



Universidad de Oviedo

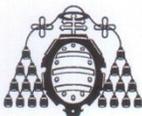
MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS

Trabajo Fin de Máster

**MEDIDA DE RELACIONES ISOTÓPICAS DE PLOMO EN
MUESTRAS ARQUEOLÓGICAS MEDIANTE MC-ICP-MS**

PELAYO ÁLVAREZ PENANES

Julio 2016, 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,

CERTIFICA:

Que el presente trabajo titulado “**Medida de relaciones isotópicas de plomo en muestras arqueológicas mediante MC-ICP-MS**”, ha sido realizado por Pelayo Álvarez Penanes en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo, bajo su dirección, constituyendo el Trabajo de Fin de Máster (2015-16) del interesado, cuya presentación autoriza.

Oviedo, 13 de Julio de 2016

Fdo.: Mariella Moldovan Feier

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. La Química Analítica y su importancia en los estudios de procedencia	7
1.2. Medida de las relaciones isotópicas de plomo	8
1.3. El equipo Q-ICP-MS	11
1.4. El equipo MC-ICP-MS	12
1.5. Factores que afectan a la exactitud en la medida de las relaciones isotópicas	14
1.5.1. Blancos.....	14
1.5.2. Interferencias espectrales	14
1.5.3. Discriminación de masa.....	15
1.5.4. No-linearidad del detector	16
1.6. Factores que afectan a la precisión en la medida de las relaciones isotópicas	17
1.6.1. Fluctuaciones en el ICP	17
1.6.2. Perfil de los picos isotópicos	17
1.6.3. Estadísticas de conteo de iones	18
2. OBJETIVOS	19
3. INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y REACTIVOS	20
3.1. Descripción de los equipos	20
3.2. Materiales y reactivos	20
3.3. Muestras	21
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	25
4.1. Limpieza y acondicionamiento del material de trabajo	25
4.2. Preparación de las muestras	26
4.2.1. Preparación para el análisis del contenido elemental.....	29
4.2.2. Preparación para la medida de las relaciones isotópicas de plomo.....	30
4.3. Medida experimental del contenido elemental	33
4.4. Medida de las relaciones isotópicas de plomo	34
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1. Análisis del contenido elemental	35
5.2. Análisis de las relaciones isotópicas de plomo	38
5.3. Influencia de la matriz en la medida de las relaciones isotópicas	49
6. CONCLUSIONES	53
7. REFERENCIAS	54

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La Química Analítica y su importancia en los estudios de procedencia

Para entender mejor la historia de las civilizaciones antiguas, sus costumbres y tradiciones, así como posibles rutas comerciales, es importante disponer de un método científico fiable que permita la asociación de los diferentes objetos metálicos encontrados en los yacimientos arqueológicos con la fuente mineral de la que proceden.

La Arqueología, y en especial la Arqueometalurgia, son dos disciplinas que se centran en el estudio de las civilizaciones antiguas basándose en el estudio de la producción metalúrgica de la época, tratando de conocer todos los aspectos relacionados con la extracción de los minerales y su posterior uso para la fabricación de las piezas metálicas. Estas dos ramas del estudio de la historia se focalizan especialmente en las épocas anteriores al año 1500 a.C.

La Edad del Bronce, época de la protohistoria que se encuentra dentro del rango de estudio de la Arqueometalurgia, marca un punto de inflexión en lo que a términos del estudio del metal se refiere. Hasta este momento de la historia, la mayoría de las herramientas estaban fabricadas en cobre, lo que unido a la escasez de metales descubiertos hasta ese momento (oro, cobre, plomo, plata, estaño, hierro y mercurio), hizo que la aparición del bronce supusiera un notable avance en relación a la fabricación de objetos metálicos, ya que significó la obtención de un nuevo material, mucho más duro que el cobre.

