



Universidad de Oviedo

MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS

Trabajo Fin de Máster

MEDIDA DE IMPUREZAS METÁLICAS Y RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO EN MUESTRAS ARQUEOLÓGICAS MEDIANTE ICP-MS

TANIA BARREIRO GRILLE

Julio 2015, Oviedo



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
Departamento de
Química Física y Analítica

MARIELLA MOLDOVAN FEIER, Investigadora Post-Doctoral del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo y Profesora en el Máster en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas de la Universidad de Oviedo,

JOSÉ IGNACIO GARCÍA ALONSO, Catedrático de Química Analítica del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado "**Medida de impurezas metálicas y relaciones isotópicas de plomo en muestras arqueológicas mediante ICP-MS**", ha sido realizado por Tania Barreiro Grille en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo, bajo su dirección, constituyendo el Trabajo de Fin de Máster (2014-15) de la interesada, cuya presentación autorizan.

Oviedo, 13 de Julio de 2015

Fdo.: Mariella Moldovan Feier

Fdo.: José Ignacio García Alonso

ÍNDICE

	Página
A. INTRODUCCIÓN	5
A1. Arqueometría: La Química Analítica al servicio de la Arqueología	6
A2. Estudios de Procedencia	7
A.2.1. El Plomo como trazador en estudios de procedencia	8
A.2.1.1. Geoquímica de los isótopos del Plomo	9
A.2.1.2. Huella isotópica de Plomo en estudios de procedencia	10
A.2.1.3. Técnicas de medida de relaciones isotópicas de Plomo	11
A.2.2. Las impurezas metálicas en estudios de procedencia.	12
A.3. Instrumentación Analítica	13
A.3.1. El ICP-MS de tipo Cuadrupolo	13
A.3.2. El ICP-MS de tipo Multicolector	14
A.3.3. Factores a tener en cuenta en los análisis mediante ICP-MS	15
A.3.3.1. Factores que afectan a la exactitud y precisión en la medida de relaciones isotópicas por MC-ICP-MS	16
A.3.3.2. Factores que afectan a la exactitud y precisión en la medida de impurezas metálicas por Q-ICP-MS	19
B. OBJETIVOS	21

C. EXPERIMENTAL	24
C.1. Instrumentación	25
C.2. Material y Reactivos	26
C.3. Descripción de las muestras	27
C.4.. Procedimientos	31
C.4.1. Acondicionamiento del material	31
C.4.2. Tratamiento de las muestras	33
C.4.3. Análisis multielemental de trazas	38
C.4.4. Medida de relaciones isotópicas de Plomo	40
D. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
D.1. Análisis de trazas	44
D.2. Relaciones isotópicas de Plomo	53
D.3. Interpretación de resultados	53
E. CONCLUSIONES	54

A. INTRODUCCIÓN

A.1. ARQUEOMETRIA: LA QUÍMICA ANALÍTICA AL SERVICIO DE LA ARQUEOLOGÍA

La Arqueometría es una disciplina científica que agrupa una serie de subdisciplinas, técnicas y metodologías con las que se intenta dar respuesta a preguntas culturales e históricas. Una de estas subdisciplinas es la arqueometalurgia, que trata todos los aspectos de la producción del metal, su distribución y su uso en la historia de la humanidad, centrándose generalmente en los períodos previos al año 1500 a.C., cuando solo había siete metales conocidos (oro, cobre, plomo, plata, estaño, hierro y mercurio), y un número muy pequeño de aleaciones, como por ejemplo las de cobre con arsénico, estaño o plomo, las de plata con oro o cobre, las de hierro con carbono o fósforo, y el peltre, aleación de estaño y plomo.

Las aleaciones, tanto naturales como intencionadas, ampliaron el rango de metales disponibles, pero a pesar de ello, la producción de metal seguía limitada a las zonas ricas en minerales. [1]

Debido a esto, uno de los objetivos principales en el estudio de la metalurgia antigua, es establecer cuál es el origen geológico de los metales usados en la fabricación de diversos objetos antiguos, [2] como herramientas, armamento, joyas y otros símbolos de riqueza y prestigio. De esta manera, conociendo su origen se pueden reconstruir las rutas comerciales de la época y entender ciertos aspectos sociales, económicos y políticos de las civilizaciones a estudiar. [3]

Aunque esto no es siempre una tarea fácil, puesto que no todos los objetos tienen una sola fuente de origen. Una de las tareas de los arqueólogos es identificar qué objetos tienen mayor probabilidad de tener una sola fuente de origen (como por ejemplo la joyería, que suele proceder de un pequeño lote de metal y una vez adquirido se cede a la familia como herencia sin sufrir alteraciones a lo largo de los años), de aquellos cuya probabilidad es mucho menor (como por ejemplo las tuberías de plomo usadas en el sistema de alcantarillado durante la Época Romana, o multitud de objetos fabricados a partir de la reutilización mediante fundición de objetos preliminares). [4]

La Química Analítica ofrece herramientas que pueden ayudar a reconstruir la historia de los materiales arqueológicos. Para los objetos de cobre que se estudian en el presente Trabajo Fin de Master se propone la medida de las impurezas metálicas que

acompañan al cobre en estas muestras así como la medida de las relaciones isotópicas del plomo que se encuentra a niveles de traza.

A.2. ESTUDIOS DE PROCEDENCIA

Los primeros estudios de procedencia de artefactos metálicos antiguos comenzaron a realizarse en torno a la tercera década del siglo XX. Los análisis químicos realizados por aquel entonces, tanto a pequeña como gran escala, no dieron grandes resultados. De hecho, no fue hasta la década de los setenta que dos grupos de investigación independientes, de las universidades de Oxford (Reino Unido) y Heidelberg (Alemania), sugirieron que la determinación del origen geológico de un metal podría obtenerse mediante su huella isotópica de plomo, por comparación de las relaciones isotópicas de plomo del artefacto y del mineral de procedencia. Ambos grupos de investigación apoyaron esta idea tras la colaboración conjunta en estudios de procedencia de monedas de plata de la Antigua Grecia, llevando a cabo análisis multielementales de elementos traza y análisis isotópicos de plomo. Por primera vez en la historia lograron relacionar con una alta probabilidad de acierto, los artefactos metálicos con yacimientos minerales específicos. [2]

El uso del plomo como indicador de procedencia es posible ya que, a diferencia de otros metales, el plomo no mantiene su composición isotópica constante, si no que varía de un lecho geológico a otro. De esta manera, puesto que gran cantidad de minerales y artefactos metálicos procedentes de culturas pre-industriales (principalmente: cobre, estaño, plata, oro y hierro) contienen trazas de plomo, su origen puede ser estudiado a través de la huella isotópica del plomo presente en las mismas. Por ello, aunque se pierda parte del plomo del metal a examinar, el plomo aún presente conserva la composición isotópica de la fuente de origen del mineral como se ilustra en la Figura 1. Esto nos permite usar las relaciones isotópicas de plomo para identificar la región minera de la que proviene. [4]



Figura 1. La composición isotópica del plomo se mantiene inalterada desde el yacimiento hasta el artefacto arqueológico.

La segunda herramienta analítica que puede ser utilizada en estudios de procedencia de materiales arqueológicos es el análisis de impurezas metálicas. Los minerales de cobre contienen otros metales como impurezas (por ejemplo: arsénico, antimonio, bismuto, cobalto, níquel, cinc y plomo) que se transfieren desde el mineral al artefacto arqueológico. En este caso, la concentración de las impurezas en el artefacto depende tanto del origen del mineral de cobre como del proceso metalúrgico seguido. Por tanto, esta herramienta no es tan útil como la medida de los isótopos de plomo pero puede utilizarse en conjunción con ésta para comparar distintos artefactos arqueológicos que haya podido sufrir un mismo o distintos procesos metalúrgicos ya tengan el mismo o distinto origen.

A.2.1. El plomo como trazador en estudios de procedencia.

El plomo es uno de los primeros metales usados por el hombre y su uso ha sido masivo durante ciertas épocas de la historia, como la época Greco-Romana o la Medieval. Su difusión no solo abarcó objetos como utensilios de cocina, cañerías, joyas, monedas o armas, también se utilizó en pinturas, como aditivo en comidas y vino, e incluso en medicina, a pesar de que los síntomas del envenenamiento con plomo fueron descritos de manera muy exacta desde una época tan temprana como el S. IV a.C por Hipócrates. El uso tan extensivo de este metal provocó un gran número de intoxicaciones a lo largo de la historia, y a partir de 1970 la exposición al plomo comenzó a ser una cuestión de Salud Pública y se ha intentado reducir y monitorizar los niveles de plomo en el medio ambiente, en el aire, agua y comida. [5,6]

En los artefactos arqueológicos de la edad de bronce el plomo se encuentra como impureza y no ha sido adicionado de forma intencionada. Por tanto, las abundancias

isotópicas de este metal reflejan las encontradas en los minerales de origen del cobre ya no han sido modificadas posteriormente tras la adición de plomo con otro origen geológico.

A.2.1.1. Geoquímica de los isótopos del plomo

Los isótopos son átomos que poseen el mismo número atómico pero diferente masa atómica, es decir, contienen el mismo número de protones pero distinto número de neutrones. Los isótopos de un elemento se comportan de igual manera desde un punto de vista químico, pero la diferencia en sus masas conlleva un comportamiento diferente durante algunos procesos físicos. Además, algunos de los isótopos de un elemento pueden ser inestables y decaer radiactivamente hacia otros núcleos más estables. De ahí que el nombre de isótopo padre o radiactivo haga referencia al núcleo inestable, mientras que el núcleo estable al que ha decaído se conoce como isótopo hijo o radiogénico.

El plomo posee cuatro isótopos estables, como se muestra en la Tabla 1. Los tres isótopos más abundantes del plomo, de masas 206, 207 y 208, son isótopos radiogénicos producto del decaimiento radioactivo de ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th respectivamente. El único isótopo estable no radiogénico del plomo es el ^{204}Pb . [7]

Tabla 1. Isótopos estables del plomo y sus abundancias medias en la naturaleza.

Isótopo	Abundancia
^{204}Pb	1.4 %
^{206}Pb	24.1 %
^{207}Pb	22.1 %
^{208}Pb	52.4%

Los cuatro isótopos del plomo ya estaban presentes durante la formación de la Tierra, por lo que la composición isotópica del plomo en una región y un momento dados depende de la concentración del plomo presente en el momento de su formación y de

la cantidad de plomo que se ha ido produciendo como resultado del decaimiento radioactivo del uranio y del torio. Los diferentes yacimientos de plomo presentes en la Tierra han ido evolucionando y, debido al decaimiento del uranio y torio a plomo, han adquirido composiciones isotópicas de plomo diferentes y únicas. [8]

Por otro lado, cabe destacar que gracias a la elevada masa de los isótopos de plomo el fraccionamiento isotópico debido a procesos físicos o químicos es prácticamente despreciable por lo que la composición isotópica del plomo no cambia durante procesos metalúrgicos.

A.2.1.2. Huella isotópica de plomo en estudios de procedencia

La mayoría de los objetos y depósitos metálicos de las culturas preindustriales contienen trazas de plomo, y la composición isotópica del plomo varía de un depósito mineral a otro.

El concepto de que dentro de un área determinada, la variación de relaciones isotópicas de plomo de varios minerales de un mismo depósito debería ser menor que la variación presente entre minerales de diferentes depósitos, es la base de los estudios de procedencia. Puesto que así podemos comparar y relacionar la huella isotópica de la fuente mineral con la del objeto. [8]

Para poder determinar cuál es la composición isotópica de un yacimiento deben analizarse un número bastante alto de muestras para así poder determinar su valor real, habiéndose determinado que deben estudiarse unas 20 muestras para ello.[9]

Se postularon dos principios básicos en los estudios de procedencia:

- a) Las muestras de diferentes depósitos minerales deben tener composiciones isotópicas diferentes
- b) La composición isotópica del depósito mineral se mantiene constante a lo largo de todos los procesos efectuados hasta la manufacturación del metal

Éstos han demostrado no ser siempre correctos. Hay depósitos minerales geográficamente diferentes con valores isotópicos de plomo muy similares, hay

objetos que pudieron haberse fabricado a partir de metal procedente de diferentes fuentes y haberse mezclado, y también es posible que el metal se hubiera reutilizado o que al metal o aleación se le haya añadido plomo intencionadamente. [8].

Otra de las dificultades en los estudios de procedencia es que los objetos pueden presentar una huella isotópica que no coincida con ninguno de los principales depósitos minerales más conocidos, puesto que es posible que se hayan explotado depósitos minerales de mucho menor tamaño que aquellos más conocidos, siendo ambos geológicamente similares pero diferentes. [4]

A pesar de estas dificultades, la determinación del origen de un metal mediante la huella isotópica de plomo se ha aplicado con éxito a multitud de objetos antiguos de cobre y plomo sobre todo para eliminar ciertas fuentes de metal y apoyar la hipótesis de una correlación entre un depósito mineral y un artefacto determinados. [8]

Una de las dificultades que se ha planteado, es la existencia de diferentes depósitos que presentan valores isotópicos de plomo muy similares o idénticos, lo cual causa problemas bajo un punto de vista histórico, puesto que resulta difícil establecer con seguridad posibles rutas comerciales entre diferentes regiones y las causas por las que esa relación pudo darse o no.

