más oscura, denominada zona negra) mediante la técnica PIXE con microhaz de protones.

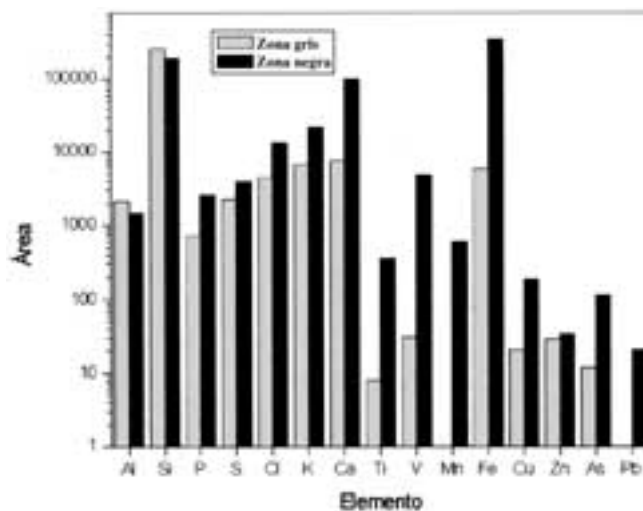


Figura 9: Diagramas de barras de áreas por elementos correspondientes a los dos espectros mostrados en la Figura 8.

Si se tiene en cuenta la forma de tallarlo, se puede hablar de un nícolo, ya que es una pieza de dos capas. Aunque el origen de este tipo de tallas parece ser egipcio (19), en época romana se utilizaban este tipo de gemas para hacer tallados en hueco, como el caso presente, o bien tallado en camafeo, en relieve, aprovechando la estructura en capas policromas de ciertas gemas. Los diferentes colores y tonalidades que aparecen en este tipo de gemas se deben a las diferentes concentraciones residuales de otros elementos que aparecen como impurezas dentro de la estructura cristalina original. En este

caso se tiene una variedad cristalina, el cuarzo, en el que gracias a una concentración variable de impurezas, se puede encontrar una estructura de capas en distintas tonalidades de color azul. El análisis químico por FRX, pero especialmente el análisis realizado por la técnica PIXE, ha permitido poner de manifiesto la naturaleza de las impurezas presentes, responsables de la coloración observada externamente.

Desde un punto de vista mineralógico, la gema es un cuarzo azul en la superficie sobre el sustrato de cuarzo mucho más azul, casi negro, que podría ser un cuarzo ahumado (20). El cuarzo azul se caracteriza por ese color debido a inclusiones de elementos como manganeso y titanio en forma iónica, o bien incluso otro mineral como la *crocidolita* de fórmula  $[Na_2(Fe,Mg)_3Fe_2^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2]$ . En el presente trabajo se asocia la coloración azul a la presencia de Ti y V en estado iónico, de tal modo que se produce ese color externo al estar situados en determinadas posiciones de la propia red cristalina del cuarzo.

Es interesante mencionar que en el proceso de corte, pulido y tallado de esta gema (dureza del cuarzo 7 en la escala de Mohs) fue necesario otro material natural de mayor dureza, como por ejemplo el corindón o el diamante (durezas 9 y 10 en la escala de Mohs, respectivamente). Los artesanos joyeros antiguos trabajaban con un torno de eje horizontal operado con el pie sobre el cual aplicaban pequeñas brocas de hierro o cobre. Los extremos de los taladros se impregnaban de un polvo abrasivo, como el corindón, esmeril o diamante en polvo mezclado con aceite para reducir la fricción y, por tanto, el calentamiento de la piedra original (15,19). Los romanos utilizaban los anillos tallados como elementos de ornamento personal sujetos a la influencia de las modas y gustos de cada época. Algunos de ellos cumplían otras finalidades, como son servir de sello o amuleto. Cuando servían de sello, autentificaban así documentos personales y oficiales, tallándose generalmente figuras elegidas por el propietario (14). Julio César tenía en su sello a la *Venus Genetrix*, ancestral de la casa Iulia, ya que él se creía descendiente de la diosa. Mecenas usaba una rana de sello, lo que causaba terror en la población debido a que la veían aparecer en los decretos que exigían el pago de impuestos. Cuando el anillo era utilizado como amuleto, en el tallado aparecen motivos simbólicos y religiosos a los que se atribuye un carácter mágico (14).