Por tanto, y debido a que la evolución de los materiales es un punto clave a lo largo de la historia, una de las metas a la hora de estudiar artefactos arqueológicos antiguos metálicos es establecer el origen geológico del metal usado para la fabricación de las mencionadas piezas arqueológicas, mostrando así pruebas de relaciones comerciales, trueques y movimientos migratorios. En este punto, la Química Analítica juega un papel de vital importancia, poniendo en disposición de la Arqueología métodos y técnicas que proporcionan datos valiosos para su posterior examen.

Los primeros estudios de procedencia datan de los años 30¹, y en ellos se trató de establecer el origen geológico mediante el análisis químico de los elementos presentes en las muestras, partiendo de la suposición de que la concentración obtenida en los objetos arqueológicos, tanto de los elementos principales como de los que se encontraban de manera minoritaria, coincidía con la concentración del mineral en la mena de la que procedían. Estos estudios de procedencia partían de asumir que todas las menas del mineral de una localización determinada tenían una composición química similar, lo cual es

altamente improbable, ya que incluso dentro de una misma mena, puede haber heterogeneidad en las impurezas

Una dificultad añadida a este tipo de análisis a la hora de establecer la procedencia de las muestras se debe a la aparición y desarrollo de la metalurgia, que permitió un control de las impurezas cada vez más exhaustivo, con el fin de obtener nuevos materiales con diferentes propiedades². Por último, otra complicación que presentan los análisis elementales a la hora de establecer el origen geológico de una pieza arqueológica se debe a que no todos los elementos presentes en la muestra se comportan de la misma manera durante el proceso de extracción y metalurgia: mientras que elementos como el oro, la plata o el níquel no sufren ninguna variabilidad y pueden correlacionarse directamente con la mena de procedencia, otros como el arsénico, el antimonio o el cobalto son volátiles en diferente extensión, y pueden no reflejar fielmente la composición del mineral de origen. El análisis de otros elementos como el hierro, el cobre o el zinc, su análisis permite determinar el metal o aleación con el que está fabricado el objeto, pero al tratarse de elementos altamente afectados por el proceso metalúrgico, su cuantificación no es útil a la hora de establecer el origen geológico del mineral³.

Por tanto, el uso exclusivo de la cuantificación de las impurezas metálicas puede dar lugar a identificaciones erróneas, ya que por todo lo mencionado anteriormente, su abundancia en la pieza arqueológica puede no ser representativa de la mena de procedencia.

Con la aparición y el desarrollo de la medida de las relaciones isotópicas de plomo^{2 4 5} y su aplicación en estudios de procedencia, el análisis de las impurezas metálicas ha pasado a un segundo plano a la hora de realizar estos estudios, debido a que la medida de las relaciones isotópicas proporciona una información más relevante y de mayor fiabilidad a la hora de analizar el origen de diversas muestras arqueológicas.

1.2. Medida de las relaciones isotópicas de plomo

El plomo es un elemento que posee cuatro isótopos diferentes: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb y ^{208}Pb , y cuyas abundancias⁶ se encuentran recogidas en la **Tabla 1**:

Isótopo	Abundancia isotópica (%)
^{204}Pb	1,4
^{206}Pb	24,1
^{207}Pb	22,1
^{208}Pb	52,4

Tabla 1: Abundancia (en %) de los isótopos estables de plomo.

De todos ellos, el ^{204}Pb es el único isótopo de abundancia natural, mientras que los otros tres proceden del decaimiento radiactivo del uranio y del torio, siguiendo los siguientes procesos⁷:

- El ^{232}Th decae en ^{208}Pb siguiendo la serie del torio, tratándose de una cadena de desintegración $4n$.
- El ^{238}U decae en ^{206}Pb siguiendo la serie del radio, siguiendo una cadena de desintegración $4n+2$.
- El ^{235}U decae en ^{207}Pb siguiendo la serie del actinio, según una cadena de desintegración $4n+3$.

Debido a este decaimiento radiactivo, la composición isotópica del plomo no es constante a lo largo de la corteza terrestre. Esta variabilidad puede aprovecharse para, como ya se mencionó anteriormente, realizar estudios arqueológicos sobre la procedencia de diferentes muestras. Esto es posible porque el plomo fue uno de los primeros metales extraídos de las menas, por lo que se encuentra con relativa facilidad y frecuencia en los yacimientos.