Por ello es necesario trabajar con la mayor precisión y exactitud posible, puesto que trabajar bajo unas condiciones adecuadas nos permitirá diferenciar dos valores que a simple vista presenten una diferencia mínima y son indistinguibles.

A.2.1.3. Técnicas de medida de relaciones isotópicas de plomo

Para la medida de las relaciones isotópicas, se han utilizado diferentes técnicas basadas en la Espectrometría de Masas tanto con fuente de ionización térmica como el TIMS (Thermal ionization mass spectrometry), como con fuente de ionización de plasma de acoplamiento inductivo como Q-ICP-MS (Quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry), MC-ICP-MS (Multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry) o LA-ICP-MS (Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry). [7]

De entre todas estas técnicas, una de las más usadas era el TIMS, puesto que hasta el desarrollo del ICP-MS era el único método que proporcionaba medidas con la alta exactitud y precisión exigidas en el análisis de relaciones isotópicas de plomo, a pesar de presentar desventajas como su alto precio y un proceso lento y laborioso de preparación de muestra.[6]. Debido a esta serie de desventajas intentó sustituirse por otras técnicas como el Q-ICP-MS, pero éste proporcionaba datos imprecisos y de difícil interpretación. No fue hasta el desarrollo de nuevos equipos como el MC-ICP-MS que no se proporcionaron alternativas que alcanzaran los niveles de precisión y exactitud obtenidos por el TIMS. [10]

En el presente trabajo fin de master se utiliza un equipo MC-ICP-MS para la medida de las relaciones isotópicas de plomo.

A.2.2. Las impurezas metálicas en estudios de procedencia.

Una herramienta adicional que nos permite confirmar la procedencia de un metal es el estudio de los elementos traza presentes en las aleaciones basadas en cobre. Su eficacia como factor discriminante ha sido muy discutida, puesto que no se sabía si los elementos traza que caracterizan un determinado mineral se mantienen intactos o no durante la extracción y fundición del metal. Se ha estudiado que algunos elementos como el oro, la plata o el níquel son bastante estables durante estos procedimientos y pueden relacionarse directamente con la fuente mineral, mientras que otros elementos como arsénico, cobalto y antimonio son lo bastante volátiles como para que su contenido se pueda reducir durante el procesado, pese a ello son indicadores útiles de la fuente de origen. Por último, mencionar que algunos elementos como el hierro y el zinc, los cuales son bastante comunes en los diferentes depósitos minerales, no suelen resultar útiles en la identificación. [11]

De cualquier manera, el análisis de impurezas metálicas se puede combinar con la medida de relaciones isotópicas de plomo para diferenciar entre distintos depósitos minerales que posean relaciones isotópicas de plomo similares. Por otro lado, cuando dos artefactos metálicos posean un origen y un proceso metalúrgico único deberían poseer un perfil de impurezas metálicas similar. Por tanto, los perfiles de impurezas metálicas sirven para apoyar las conclusiones arqueológicas basadas en los isótopos de plomo.

Para la medida de las impurezas metálicas en muestras arqueológicas se han utilizado tradicionalmente técnicas tales como XRF (X-Ray Fluorescence) o el ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry), En los últimos años se está imponiendo como técnica analítica de referencia el uso de la Espectrometría de Masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. Cabe destacar el uso del Q-ICP-MS (Quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry) para muestras en disolución o el LA-ICP-MS (Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry) para el análisis directo de muestras sólidas.

A.3. INSTRUMENTACIÓN ANALÍTICA

A lo largo de este proyecto se han empleado dos equipos ICP-MS, situados en el Edificio Severo Ochoa de los Servicios Científico – Técnicos de la Universidad de Oviedo, con el fin de realizar tanto análisis multielementales de las impurezas de las muestras como de relaciones isotópicas de plomo. Ambos equipos presentan dos configuraciones bien diferenciadas como se muestra a continuación.

A.3.1. El ICP-MS de tipo cuadrupolo

El analizador de masas de tipo cuadrupolo consiste en cuatro barras metálicas, sometidas a potenciales diferentes dos a dos, a través de las cuales pasan los iones. Una vez aplicado cierto potencial, solamente los iones con una determinada relación m/z (masa/carga) serán estables a lo largo de todo su recorrido, mientras que los demás iones serán desechados, de ahí que también se conozca a este analizador como filtro de masas cuadrupolar. [12]

El detector del que dispone este equipo es un multiplicador de electrones secundarios (SEM), consistente en una sucesión de dínodos que permiten una detección secuencial. Los iones que pasan a través del cuadrupolo impactan sobre un primer dínodo generando un chorro de electrones secundarios que serán atraídos por el siguiente dínodo. De esta manera se obtiene una amplificación de la señal. En la Figura 2 se muestra un esquema de dicho equipo.

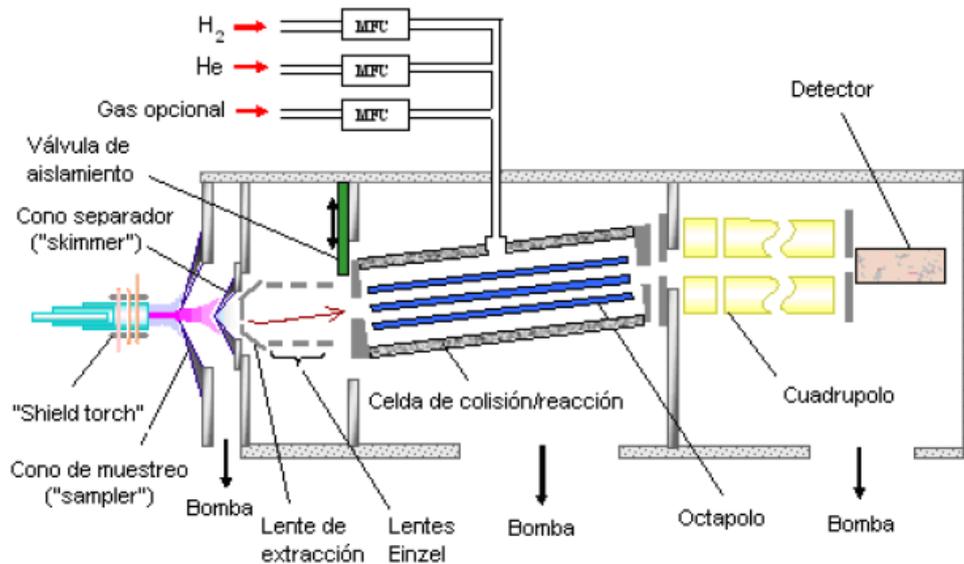


Figura 2. Esquema del ICP-MS de tipo cuadrupolo.

Este equipo es ideal para la medida de impurezas metálicas dado que posee un gran intervalo de linealidad de hasta 8 órdenes de magnitud y límites de detección por debajo de los ng/ml para la mayor parte de los elementos de la tabla periódica.

A.3.2. El ICP-MS de tipo multicolector

En este equipo nos encontramos con un analizador de doble enfoque compuesto por un sector electrostático y un sector magnético en configuración Nier-Johnson directa, que permiten una detección simultánea de las diferentes masas.

El detector está compuesto por un conjunto de copas de Faraday (9) dispuestas en torno a una copa central. Cada copa está conectada a potencial base, así que a medida que van llegando los cationes, se origina un flujo de electrones para neutralizar su carga. La corriente eléctrica necesaria para neutralizar esta carga positiva es la señal que se amplifica y se registra. La detección simultánea de todas las masas otorga gran precisión a la medida, condición fundamental para la medida de relaciones isotópicas.

En la Figura 3 se presenta el esquema de un ICP-MS de tipo multicolector.

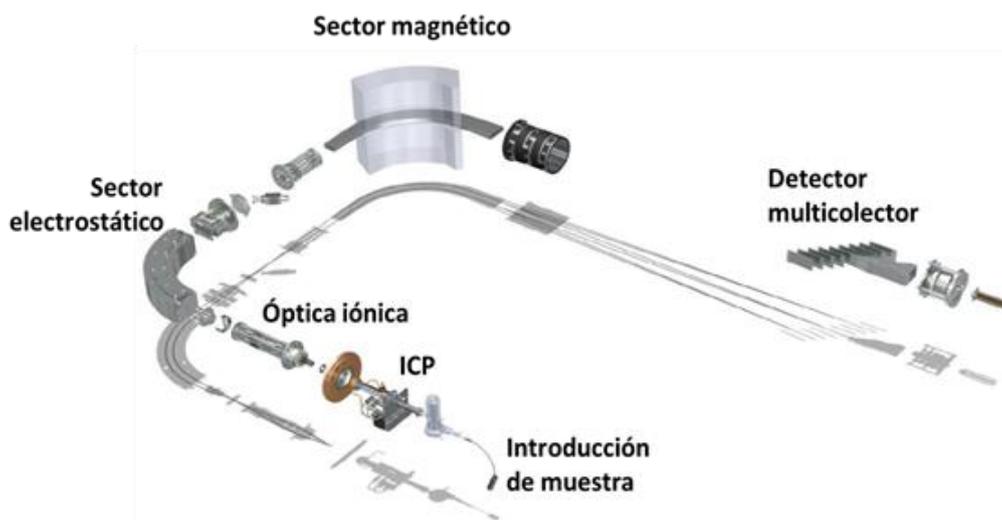


Figura 3. Esquema de un ICP-MS tipo multicolector.

Los detectores de copa de Faraday no son tan sensibles como los multiplicadores de electrones secundarios utilizados en los equipos de cuadrupolo por lo que este equipo no es adecuado para la medida de impurezas metálicas a bajos niveles de concentración.

A.3.3. Factores a tener en cuenta en los análisis mediante ICP-MS

El ICP se considera una fuente de ionización dura que produce mayoritariamente iones monopositivos de los elementos químicos presentes en la muestra, permitiendo así un análisis de las muestras a nivel elemental.

No obstante, aunque esta técnica tenga un sinnúmero de aplicaciones, el análisis por ICP-MS está limitado por una serie de parámetros que afectan tanto a la exactitud como a la precisión de la medida, y cuyos efectos deben ser minimizados. Cabe distinguir entre los efectos que afectan a la medida de la concentración de impurezas metálicas y los efectos que afectan a la medida de relaciones isotópicas. En la Tabla 2 se recogen todos los factores que pueden afectar a la exactitud y precisión de una medida por ICP-MS tanto de impurezas metálicas como de relaciones isotópicas.

Tabla 2. Parámetros que pueden afectar a la exactitud y la precisión en ICP-MS.

Exactitud	Precisión
Interferencias Espectrales	Estadística de conteo de iones
Efectos de supresión de la señal analítica	Fluctuaciones de la fuente de ionización y de la introducción de muestras
Tiempo muerto del detector	Perfil de la señal analítica
Blancos	Perfil de picos en el espectro de masas
Discriminación de masas	

A.3.3.1. Factores que afectan a la exactitud y precisión en la medida de relaciones isotópicas por MC-ICP-MS

Desde un punto de vista práctico los parámetros que afectan a la exactitud de la medida de relaciones isotópicas de plomo en un equipo multicolector son las interferencias espectrales de mercurio, la discriminación de masas y, en menor medida, los blancos de reactivos. En lo que se refiere a la precisión de las medidas éstas están afectadas fundamentalmente por la estadística de conteo de iones dado que las fluctuaciones de la fuente y la variabilidad de la introducción de muestras se compensa gracias a la detección simultánea de todas las masas. El perfil de la señal analítica y el perfil de los picos en el espectro de masas no afectarán dado que se trabaja con señales constantes y a baja resolución lo que proporcionará picos de perfil trapezoidal ideales para la medida de relaciones isotópicas.

Interferencias espectrales

Este tipo de interferencias afectan a la exactitud de la medida y son el resultado de la incapacidad del equipo de separar dos iones con una relación masa/carga similar. Es por ello que dependen en gran medida de la resolución del equipo. Debido a este tipo de interferencias, se obtienen resultados inexactos, ya que se suele producir un error por exceso debido al aumento de señal que se experimenta cuando la relación masa/carga del ión interferente coincide con la del analito de interés y se produce un solapamiento de ambos picos. Las causas de este fenómeno pueden proceder de

iones de otros elementos (interferencias isobáricas), óxidos e hidróxidos de otros elementos, iones doblemente cargados y especies poliatómicas. Las interferencias isobáricas tienen lugar cuando dos elementos tienen isótopos con igual relación masa/carga o la diferencia entre ambas relaciones es mínima y no puede ser discriminada por el equipo. Un ejemplo de esto es el caso del mercurio y el plomo, ambos compartiendo isótopo de masa 204. Para corregir el solapamiento isobárico matemáticamente, se puede añadir al método de medida otro isótopo del elemento interferente, en nuestro caso el isótopo del mercurio a masa 202. Teniendo en cuenta la relación natural de las abundancias de estos dos isótopos del mercurio, 202 y 204, se corrige la contribución de la señal de ^{204}Hg sobre la señal de ^{204}Pb .