En el caso de la gema tallada descrita en este estudio, se puede afirmar que sirve de amuleto: la figura de la garza con un animal en el pico es símbolo de protección y provisión de bienes, mientras que la palma lo es de victoria frente al mal. Era frecuente enterrar a los muertos con sus amuletos como parte del ajuar funerario, sirviendo de protección en su nueva vida tras la muerte.

## 5. CONSIDERACIONES FINALES Y CONCLUSIONES

Existe un interés creciente en la preservación, conservación y mejor conocimiento de las obras del Patrimonio Histórico-Artístico y Cultural. Debido al valor intrínseco de estas obras, es necesario aplicar técnicas de estudio no destructivas. La aplicación de dichas técnicas, empleadas a su vez en la Ciencia de Materiales, es de gran utilidad por la información que permiten obtener, como ha quedado patente en el presente trabajo. La colaboración multidisciplinar de diversos especialistas es del todo punto necesaria para apoyar o rebatir distintas hipótesis y facilita el proceso posterior de restauración y conservación de estos bienes. En la actualidad, los más importantes museos del mundo (Museo del Louvre,

Museo Británico, etc.) disponen de laboratorios propios en los que los métodos de análisis instrumentales no-destructivos o bien empleando micromuestras se aplican cotidiana y sistemáticamente al estudio de obras de arte para conocer tanto los materiales constituyentes (análisis químico y de fases presentes), así como a la datación o detección de deterioros internos aparentemente no visibles. Se trata de técnicas que vienen empleándose desde hace décadas en Ciencia de Materiales y que en la actualidad son herramientas de amplia aplicación en la práctica para abordar distintos tipos de estudios.

En concreto, en el presente trabajo se ha querido poner de manifiesto la aplicación de la técnica PIXE, además de otras más convencionales (MEB-EDX, DRX, FRX), a un caso concreto como es el estudio de una gema constituyente de un anillo procedente de un ajuar funerario, encontrado en una excavación arqueológica. El estudio realizado ha permitido comprobar la naturaleza metálica del soporte (hierro y estaño) alterado por oxidación, pero se ha centrado más en la gema. Sobre ésta se puede concluir lo siguiente:

(1) La microscopía óptica y electrónica de barrido han permitido apreciar la extrema calidad y precisión de la talla de las figuras o motivos, en particular algunos de ellos (garza y palma), a pesar del tamaño reducido de la misma.

(2) El análisis de fases por DRX indica que la única fase cristalina constituyente de la gema es cuarzo.

(3) La composición química de la gema determinada por FRX ha permitido comprobar que además de los elementos mayoritarios (Si y O), existen otros minoritarios, como son Ca y Fe (< 1,5 %), Na y Al (próximos al 0,3 %); otros elementos como Cl, K y P aparecen en porcentajes similares (0,2-0,25 %), además de Mg y S en porcentajes inferiores (ca. 0,08 %), sin apreciar otros elementos en más baja proporción.