Discriminación de masas

Cuando los iones cargados positivamente de un elemento se han formado en el plasma y han atravesado los conos “sampler” y “skimmer”, los iones más ligeros son desviados del haz de iones central en mayor medida que los iones más pesados debido a la mutua repulsión entre los mismos. Esto se conoce como el efecto espacio-carga, y debido a ello los iones más pesados se transmiten al detector de manera más eficiente que los iones más ligeros [7], y como consecuencia de esto las relaciones isotópicas medidas estarán siempre desviadas hacia los isótopos más pesados y llevarán asociado un error respecto a la relación isotópica real.

Para corregir esta desviación se puede hacer uso de diferentes metodologías. Por un lado, se puede añadir a la muestra un elemento con una relación masa/carga y comportamiento en la fuente de ionización similar a la del analito, o bien, recurrir a la medida de un estándar del elemento en estudio de composición isotópica conocida o certificada, intercalado entre una serie de muestras en la secuencia de análisis. En cualquier caso, esta corrección implica el cálculo de un factor de discriminación de masas que se determina a través de una ecuación matemática adecuada, bien sea utilizando la fórmula lineal, potencial, exponencial o la ecuación de Russell. [13]

En el caso de análisis isotópico de plomo, lo más habitual es añadir talio a las muestras y analizarlo simultáneamente junto con el plomo. El talio posee dos isótopos de masas parecidas a las del plomo, 203 y 205, y presenta un comportamiento similar al plomo en la fuente de ionización. La medida de la relación isotópica entre los dos isótopos de talio añadidos a la muestra permite calcular el factor de discriminación de masas, que luego se aplicará a la corrección de las relaciones isotópicas

experimentales de plomo.[14] Una ventaja del uso del talio es que ninguno de sus dos isótopos interfiere en la medida de las abundancias de plomo.

Además de utilizar el talio, también se puede calcular el factor de discriminación de masas a través de un estándar de composición isotópica certificada de plomo (NIST SRM 981) que se intercala entre las muestras durante el análisis. Este es considerado un método más universal para la corrección de la discriminación de masas, ya que no es necesaria la existencia de un elemento de comportamiento similar al del analito.

Blancos

Si se quiere corregir la contaminación instrumental que haya podido producirse, debe medirse un blanco representativo al que se le aplique la misma metodología que el resto de las muestras, y una vez medidas todas las muestras restarles la señal del blanco. Generalmente el software de la mayoría de los ICP-MS permite realizar esta operación. En el caso de la relación isotópica de plomo en muestras arqueológicas el contenido de plomo en los blancos suele ser despreciable.

Estadística de conteo de iones

La precisión de un resultado de relación isotópica está limitada por la estadística de conteo de iones. Según la estadística de Poisson, la incertidumbre asociada a la medida de las relaciones isotópicas es menor cuanto mayor sea la intensidad de la señal. Desde un punto de vista práctico, la incertidumbre de la señal analítica cuando ésta está limitada por la estadística de Poisson es igual a la raíz cuadrada del número total de cuentas. Así, para una señal de 10^6 cuentas por segundo la incertidumbre asociada será de 10^3 cuentas por segundo o un 0.1% como desviación estándar relativa. Si queremos obtener precisiones en la relación isotópica inferiores al 0.1% deberíamos trabajar a niveles de señal de 10^7 ó 10^8 cuentas por segundo. Este tipo de señales solo pueden ser medidas con detectores analógicos de tipo copa de Faraday que son los empleados por defecto en los equipos multicolectores.

A.3.3.2. Factores que afectan a la exactitud y precisión en la medida de impurezas metálicas por Q-ICP-MS

Interferencias espectrales

Las interferencias espectrales que afectan a las medidas por Q-ICP-MS son de tipo poliatómico dado que las interferencias isobáricas se solucionan seleccionando un isótopo del elemento libre de éstas.

Las interferencias debidas a iones poliatómicos son resultado de una combinación entre dos o más especies atómicas. Argón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y carbono son las especies dominantes en el plasma, que se encuentra a presión atmosférica, y que pueden combinarse entre ellas o con elementos de la matriz dando lugar a este tipo de interferencias.

Efectos de supresión de la señal analítica

En el análisis multielemental, cobran cierta importancia las interferencias de matriz que afectan a la magnitud de la señal medida. Éstas provocan un aumento o disminución de la señal del analito debido a factores externos que pueden influir sobre el transporte de la muestra desde su entrada en el equipo hasta su detección. La matriz de la muestra tiene una influencia directa sobre estos efectos.

Se han propuesto varios métodos para minimizar o evitar este tipo de interferencias, entre ellos el uso de un patrón interno para compensar las variaciones de la señal analítica debido a la matriz, o la realización de procesos de separación previos al análisis que nos permitan separar la matriz del analito.[15]

Tiempo muerto del detector

Este parámetro afecta a aquellos detectores de iones que registran la señal analítica en el modo de conteo de impulsos tal como el multiplicador de electrones secundarios. El tiempo muerto del detector es la diferencia de tiempo mínima requerida por la electrónica del sistema para detectar la llegada de dos iones consecutivos al detector e identificar a cada ión como un evento diferente y es del orden de los nanosegundos. El efecto del tiempo muerto es más notable cuando la velocidad de llegada de los

iones al detector es elevada (mayor de 10^6 cuentas/s), ya que llegan al detector muchos iones en un intervalo de tiempo menor que el tiempo muerto, de manera que el sistema de conteo de pulsos registra menos iones de los que realmente han llegado. El efecto del tiempo muerto del detector es la pérdida de linealidad de la señal analítica a altos niveles de concentración. Afortunadamente, este efecto puede corregirse matemáticamente si se conoce su valor. La mayor parte de los equipos Q-ICP-MS corrigen el efecto de tiempo muerto de forma automática.

Perfil de la señal analítica

Normalmente se alcanza una mayor precisión cuando la señal analítica es constante, e inferior cuando varía en función del tiempo (señal transitoria). En este último caso, se necesita una alta velocidad de trabajo en la detección que permita detectar cualquier tipo de cambio en la concentración del analito con el tiempo. En todas las medidas realizadas en el presente trabajo fin de master se introdujo la muestra de manera constante al equipo para minimizar este efecto.

Perfil de los picos isotópicos

La forma que presentan los picos isotópicos puede influir en la precisión de la medida de las señales. En un ICP-MS de tipo cuadrupolo es importante medir en el centro del pico de señal, ya que cualquier ligero desvío del centro del pico no nos permitirá medir en la zona de máxima intensidad. Si se trabaja en equipos de doble enfoque en baja resolución, se obtienen picos trapezoidales. Este hecho permite desviarse ligeramente del centro del pico durante la medida sin que esto afecte de manera significativa a los resultados.

B. OBJETIVOS

Como ya ha quedado patente a lo largo de la introducción, el deseo de conocer la procedencia de artefactos antiguos es de principal interés en el campo de la Arqueometría. En este Trabajo Fin de Master intentaremos conocer el origen de 27 piezas de cobre procedentes de los depósitos asturianos de Asiego (Cabrales, 11 piezas), Gamonedo (Onís, 14 piezas), la Cueva del Cuélebre (Corao, 1 pieza) y Guerañu (Llano de Con, 1 pieza). Para ello, se abordará el estudio a través de los dos siguientes objetivos parciales:

- 1. Análisis multielemental de elementos traza.** La presencia de un total de trece elementos tales como, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, arsénico, plata, estaño, antimonio, oro, plomo, bismuto y uranio, será evaluada en todas y cada una de las piezas de bronce de interés. La contribución de estos elementos ofrecerá una ayuda extra para elucidar la procedencia de cada pieza, ya que suelen aparecer a nivel de trazas junto con este tipo de artefactos metálicos, y proporcionar así información del lecho geológico de origen. Para hallar su concentración se hará uso de un ICP-MS de tipo cuadrupolo.

- 2. Evaluación de las relaciones isotópicas de plomo.** Dado que la huella isotópica de plomo es característica de cada región geológica, el estudio de las relaciones isotópicas de plomo permite relacionar directamente un yacimiento mineral con los minerales extraídos del mismo y consecuentemente, con los artefactos metálicos obtenidos tras la fundición de dichos minerales. De esta manera, las relaciones isotópicas de plomo ofrecen una potente herramienta en estudios de procedencia. Por ello, la segunda parte del trabajo se centrará en la adecuación de las muestras para el posterior análisis de sus relaciones isotópicas de plomo mediante un equipo ICP-MS multicolector, el cual permite medir pequeñas variaciones en las relaciones isotópicas de manera muy precisa. Para ello, se recurre a una separación química del plomo de su matriz de muestra con el objetivo de eliminar posibles interferentes.

Mediante la combinación de estas dos variables, contribución de elementos traza y relaciones isotópicas de plomo, se procederá a estudiar el posible origen de las piezas en estudio.

La extracción del mineral con el que se hicieron estos artefactos es de esperar que se hubiera realizado en minas de cobre de la cornisa cantábrica, por su proximidad al hallazgo de estos pequeños tesorillos. Por ello, se compararán las relaciones isotópicas de plomo encontradas en las muestras, con la huella isotópica de las minas de El Aramo (Riosa, Asturias), El Milagro (Onís, Asturias) y La Profunda (Cármenes, León), recientemente evaluada por el grupo de investigación de Isótopos Estables Enriquecidos de la Universidad de Oviedo.

C. EXPERIMENTAL

C.1. INSTRUMENTACIÓN

El modelo de ICP-MS de tipo cuadrupolo Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Tokio, Japón) fue utilizado para el análisis multielemental de las muestras, que fueron introducidas en el equipo por nebulización convencional y aspiradas con ayuda de una bomba peristáltica. El nebulizador de tipo Meinhard se sitúa en una cámara de nebulización Scott de doble paso refrigerada entre 2 y 4 °C.

La antorcha es de cuarzo tipo Fassel. Los conos de extracción están hechos de níquel y presentan orificios con diámetros internos de 1 y 0.4 mm para “sampler” y “skimmer” respectivamente. La celda de colisión/reacción situada previa a la entrada de los iones en el analizador puede ser presurizada con helio o hidrógeno, aunque en nuestro caso no fue necesario su uso.

El equipo ICP-MS de tipo multicolector necesario para la medida de relaciones isotópicas de plomo es un Neptune de la casa comercial Thermo Fisher Scientific (Bremen, Alemania).

A diferencia de lo que ocurre en el ICP-MS de cuadrupolo, la muestra entra en el equipo por autoaspiración y se nebuliza gracias a un nebulizador microconcéntrico de PFA (perfluoroalcoxi) de un flujo de 100 µL/min. Por su parte, la cámara de nebulización combinada (ciclónica y de doble paso) está hecha de cuarzo.

Para la preparación de muestras se utilizó otra serie de instrumentación secundaria que pasamos a comentar.

- Balanza analítica AB 104 (Mettler Toledo, Barcelona, España). Resolución de 0.1 mg
- Placa calefactora RCT Basic (IKA, Staufen, Alemania).
- Estufa UNB 300 (Memmert, Büchenbach, Alemania).
- Lámpara de luz infrarroja (DAGA, Barcelona, España).

C.2. MATERIALES Y REACTIVOS

Paso a enumerar todos los reactivos y material de trabajo utilizados a lo largo de este proyecto.

- Agua ultrapura con un contenido orgánico total (TOC) inferior a 5 ng/g, filtrada (0.22 μm) y desionizada (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) obtenida a través de un sistema de purificación Milli-Q Gradient A10 (Millipore, Molsheim, Francia).
- Disoluciones patrón de abundancia natural de hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, arsénico, itrio, plata, estaño, antimonio, renio, oro, plomo, bismuto y uranio, obtenidas por dilución de disoluciones patrón certificadas de 1000 ppm ($\mu\text{g/L}$) suministradas por las siguientes casas comerciales:
 - Hierro, cobalto, plata, renio, plomo y bismuto (HNO_3 , 2%): High Purity Standards (Charleston, SC).
 - Antimonio (HCl, 2%): High Purity Standards.
 - Níquel, arsénico e itrio (HNO_3 , 2-3%): Merck (Darmstadt, Alemania).
 - Cobre (HNO_3 , 2%): Fluka (Suiza).
 - Zinc (HNO_3 , 2%): Absolute Standards (Estados Unidos).
 - Estaño (HNO_3 , 2% - HCl, 6%): Absolute Standards.
 - Oro (HCl 20%): Baker Analyzed (Deventer, Holanda).
 - Uranio (HNO_3 , 1%): Baker Analyzed.
- Materiales de referencia certificados en composición isotópica, proporcionados por el “National Institute of Standards and Technology” (NIST, Gaithersburg, MD, Estados Unidos):
 - NIST SRM 997 (Talio).
 - NIST SRM 981 (Plomo).
- Ácido nítrico y ácido clorhídrico ultrapuros obtenidos por destilación lenta “sub-boiling” a partir de ácido nítrico concentrado (65% p/v) y ácido clorhídrico fumante concentrado (37%, p/v) de calidad pro-análisis (Merck).
- Oxalato de di-amonio de calidad pro-análisis (Merck).

- Resina PbSpec (Triskem International, Bruz, Francia). Resina con un tamaño de partícula de entre 50 y 100 μm , y consistente en un éter corona selectivo (4,4'(5')-di-tert-butilciclohexano-18-corona-6) disuelto en isodecanol.
- Columnas de polipropileno (Bio-Rad, Alcobendas, España).
- Viales de PFA de 15 mL con fondo plano y tapón de rosca de Savillex, suministrados por AHF Analysentechnik (Tübingen, Alemania).
- Recipientes de HDPE (polietileno de alta densidad) (Brand, Wertheim, Alemania).
- Tubos de ensayo de 12 y 50 mL, y tubos de microcentrífuga de PP (polipropileno), suministrados por Deltalab (Llanera, Asturias, España).

C.3. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS

El conjunto de las muestras a analizar fue suministrado por el Prof. Miguel de Blas Cortina de la Universidad de Oviedo y consta de muestras en polvo provenientes de un total de 27 piezas que fueron encontradas en los siguientes depósitos:

- Depósito de Asiego (Cabrales): 11 piezas (hachas)
- Depósito de Gamonedo (Onís): 14 piezas (hacha, lingotes, piezas informes)
- Cueva del Cuélebre (Corao, Cangas de Onís): 1 pieza (puñalito de lengüeta)
- Depósito de Gueraño (Llano de Con, Onís): 1 pieza (hacha plana)

Todos estos depósitos, localizados en el oriente de la provincia de Asturias se encuentran señalados en la Figura 4.

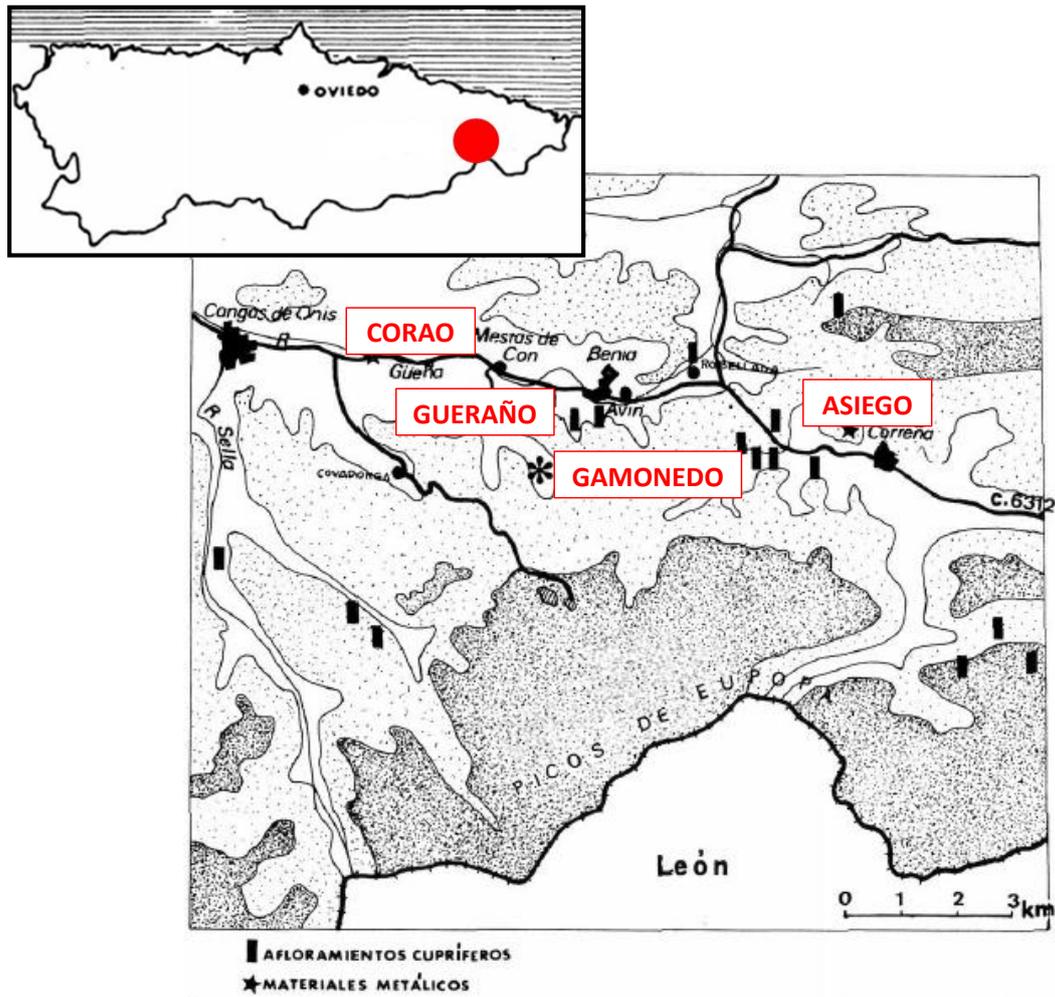


Figura 4. Localización de los depósitos asturianos.[16]

La Figura 5 muestra, además de la localización de los depósitos, el conjunto de piezas encontradas en los depósitos de Asiego y Gamonedo, compuesto en su mayoría por hachas y lingotes, respectivamente.

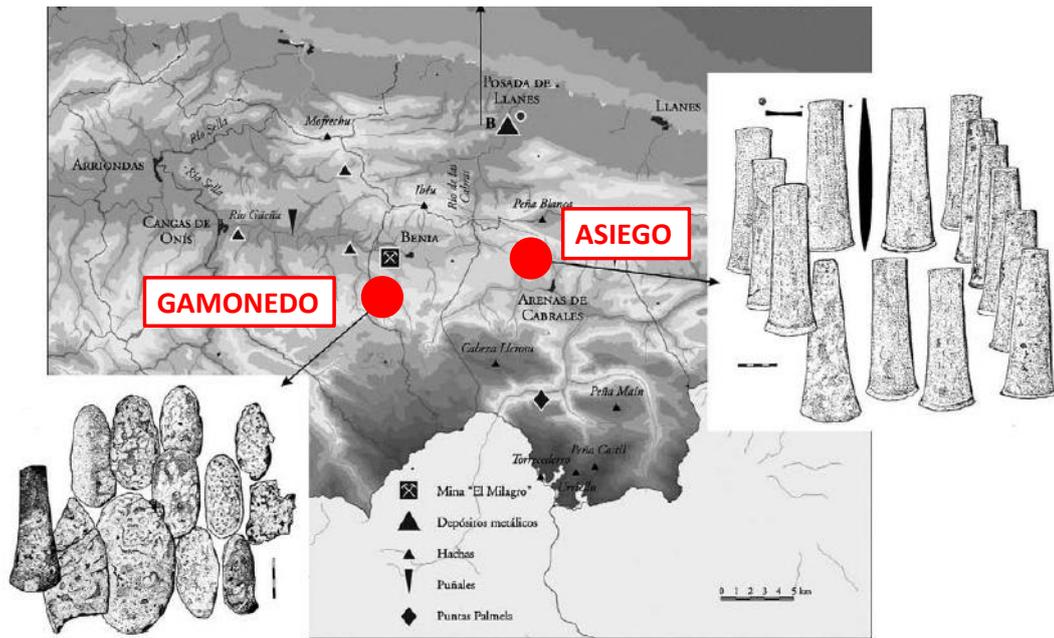


Figura 5. Muestras halladas en los depósitos de Asiego y Gamonedo. [17]

Todas estas piezas se encuentran actualmente en el Museo Arqueológico de Asturias y forman parte de la exposición: “El Neolítico y la edad de los Metales”. En las Figuras 6 y 7 podemos ver fotos de algunas de las piezas.

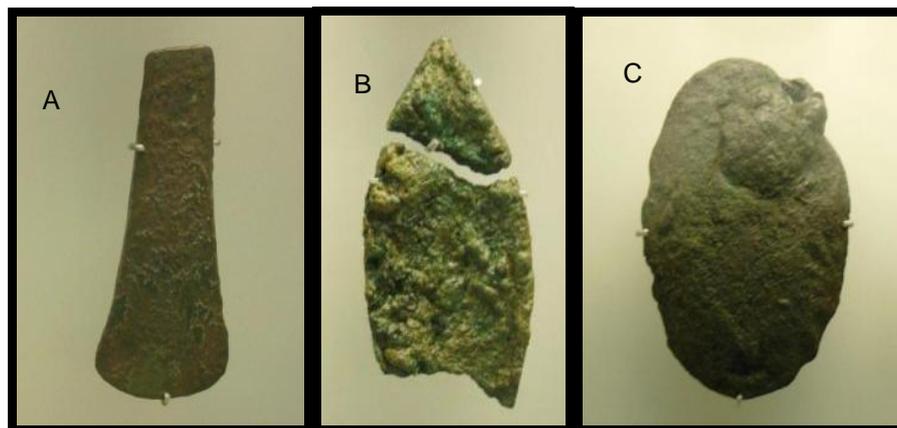


Figura 6. (A) Hacha plana (B y C) Lingotes hallados en el depósito de Gamonedo

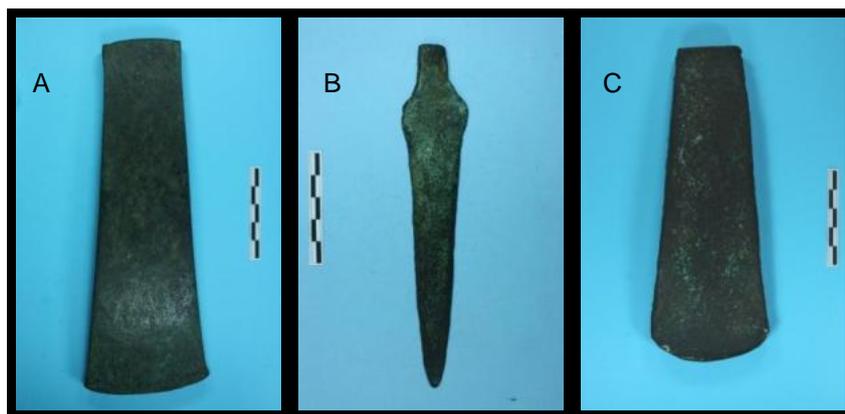


Figura 7. (A) Hacha plana del depósito de Asiego (Cabrales). (B) Puñalito de la Cueva del Cuélebre (Corao) y (C) Hacha plana de Gueraño (Llano de Con).

El tesoro del **depósito de Gamonedo** fue descubierto de manera casual e inesperada, tras un deslizamiento de tierras que dejó al descubierto este depósito protegido por una piedra, En él se encontraron: un hacha plana, una decena de lingotes y varios fragmentos metálicos sin forma definida. Todos los objetos encontrados, a excepción del hacha plana, son objetos inacabados y su función no está clara. Pudiendo ser objetos guardados con la intención de usarlos como moneda de cambio, una forma inacabada de un utensilio que todavía está por terminar su proceso de fabricación o una primera fase del proceso metalúrgico siendo estos lingotes de pequeño tamaño la manera de transporte del metal desde la zona de extracción hasta la zona de trabajo. Se cree que la procedencia del metal que los componen podría ser la Mina del Áramo o la Mina el Milagro, debido a su cercanía geográfica.

El tesoro del **depósito de Asiego** presenta diferencias significativas con el anterior, ya no sólo por el hecho de que se encontrara en el interior de una cueva y no en la ladera de una montaña, sino porque a diferencia del caso anterior, en este depósito se encontraron catorce hojas de hacha de gran tamaño, bien acabadas e intactas.[17]

C.4. PROCEDIMIENTOS

C.4.1. Acondicionamiento del material

Para evitar contaminación procedente del material de trabajo, se debe realizar un lavado de todo el material de laboratorio que vaya a entrar en contacto directo con las muestras (pipetas Pasteur, tubos de ensayo, tubos de microcentrífuga y columnas de polipropileno). Para ello se sigue el protocolo de limpieza que se muestra a continuación:

- a) Se sumerge el material en baño de HCl sub-boiling (10%, v/v) durante 24 h.
- b) Se aclara con agua Milli-Q.
- c) Se sumerge el material en baño de HNO₃ sub-boiling (10%, v/v) durante 24 h.
- d) Se aclara con agua Milli-Q.
- e) Se sumerge el material en baño de agua Milli-Q durante 24 h.
- f) Se aclara con agua Milli-Q.
- g) Se introduce en la estufa hasta secado completo.