(4) La aplicación de la técnica PIXE basada en haces de iones ha permitido determinar una concentración de Ti y V en la zona azul de la gema, lo que explicaría su coloración. Estos elementos, en forma iónica, deben encontrarse formando parte de la estructura cristalina del cuarzo y lo clasifican como cuarzo azul (20). En consecuencia, esta técnica permite encontrar diferencias entre zonas de la misma pieza, que no se aprecian mediante la aplicación de técnicas convencionales, con la ventaja añadida de utilizar directamente el objeto para realizar el análisis. Empleando la técnica de análisis químico por EDX, el análisis está limitado a las dimensiones de la cámara del microscopio y además a un tratamiento previo de metalización, tratamiento que no siempre es factible realizar en objetos valiosos del Patrimonio Histórico.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo económico de la Junta de Andalucía al Grupo de Investigación "*Materiales avanzados*" (Código TEP 204), dentro del III Plan Andaluz de Investigación, que ha permitido el desarrollo de parte de estas investigaciones. Asimismo, los autores quieren expresar su gratitud al Servicio de Difracción y Fluorescencia de Rayos X, adscrito al ICMSE CSIC-USE, en el Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja de Sevilla y al Centro Nacional de Aceleradores, su Director y personal especializado (Dra. M<sup>a</sup>. Angeles Ontalba Salamanca), por todas las facilidades prestadas a la hora de abordar este estudio. Por último, se agradece la financiación del Proyecto del Plan Nacional de Materiales de referencia MAT2002-02549.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. M.S. Tite, *Methods of Physical Examination in Archaeology*, Seminar Press, 1972.
2. G. García Ramos, M.D. Linares López y L. Abad Casal, "Estudio físico-químico y mineralógico de algunas muestras de pinturas y revestimientos murales de Bolonia (Cádiz)", *Archivo Español de Arqueología*, 50-51, 295-310 (1978).
3. M.C. González Vílchez, F. González García y G. García Ramos, "Materias primas y datos tecnológicos de piezas cerámicas antiguas del yacimiento arqueológico de Cerro Macareno (Sevilla)", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 24, 173-186 (1985).
4. I.C. Freestone y A.P. Middleton, "Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology", *Mineralogical Magazine*, 51, 21-31 (1987).
5. J. Castaing, "Observaciones y análisis de objetos de Patrimonio", p. 95-97 en *Temas actuales en Ciencia de Materiales, Homenaje a D. Rafael Márquez Delgado* (A. Conde, A. Domínguez y J. Leal, eds.), Universidad de Sevilla, Secretariado de Publicaciones, Sevilla, 2000.
6. L.C. Feldman y J.W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin-films analysis*, North Holland, Amsterdam, 1986.
7. S.A.E. Johansson y J.R. Campbell, *PIXE: a novel technique for elemental analysis*, Wiley, New York, 1988.
8. P.A. Mandó, "Advantages and limitations of external beams in applications to arts & archaeology, geology and environmental problems", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B85, 815-823 (1994).
9. M.A. Respaldiza y J. Gómez Camacho (eds.), *Applications of Ion Beam Analysis Techniques to Arts and Archaeometry*, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Sevilla, Sevilla, 1997.
10. F. Agulló López, "Técnicas de haces de iones para análisis de materiales: aplicación al niobato de litio", p. 131-142, en *Temas actuales en Ciencia de Materiales, Homenaje a D. Rafael Márquez Delgado* (A. Conde, A. Domínguez y J. Leal, eds.), Universidad de Sevilla, Secretariado de Publicaciones, Sevilla, 2000.
11. T. Calligaro, J.C. Dran, J.P. Poirot y G. Querré, "Ion beam analysis techniques: a powerful set of tools for the identification and sourcing of ancient gems", p. 197-206 en *III Congreso Nacional de Arqueometría* (B. Gómez, M.A. Respaldiza y M<sup>a</sup>. L. Pardo, eds.), Serie Colección Abierta, Número 50, Secretariado de Publicaciones, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2001.
12. G.W. Grime, "The new external microbeam facility of the Oxford nuclear microprobe and its application to problems in Archaeological Science", p. 437-444, en *III Congreso Nacional de Arqueometría* (B. Gómez, M.A. Respaldiza y M<sup>a</sup>. L. Pardo, eds.), Serie Colección Abierta, Número 50, Secretariado de Publicaciones, Universidad de Sevilla, Sevilla, 2001.
13. M.A. Tabales Rodríguez, "Intervención arqueológica en el Antiguo Hospital de las Cinco Llagas", Junta de Andalucía, Memoria científica 1998-2001.
14. M<sup>a</sup>.D. López de la Orden, *La gléptica de la antigüedad en Andalucía*, Servicio de publicaciones, Universidad de Cádiz, 1990.
15. J. Havlac, *The technology of glass and ceramics. An Introduction*, Elsevier Science, Amsterdam, 1983.
16. J.A. Babor y J. Ibarz, Germanio, Estaño y Plomo, Cap. 35, pág. 763 en *Química General Moderna*, Editorial Marín S.A., Madrid, 1975.
17. T. Calligaro, A. Mossman, J.P. Poirot y G. Querré, "Provenance study of rubies from a Partian statuette by PIXE analysis", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B138, 846-850 (1998).
18. T. Calligaro, J.P. Poirot y G. Querré, "Trace element fingerprints of jewellery rubies by external beam PIXE", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B150, 628-635 (1999).
19. R. Webster, *Gems, their sources, descriptions and identification*, Butterworth and Co. Publishers Ltd., Londres, 1983.
20. J. Mollfulleda, Cuarzo azul, pág. 601 en *Mineralogía: descripción y clasificación*, Barcelona, 1996.

Recibido: 19.04.02  
Aceptado: 14.08.02