Los viales de PFA donde se lleva a cabo la disolución de las muestras también se deben lavar siguiendo el siguiente protocolo:

- a) Se añade HCl sub-boiling 6M hasta la mitad de su capacidad. Una vez cerrados se calientan a 110 °C durante 24 h.
- b) Aclarado con agua Milli-Q.
- c) Se añade HNO₃ sub-boiling 7M hasta la mitad de su capacidad. Una vez cerrados se calientan a 110 °C durante 24 h.
- d) Aclarado con agua Milli-Q.
- e) Se añade agua Milli-Q hasta la mitad de su capacidad. Una vez cerrados se calientan a 110 °C durante 24 h.
- f) Aclarado con agua Milli-Q.
- g) Se introducen en la estufa hasta secado completo.

En todo momento, tanto para el lavado del material como para la preparación de la muestra, se utilizan ácido nítrico y ácido clorhídrico ultrapuros. Estos ácidos ultrapuros se obtienen mediante una destilación lenta “sub-boiling” a partir de los ácidos comerciales correspondientes.

La destilación “sub-boiling” está considerada como el mejor método para obtener reactivos de alta pureza en el propio laboratorio. En ella, el líquido se vaporiza mediante el calentamiento de su superficie por acción de radiación infrarroja de manera lenta, para prevenir su ebullición y evitar la formación de gotas o aerosoles.

En la Figura 8 se muestra un esquema del dispositivo de destilación sub-boiling utilizado durante este trabajo.

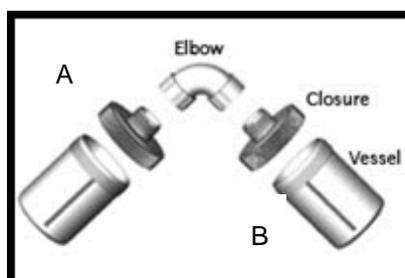


Figura 8. Componentes del sistema de destilación sub-boiling.

Experimentalmente, se introduce el ácido a destilar (calidad comercial) en el vial A. Una vez cerrado, se conecta al vial B a través de una pieza en forma de “codo”. Seguidamente se aplica calor mediante una lámpara de infrarrojo al vial que contiene el ácido sin destilar, lo que permite y favorece la vaporización del ácido. Cuando éste pasa a través de la pieza en forma de “codo”, se enfría y se recoge en el vial B, en el cual se recogerá un ácido de mayor pureza al introducido inicialmente en el vial A, donde se quedan los interferentes del mismo.

C.4.2. Tratamiento de las muestras

A lo largo de este proyecto se analizaron un total de 27 piezas de cobre de cuatro localizaciones diferentes. La toma de muestra la realizó el Prof. Miguel de Blas Cortina mediante un taladro y, como son piezas únicas, se ha tomado una cantidad inferior a los 0.2 g de cada una de ellas en un intento de evitar cualquier alteración innecesaria en las mismas.

Para el análisis se tomaron cantidades variables de muestra, en función de la disponibilidad de la misma, de entre 5 y 100 mg que se pesaron en un vial de PFA de 15 mL con fondo plano y tapón de rosca. En la Figura 9 se muestra una serie de imágenes de las muestras tal y como fueron recibidas en el laboratorio.

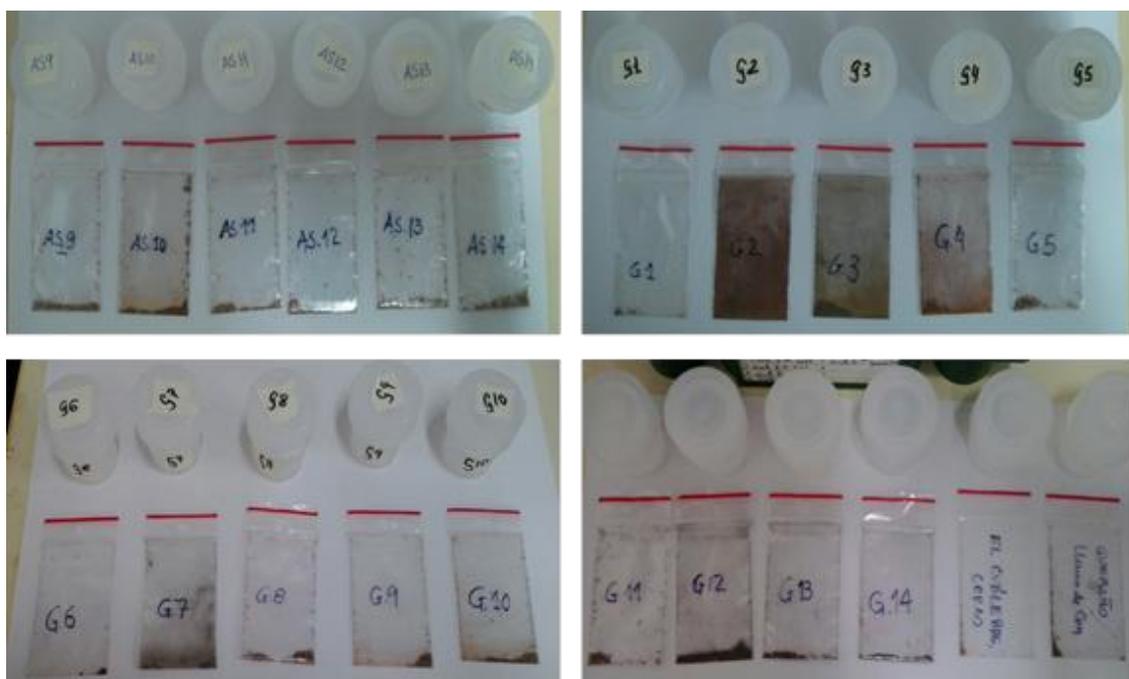


Figura 9. Imágenes de las muestras antes de su tratamiento.

En la Tabla 3 se recoge el listado de muestras agrupado por depósitos y el peso exacto tomado de cada una de ellas.

Tabla 3. Listado de muestras y cantidad de las mismas sometida a análisis.

Cueva del Cuélebre	
Nombre	Cantidad de muestra (g)
Puñal Corao	0.0090

Guerañu	
Nombre	Cantidad de muestra (g)
Hacha Guerañu	0.0142

Depósito de Asiego	
Nombre	Cantidad de muestra (g)
AS1	0.0180
AS3	0.1037
AS4	0.0745
AS6	0.0974
AS8	0.0348
AS9	0.1038
AS10	0.0810
AS11	0.0638
AS12	0.0501
AS13	0.0606
AS14	0.0566

Depósito de Gamonedo	
Nombre	Cantidad de muestra (g)
G1	0.0047
G2	0.0404
G3	0.0734
G4	0.0369
G5	0.0533
G6	0.0075
G7	0.0115
G8	0.1041
G9	0.0410
G10	0.0481
G11	0.0452
G12	0.0573
G13	0.0189
G14	0.0293

Tras pesar todas las muestras se comenzó con el tratamiento de las cinco primeras (AS-1, AS-3, AS-4, AS-6 y AS-8) siguiendo el protocolo descrito por De Muynck y col. [18]. Según este protocolo se deben añadir 8 mL de HCl 7 M, se cierran los viales y se calientan en placa calefactora a 110 °C durante 24 horas para favorecer la disolución de las muestras. Pasadas las 24 horas, se observó que este paso no había resultado eficaz, ya que parte de las muestras permanecían en el fondo del vial en estado sólido.

Por ello se decidió añadir 500 µL de HNO₃ concentrado y calentar durante otras 24 horas para favorecer la disolución. Pasado este tiempo, se vio que todas las muestras se disolvieron adecuadamente, por lo que se decide cambiar este primer paso de tratamiento de la muestra y disolver el resto de los ejemplares en 8 mL de agua regia (disolución de HCl y HNO₃ en proporción 3:1). [19,20]

A continuación, y siguiendo con el resto de pasos indicados en el protocolo de De Muynck y colaboradores [18], se evaporó el contenido de los viales hasta sequedad. La

media de tiempo requerida para este paso del proceso fueron unas 6 horas manteniendo la placa a 110 °C. Tras la evaporación a sequedad, se añadieron 2 mL de HNO₃ 1 M para redissolver el sólido y se calentó en placa a 110 °C durante 30 minutos.

En este punto, las muestras ya están listas para comenzar con la separación química del plomo de su matriz mediante el uso de una resina selectiva PbSpec. Antes de realizar esta separación, se toman 200 µL de la disolución y se llevan a un volumen final de 10 mL de HNO₃ 2% para realizar el análisis de trazas mediante ICP-MS de cuadrupolo y así conocer las impurezas de la muestra (tras una dilución teórica de 1:1000).

En la Figura 10 se muestran una serie de imágenes que ilustran el proceso de tratamiento de muestra. Podemos ver de izquierda a derecha en sentido descendente los siguientes pasos del proceso: muestras antes de la pesada; aspecto de las muestras tras añadir agua regia; aspecto de las muestras tras 24 horas de disolución; muestras a evaporar; aspecto de las muestras evaporadas a sequedad; muestras tras añadir HNO₃ 2%; aspecto de las muestras redisueltas, y finalmente, montaje para la separación química del plomo de la matriz.

El resto de muestras analizadas durante este trabajo presentan un aspecto muy similar a las mostradas en esta figura.



Figura 10. Proceso de acondicionamiento de la muestra.

Para facilitar el entendimiento de todo este proceso de tratamiento de muestra se ha realizado un esquema que se presenta en la Figura 11.

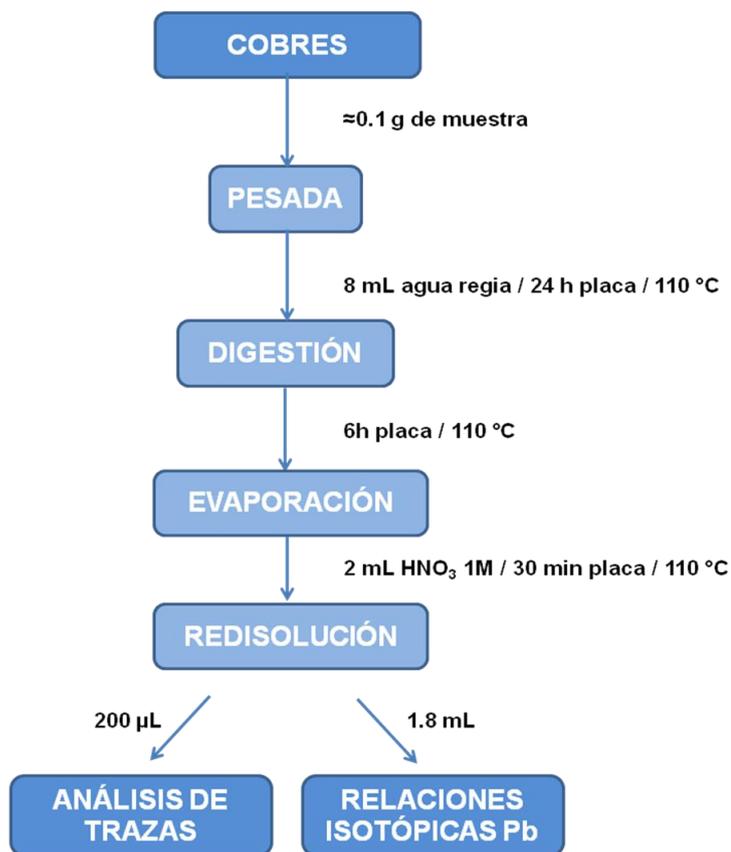


Figura 11. Esquema de la preparación de muestra.

C.4.3. Análisis multielemental de trazas

Como análisis complementario en este estudio de procedencia, se decide realizar un análisis multielemental de las trazas metálicas presentes en las muestras. El resultado obtenido de este proceso nos ayudará a entender mejor el origen y similitudes de los objetos en estudio.

Inicialmente se prepara un calibrado sopesado con concentraciones comprendidas entre 0 y 20 ppb, usando Ytrio y renio como patrones internos a una concentración final de 10 ppb y HNO₃ 2% como disolvente, se realiza una primera medida de las disoluciones anteriormente descritas (preparadas a partir de 200 µL de cada muestra en un volumen final de 10 mL).

De esta manera se realiza un primer barrido de masas con el que se determina la contribución de cada elemento y su concentración aproximada. Los elementos elegidos para el análisis de trazas son hierro, cobre, níquel, cobalto, zinc, arsénico, plata, estaño, antimonio, oro, plomo, bismuto y uranio. Las condiciones experimentales del método se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de medida en el ICP-MS para análisis de trazas

Parámetros de adquisición para análisis de trazas (Agilent 7500ce)	
Puntos por pico: 3	Masas monitorizadas: 15
Tiempo por punto: 0.1 s	57Fe, 59Co, 60Ni, 63Cu, 66Zn
Tiempo por masa: 0.3 s	75As, 89Y, 107Ag, 118Sn, 121Sb
Repeticiones: 5	185Re, 197Au, 208Pb, 209Bi, 238U

Con este primer barrido también se quiere observar si hay diferencias marcadas entre los elementos presentes en las muestras pertenecientes a depósitos diferentes permitiéndonos algún tipo de clasificación sin entrar en demasiado detalle.

Una vez realizado este primer análisis y evaluado los datos obtenidos, se concluye que cada muestra y depósito presentan una tendencia variable y concentraciones desde unas pocas ppbs (caso de Sn y Au) hasta tantos por ciento (caso del As). Por lo que serán necesarias varias diluciones para una correcta determinación de la concentración de cada uno de estos elementos puesto que algunos de ellos se encuentran presentes en concentraciones demasiado altas para el calibrado preliminar realizado.

El siguiente paso es ampliar el calibrado sopesado para que comprenda concentraciones entre 0 y 100 ppb, y preparar dos nuevas diluciones a partir de la dilución inicial 1(1:1000). Se prepara entonces una dilución 1:10 a partir de la dilución inicial 1, obteniendo así una dilución 2 (1:10000), y también otra dilución 3 diluyendo la dilución1 en una proporción 1:100, generando así una dilución 3 (1:100000).

Con estas nuevas diluciones se logró obtener concentraciones comprendidas entre los límites del calibrado para la mayoría de los elementos. Sin embargo, cobre y arsénico siguen en gran parte de los casos fuera del calibrado, por lo que se propone trabajar con una última dilución 4 llevada a cabo por dilución 1:10 desde la dilución 3, obteniendo así una dilución final de 1:1000000.

C.4.4. Medida de relaciones isotópicas de plomo

Para un correcto análisis de las relaciones isotópicas de plomo en muestras arqueológicas, es necesario llevar a cabo una separación química del plomo y de su matriz concomitante, por lo que se sigue el protocolo descrito por De Muynck y colaboradores para una separación en columnas mediante resina selectiva PbSpec (éter corona disuelto en isodecanol). [18]

Acondicionamiento de las muestras

Se comienza pesando aproximadamente 10 g de resina, a la que se le añaden 100 mL de agua Milli-Q. El sobrenadante se elimina y se reemplaza por agua Milli-Q en otras dos ocasiones con el fin de humedecer y activar la resina.

Con ayuda de una pipeta Pasteur, se cargan 500 μ L de resina en una columna Bio-Rad de polipropileno de 10 mL de volumen. Una vez cargada la resina, se hacen pasar 2 mL de agua Milli-Q para lavar la resina. Para evitar que la resina se mueva de su lecho o se puedan crear burbujas en su interior, es conveniente añadir el agua Milli-Q lentamente y de mililitro en mililitro. Inmediatamente después se añade 1 mL de HNO_3 1 M para acondicionar la resina antes de pasar la muestra, que también se encuentra en dicho medio.

Disponemos de 1.8 mL de muestra tras la redisolución con HNO_3 1 M y la preparación de diluciones para el análisis multielemental. Se adiciona a la columna la totalidad de la muestra y se elimina la matriz usando 6 mL de HNO_3 0,14 M. Estos volúmenes se recogen en un vial de polipropileno para futuros análisis.

El plomo retenido en la resina se eluye con la adición de 5 mL de oxalato de di-amonio 0,05 M. Esta fracción de la muestra es recogida en un vial de PFA, y se evapora a sequedad a 110 °C. Se redisuelve adicionando 4 mL de agua regia y calentando 24

horas a 110 °C. La intención de esta redisolución es la digestión del posible contenido orgánico que pueda haberse introducido al utilizar el oxalato de di-amonio. Se evaporan de nuevo a sequedad y se redisuelven en 2 mL de HNO₃ 0,42 M, quedando listas las muestras para la medida de las relaciones isotópicas de plomo en el MC-ICP-MS. En la Figura 12 se muestra un esquema que resume todo este proceso para su mejor entendimiento.

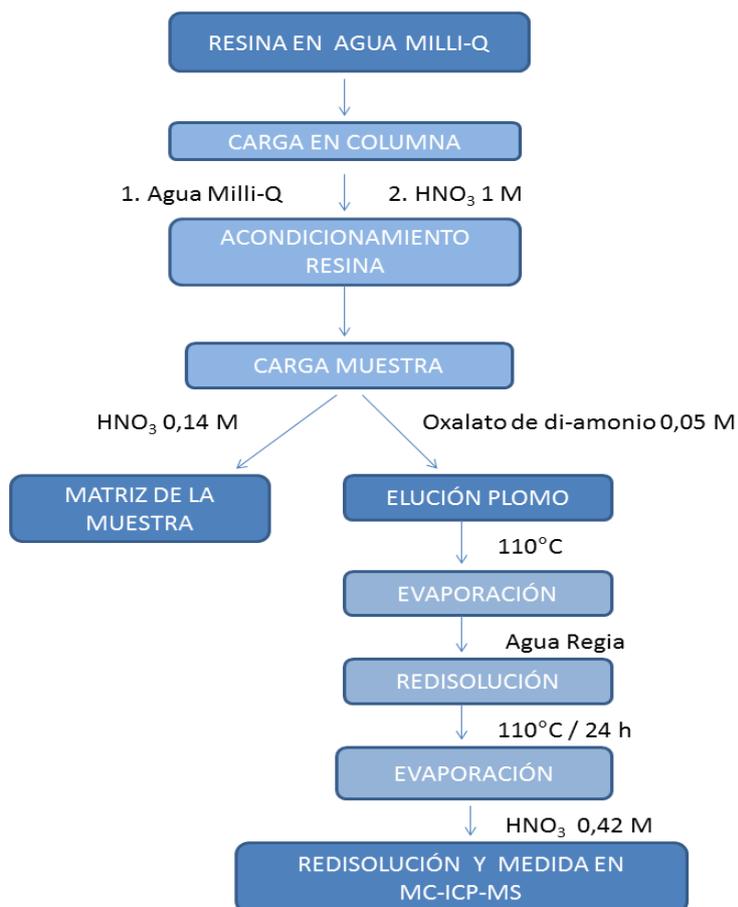


Figura 12. Esquema de la separación Pb-matriz.

Medida de relaciones isotópicas de plomo mediante MC-ICP-MS

Este fue el punto de desarrollo que se alcanzó en el tratamiento de muestra y medida de relaciones isotópicas de plomo en el período de tiempo comprendido entre el inicio del procedimiento experimental de este proyecto y la fecha de entrega de esta memoria. Se ha continuado trabajando con las muestras preparadas y se medirán en el MC-ICP-MS en los días consecutivos a la entrega de esta memoria. Los datos

definitivos se incluirán como anexo a esta memoria en la fecha de defensa del trabajo fin de master. Las condiciones experimentales de adquisición en el MC-ICP-MS se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de adquisición de relaciones isotópicas de plomo

Parámetros de adquisición de relaciones isotópicas de plomo	
Tiempo de integración: 4.2 s	Configuración de copas
Número de bloques: 5	L3 – $^{202}\text{Hg}^+$; H1 – $^{206}\text{Pb}^+$
Número de ciclos por bloque: 10	L2 – $^{203}\text{Tl}^+$; H2 – $^{207}\text{Pb}^+$
	L1 – $^{204}\text{Pb}^+$; H3 – $^{208}\text{Pb}^+$
	C – $^{205}\text{Tl}^+$;

D. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

D.1. ANÁLISIS DE TRAZAS

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras llevar a cabo el análisis de trazas mediante Q-ICP-MS. Con él se ha intentado conocer la composición de la matriz y la contribución de cada uno de los elementos medidos a la misma.

Con estos datos se intentará obtener alguna conclusión acerca de la procedencia y composición de nuestros objetos en estudio y que permita algún tipo de correlación entre las diferentes muestras. Tras el análisis multielemental, y deshaciendo las diluciones pertinentes, se ha recalculado la concentración de cada elemento en cada una de las piezas de bronce medidas. Las concentraciones encontradas en las muestras están reunidas en las tablas 6 a 9 clasificadas en función de su fuente. Se ha decidido indicar todas las concentraciones en partes por millón (ppm) incluso para los elementos mayoritarios como el cobre y el arsénico para una mejor comparación de los resultados tanto entre muestras como entre los distintos metales encontrados.

Tabla 6. Listado de muestras y concentración (ppm) de cada uno de los elementos presentes en las muestras procedentes del Depósito de Asiego.

Depósito de Asiego													
Nombre	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	BI	U
AS-1	57	14	33	863467	30	30844	91	0.28	318	0.23	331	304	0.00
AS-3	15	3	158	619574	3	27695	26	0.09	264	0.23	28	242	0.00
AS-4	26	3	222	629674	10	42419	40	0.15	123	0.15	91	47	0.02
AS-6	45	1	297	604116	1	17164	40	0.18	175	0.22	19	105	0.00
AS-8	284	14	391	877464	31	59496	61	0.29	535	0.04	110	336	0.01
AS-9	18	16	404	816996	14	28690	25	0.07	394	0.02	198	142	0.00
AS-10	41	28	209	819629	39	31098	25	0.13	360	0.01	198	130	0.01
AS-11	53	3	493	894935	25	28482	33	0.27	155	0.02	118	122	0.04
AS-12	21	1	176	875474	4	30490	36	0.06	115	0.01	21	216	0.00
AS-13	24	11	945	882065	10	26996	38	0.39	352	0.01	516	125	0.00
AS-14	38	7	370	837109	2	33431	34	0.12	250	0.00	98	200	0.01

Tabla 7. Listado de muestras y concentración (ppm) de cada uno de los elementos presentes en las muestras procedentes del Depósito de Gamonedo.

Depósito de Gamonedo													
Nombre	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	BI	U
G-1	37867	15	66	984920	24	13316	122	3.66	230	0.02	154	150	2
G-2	35452	763	630	700462	2665	74284	24	0.27	1147	0.19	2553	87	398
G-3	4186	19	165	821219	62	46145	28	3.42	402	0.05	193	285	4
G-4	1828	269	455	848126	259	45702	22	0.21	519	0.02	324	295	4
G-5	15994	2	114	941465	2	41236	45	0.03	179	0.02	44	118	0.06
G-6	31500	92	220	806847	210	58256	61	0.64	444	0.00	414	354	1.24
G-7	109269	3174	2145	315824	13837	62530	19	1.50	711	0.02	5633	84	1491
G-8	159	38	237	889614	126	38677	32	0.07	240	0.05	657	59	0.08
G-9	447	9	197	893395	15	42539	18	0.06	301	0.02	191	140	0.79
G-10	1204	369	487	923116	307	51219	17	0.37	486	0.03	683	103	0.41
G-11	696	45	280	871593	88	54082	29	0.22	263	0.00	951	55	0.01

G-12	4147	256	228	837117	590	8322	44	0.30	648	0.01	817	177	38
G-13	3461	317	285	879999	831	72214	18	0.57	626	0.00	872	166	2
G-14	1255	163	193	855824	460	62381	30	0.40	487	0.00	711	136	6

Tabla 8. Listado de muestras y concentración (ppm) de cada uno de los elementos presentes en las muestras procedentes de la Cueva del Cuélebre.

Cueva del Cuélebre													
Nombre	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	BI	U
Puñal	16	32	938	949830	0	17099	84	1.5	835	0.00	89	86	0.02

Tabla 9. Listado de muestras y concentración (ppm) de cada uno de los elementos presentes en las muestras procedentes de Guerañu.

Guerañu													
Nombre	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	BI	U
Hacha	171	4	323	879173	142	27755	17	5.1	176	0.06	338	97	0.06

Al estudiar los datos se observa que la cantidad de cobre es claramente mayoritaria, habiendo entre un 60 y un 95% de cobre en todas las muestras, por tanto se confirma que éste es uno de los componentes principales de las mismas. Sin embargo, al evaluar los datos correspondientes a la concentración de estaño en todas las muestras, independientemente del depósito de procedencia, se obtienen concentraciones muy bajas o valores cercanos al cero. La ausencia de estaño en las muestras implica que no son objetos de bronce tal y como se esperaba, sino que estas piezas fueron fabricadas a partir de cobre principalmente.

Sorprendentemente, otro elemento presente en alta concentración en todas las muestras analizadas fue el arsénico. El hecho de tener cobre y arsénico como los dos elementos principales de estas muestras, nos indica que estamos ante objetos fabricados a partir de cobre arsenical. Tal y como indica De Blas [16], el hecho de que sea un cobre arsenical en el que no existen restos de estaño o plomo en alta proporción (algo propio de técnicas más avanzadas) parece indicar que sean objetos procedentes de una época más antigua que la edad de Bronce, algo que pareció confirmarse al estudiar la tipología de los lingotes en los años 70, y compararlos con lingotes encontrados en otros países. Estos dos criterios llevaron a la conclusión de que podría fecharse su origen hacia mediados del año 2000 a.C.

La procedencia del arsénico en la muestra no está clara, pero puede valorarse el hecho de que el cobre fuese extraído de minerales tales como la zeunerita, un arseniato de cobre y uranilo $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ que aparece en la cercana mina leonesa de La Profunda. Aunque no se trate de un mineral principal de esta mina, fundamentalmente conocida por su laboreo de cobre procedente de la extracción de malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) y azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), los antiguos mineros pudieron confundirla con la abundante malaquita del yacimiento debido a su color verdoso, y haberla fundido junto con otro tipo de minerales de cobre. A falta de las relaciones isotópicas de plomo que puedan confirmar o desmentir esta hipótesis, es un buen punto de partida.

Si se intenta encontrar rasgos distintivos para cada depósito, podemos observar que en el depósito de Gamonedo la concentración de uranio y hierro es mucho mayor que la presente en el resto de muestras procedentes de otros depósitos. El hecho de que la concentración de uranio sea mayor para este depósito que para el resto podría respaldar la hipótesis de que este cobre pudiese haber venido de zeunerita de la mina de La Profunda. Aunque como acabamos de decir, es sólo una hipótesis.

De confirmarse esta hipótesis, se podría especular con que, aunque en torno a 200 km separan este depósito asturiano de Gamonedo de la leonesa mina de la Profunda, esto no sería un problema en cuanto al transporte y distribución de cobre en la edad antigua.

De igual manera, también es lógico pensar que el cobre con el que se fabricó esta serie de artefactos pudiese venir de las minas del Aramo (Riosa) y El Milagro (Onís), siendo esta última la que podría jugar un papel protagonista por su cercanía a los depósitos donde se encontraron estos pequeños tesorillos.

El reciente trabajo realizado en el grupo de investigación de “Isótopos Estables Enriquecidos” de la Universidad de Oviedo sobre estos tres yacimientos minerales de la cornisa cantábrica, nos facilitará enormemente la comparativa de nuestros resultados de relaciones isotópicas (pendientes de medida) con la huella isotópica de plomo de cada uno de ellos, lo que permitirá confirmar o desmentir las hipótesis hasta ahora formuladas y así poder determinar si la procedencia de estos objetos se sitúa en alguna de ellas. [21,22, 23]

Una vez conocidas las concentraciones de estos trece elementos en estudio para cada una de las piezas, se buscaron posibles combinaciones de variables que permitiesen una posible diferenciación de las muestras en función de su depósito de procedencia. Cuatro ejemplos de combinaciones de elementos que permiten una diferenciación de las muestras se exponen seguidamente en las Figuras 13 a 16.

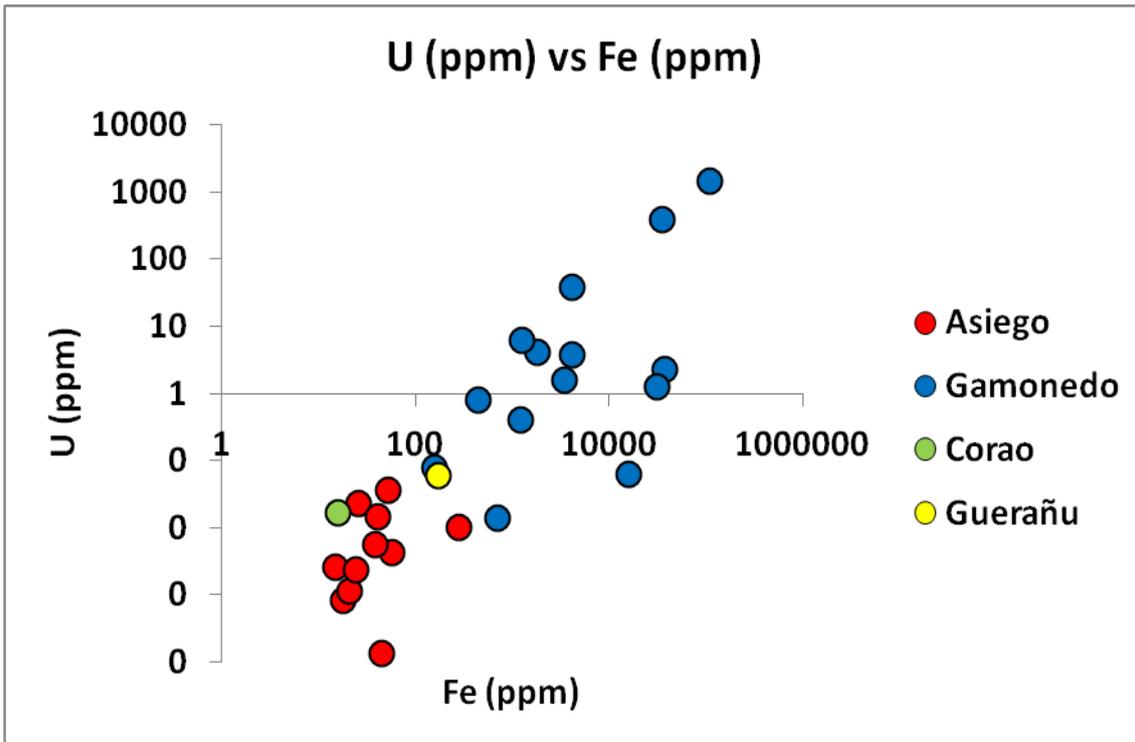


Figura 13. Correlación entre los contenidos de U y Fe para todas las muestras

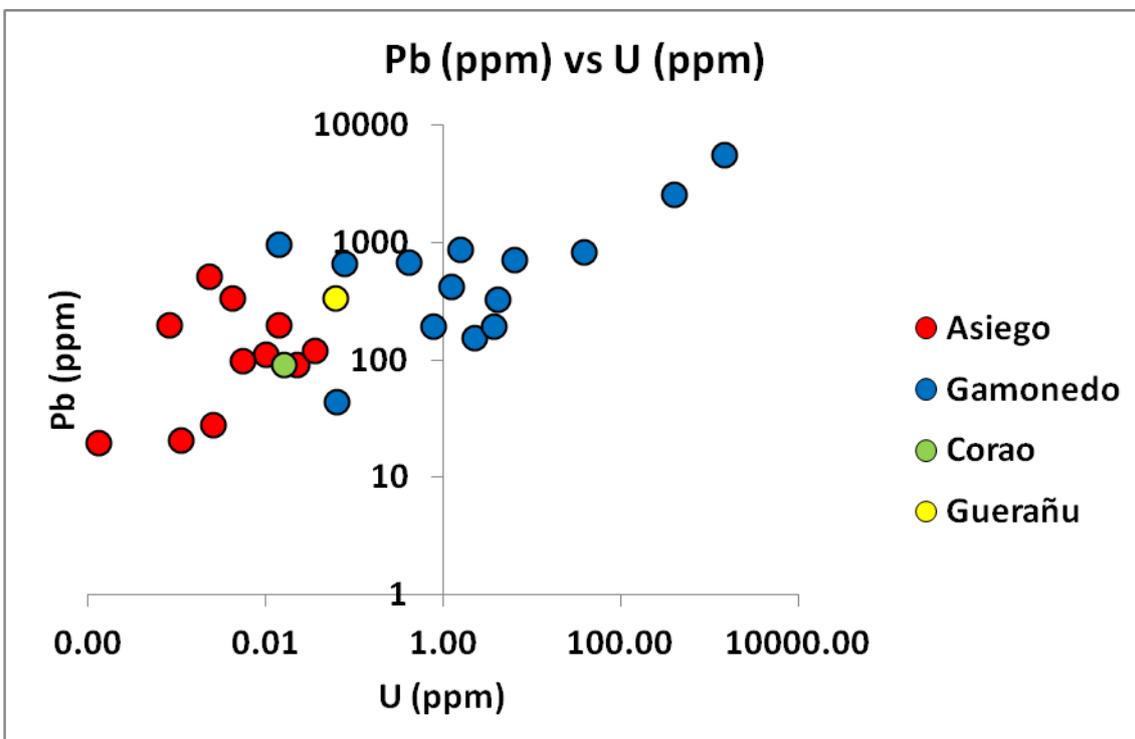


Figura 14. Correlación entre los contenidos de Pb y U en todas las muestras

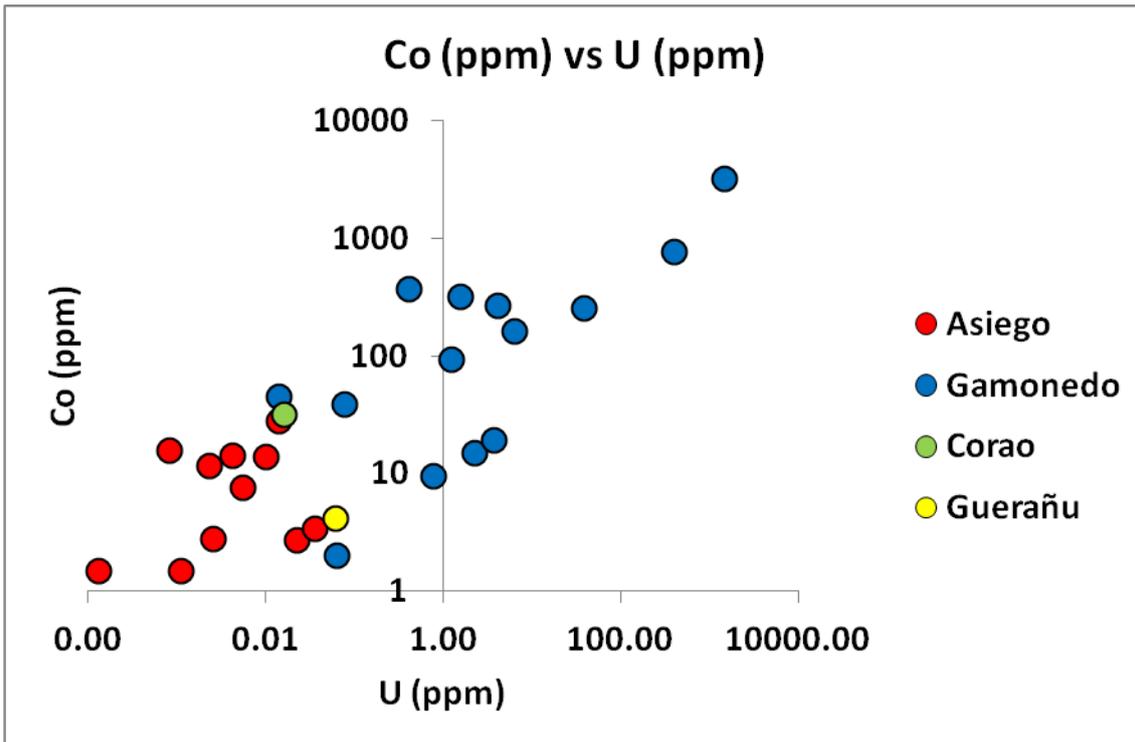


Figura 15. Correlación entre los contenidos de Co y U en todas las muestras

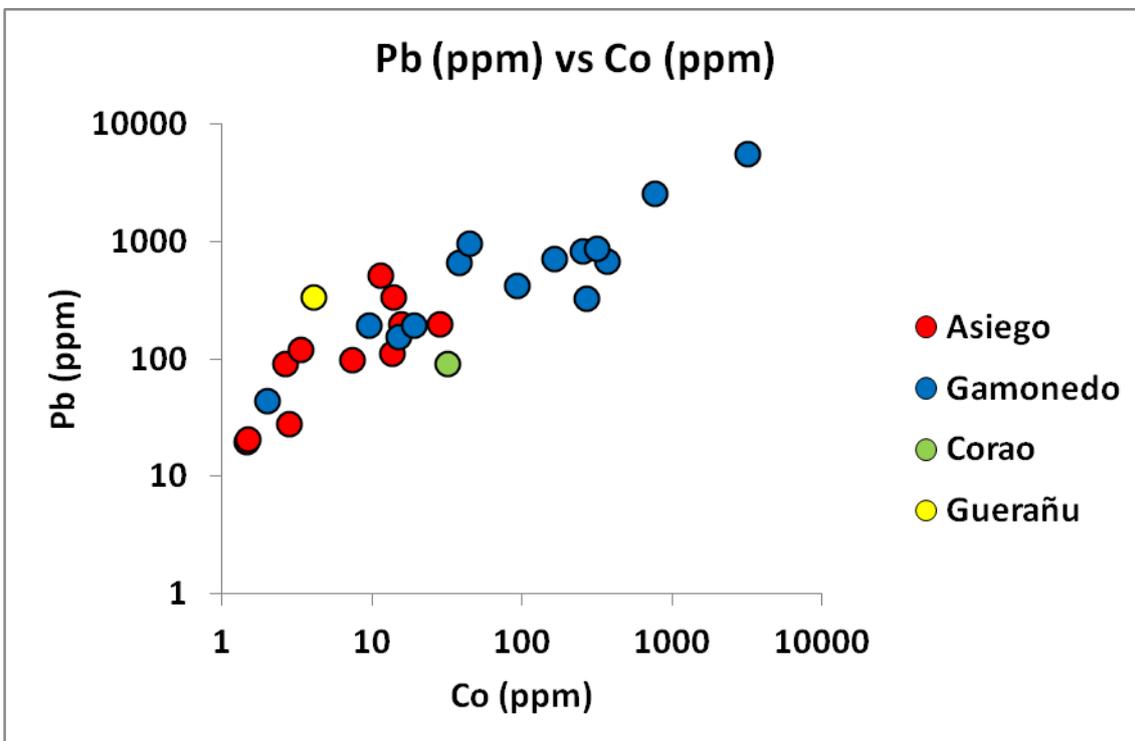


Figura 16. Correlación entre los contenidos de Pb y Co en todas las muestras

Como se muestra en las figuras anteriores, parece que existe una correlación clara entre plomo, cobalto y uranio. Tomando estas combinaciones dos a dos, vemos que a medida que una de las variables aumenta la otra también lo hace, como se puede ver en cualquiera de las Figuras 14 a 16. Por su parte, la correlación U-Fe (Figura 13) también permite diferenciar bien los grupos de muestras según depósito.

El denominador común en todas estas gráficas es que las muestras de Gamonedo son las que presentan en todo caso mayor concentración de cualquiera de los elementos en estudio.

A simple vista, parece que dos de las muestras del depósito de Gamonedo presentan valores significativamente más altos que el resto del depósito, lo que podría indicar un posible origen diferente. Además, las muestras de Guerañu y Cueva del Cuélebre (Corao) aparecen prácticamente entremezcladas con las piezas del depósito de Asiego, lo que podría augurar un mismo origen mineral para todas esas muestras.

Sin embargo, como se muestra a continuación, hay ciertas combinaciones de elementos que no ofrecen ningún tipo de discriminación, como se muestra a continuación en las Figuras 17 y 18 para Sb, Bi y Pb.

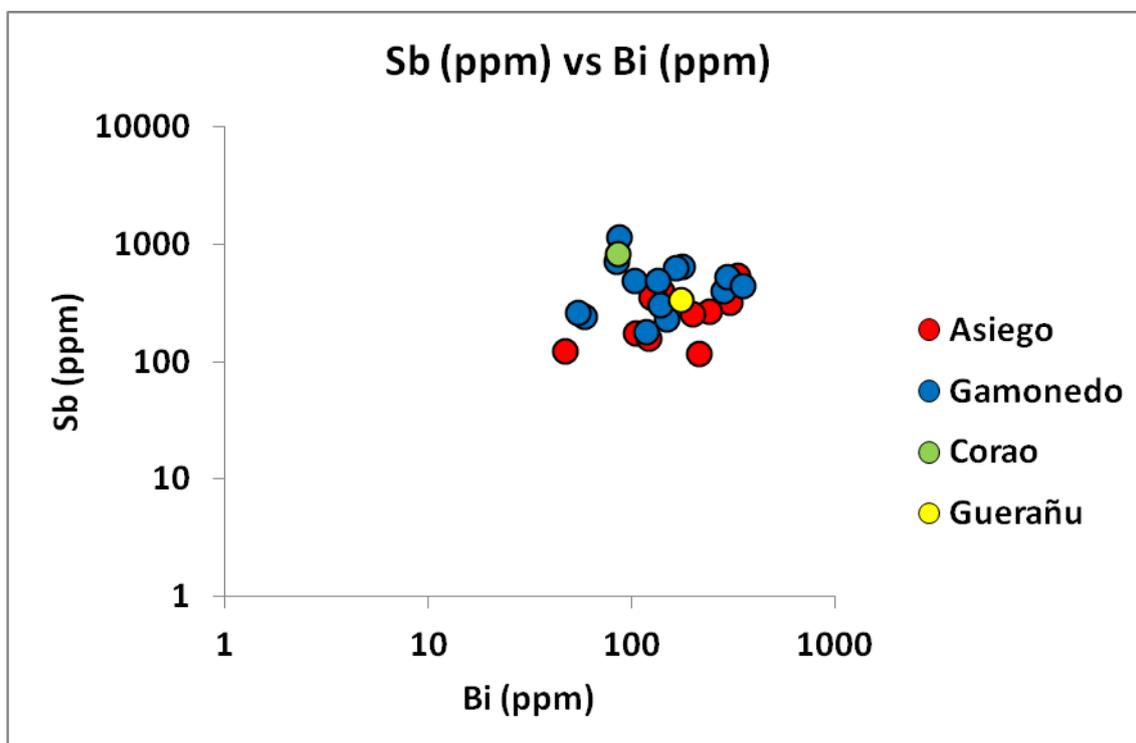


Figura 17. Correlación entre los contenidos de Sb y Bi en todas las muestras.

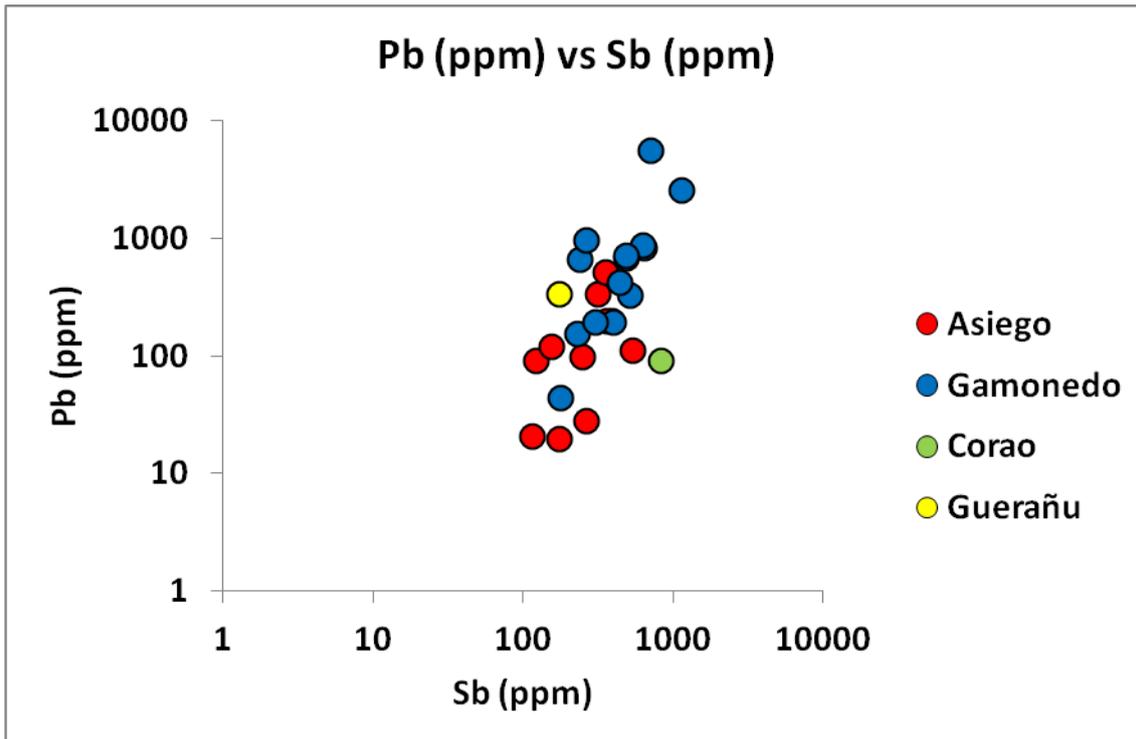


Figura 18. Correlación entre los contenidos de Pb y Sb en todas las muestras.

D.2. RELACIONES ISOTOPICAS DE PLOMO

Los datos de relaciones isotópicas de plomo no pudieron ser obtenidos en la fecha de entrega de este Proyecto Fin de Master por problemas con el equipo ICP-MS multicolector. Dado que estos datos son cruciales para la correcta asignación del origen de las muestras se entregarán como Anexo en la fecha de lectura y defensa de los Proyectos fin de master.

D.3. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

En este momento nos es imposible discutir el origen de los minerales que dieron lugar a estas muestras de cobres arsenicales. Una vez tengamos los datos de relaciones isotópicas de plomo podremos finalizar este apartado.

E. CONCLUSIONES

- De los datos de impurezas metálicas presentados en el apartado anterior, se deduce que en todos los casos nos encontramos ante cobres arsenicales con un nivel variable de impurezas en función del origen del depósito si nos fijamos en los contenidos de plomo, uranio y cobalto.
- El depósito de Gamonedo, formado principalmente por lingotes de forma irregular, presenta los mayores niveles de impurezas metálicas lo que indicaría un menor procesado del mineral.
- Las hachas del depósito de Asiego contienen en general un menor contenido de impurezas metálicas que las muestras de Gamonedo.
- La interpretación final de los datos esté pendiente de las medidas de relaciones isotópicas de plomo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Th. Rehren, E. Pernicka "Coins, Artefacts and Isotopes. Archaeometallurgy and Archaeometry" *Archaeometry* 50, 2 (2008) 232-248
- [2] Z.A. Stos-Gale, N.H. Gale "Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID)" *Archaeol. Anthropol. Sci.* (2009) 195-213
- [3] S. Baron, C.G. Tamas, C. Le Carlier "How Mineralogy and Geochemistry can improve the significance of Pb Isotopes in metal provenance studies" *Archaeometry* (2013)
- [4] I.M. Villa "Lead isotopic measurements in archaeological objects" *Archaeol. Anthropol. Sci.* (2009) 149-153
- [5] M.A. Lessler "Lead and Lead Poisoning from Antiquity to Modern Times" *Ohio Journal of Science.* 88, 3 (1988)
- [6] A.M. Ghazi, J.R. Millette "Lead" *Environmental Forensics* (2005) 55-79
- [7] Y. Yip, J. C. Lam, W. Tong "Applications of lead isotope ratio measurements" *Trends in Analytical Chemistry*, 27, 5, (2008)
- [8] L.J. Molofsky, D. Killick, M.N. Ducea, M. Macovei et al. "A novel approach to lead isotope provenance studies of tin and bronze: applications to South African, Botswanan and Romanian artifacts" *Journal of Archaeological Science* 50, (2014) 440-450
- [9] E.V. Sayre, K.A. Yener, E.C. Joel, I.L. Barnes "Statistical evaluation of the presently accumulated lead isotope data from Anatolia and surrounding regions" *Archaeometry*, 34, (1992) 73-105
- [10] J.A. Habicht-Mauche, S.T. Glenn, M.P. Schmidt, R. Franks et al. "Stable Lead Isotope Analysis of Rio Grande glaze paints and ores using ICP-MS: A comparison of acid dissolution and laser ablation techniques" *Journal of Archaeological Science* 29, (2002) 1043-1053
- [11] J. Ling, E. Hjärthner-Holdar, L. Grandin, K. Billström et al. "Moving metals or indigenous mining: Provenancing Scandinavian Bronze Age artefacts by lead isotopes and trace elements" *Journal of Archaeological Science* 40, (2013) 291-304
- [12] R. Thomas "A beginner's guide to ICP-MS" *Spectroscopy*, 16, 4 (2001)
- [13] J.I. García Alonso, P. Rodríguez-González "Isotope Dilution Mass Spectrometry" RSC Publishing, 2013

- [14] J.Baker, S.Stos, T.Waight “*Lead isotope analysis of archaeological metals by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry*” *Archaeometry*, 48, 1 (2006) 45-56
- [15] A. Montaser, M.G. Minnich, J.A. McLean, H. Liu , J.A. Caruso, C.W. McLeod “*Inductively coupled plasma mass spectrometry*” Wiley-VCH, New York, 1998
- [16] M.A. de Blas Cortina “*El depósito de materiales de la edad del bronce de Gamonedo (Asturias)*” *Zephyrus*, 30, (1979)
- [17] M.A.de Blas Cortina “*De la caverna al lugar fortificado: una mirada a la edad del bronce en el territorio Astur-Cántabro*” *Quad. Preh. Arq. Cast.* 29, (2011)
- [18] D. De Muyneck, C. Cloquet, F.Vanhaecke “*Development of a new method for Pb isotopic analysis of archaeological artefacts using single-collector ICP-dynamic reaction cell- MS*” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23, (2008) 62-71
- [19] Di Mu, G.Song, B.Cui, H.Wang et al. “*Provenance study on Chinese bronze artefacts of E in the Zhou Dynasty by lead isotope analysis*” *Journal of Archaeological Science* 52, (2014) 515-523
- [20] F.Cattin, B.Guénette-Beck, P.Curdy, N.Meisser et al. “*Provenance of Early Bronze Age metal artefacts in Western Switzerland using elemental and lead isotopic compositions and their possible relation with copper minerals of the nearby Valais*” *Journal of Archaeological Science* 38, (2011) 1221-1233
- [21] G.Huelga-Suárez, M.Moldovan, M.Suárez Fernández, M.A.de Blas Cortina et al “*Lead isotopic analysis of copper ores from the sierra El Áramo (Asturias,Spain)*” *Archaeometry* 54,4 (2012) 685-697
- [22] G.Huelga-Suárez, M.Moldovan, M.Suárez Fernández, M.A.de Blas Cortina et al “*Defining the lead isotopic fingerprint of copper ores from North-West Spain: The El Milagro mine (Asturias)*” *Archaeometry* 56, 1 (2014)88-101
- [23] G.Huelga-Suárez, M.Moldovan, M.Suárez Fernández, M.A.de Blas Cortina et al. “*Isotopic composition of lead in copper ores and a copper artefact from the La Profunda mine (León, Spain)*” *Archaeometry* 56, 4 (2014) 651-664