Además, debido a la elevada masa que poseen los isótopos del plomo, el fraccionamiento isotópico debido a procesos físicos o químicos (como la metalurgia) es prácticamente despreciable, por lo que la composición isotópica que posee el mineral se mantiene invariable en la pieza o herramienta arqueológica encontrada en el yacimiento y, por tanto, permite establecer un origen geológico del mineral con el que se fabricó el artefacto metálico.

Es necesario poner de relieve que para poder determinar con certeza la procedencia de una muestra arqueológica basándose en la medida de las relaciones isotópicas de plomo, se debe conocer la huella isotópica de las minas de las que procede el mineral con el que se fabricó la pieza y que, de manera ideal, debería existir una base de datos completa con las relaciones isotópicas de las diferentes minas. En este aspecto, ha habido numerosos estudios y publicaciones cuyo objetivo principal fue la caracterización de la composición isotópica del plomo de las minas de Asturias⁸⁻¹⁰ y de la Península Ibérica¹¹⁻¹⁴, así como de diversas zonas del resto del mundo^{15,16}. En la **Figura 1** se puede ver un mapa de la Península Ibérica en la que aparecen señaladas zonas de las que se disponen datos acerca de la composición isotópica del plomo de las minas: zona norte (minas de El Milagro y el Aramo en Asturias; y La Profunda en León), zona noreste (minas de la provincia de Girona, Tarragona y Barcelona) y zona sureste de España (La Alcudia en Ciudad Real, Cabo de Gata en Almería, Los Pedroches en Córdoba y Linares en Jaén).



Figura 1: Mapa de la Península Ibérica en la que aparecen señaladas las regiones (zona norte de España, regiones costeras de Cataluña y zona sureste de España) de las que se disponen datos acerca de la huella isotópica del plomo de las explotaciones mineras.

A la hora de realizar cualquier estudio de procedencia apoyándose en la medida de relaciones isotópicas, es necesario que los valores de las mismas posean gran precisión y exactitud. Debido a este requisito indispensable, no todas las técnicas e instrumentos son adecuados para la realización de dichas medidas. Una de las técnicas más empleadas era el TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry), ya que permitía obtener las medidas de las relaciones isotópicas con la precisión y exactitud necesarias; pero presentaba diversas desventajas, entre las que se encontraban su elevado coste y el lento y laborioso proceso de preparación de la muestra, así como la imposibilidad de corregir el factor de discriminación de masa durante la propia medición de la muestra. El desarrollo de los equipos MC-ICP-MS (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) amplió las posibilidades en cuanto a instrumentación disponible para la determinación de las relaciones isotópicas.

Sin embargo, y a pesar de la elevada precisión y exactitud de los resultados obtenidos, las medidas de las relaciones isotópicas de plomo no están exentas de conducir a identificaciones equivocadas, ya que hay casos en los que una mena puede tener una composición química homogénea, pero que presenta dispersión a lo largo de la misma en el valor de las relaciones isotópicas. Además, los valores de las relaciones isotópicas se mueven entre un rango de valores teóricos muy bajo (en comparación con los valores de concentración de los diferentes elementos, que pueden oscilar desde valores por debajo de las ng/g hasta ser el componente mayoritario del objeto), además de estar altamente correlacionados entre sí;

por lo que depósitos minerales procedentes de localizaciones geográficas muy diferentes y alejadas entre sí pueden presentar valores semejantes para las relaciones isotópicas.

Por tanto, la combinación de la medida de las relaciones isotópicas de plomo mediante MC-ICP-MS junto con la cuantificación de impurezas empleando un equipo Q-ICP-MS (Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) da lugar a la adquisición de un mayor número de datos, proporcionando resultados más representativos tanto para las muestras como para el mineral de origen, permitiendo una mejor identificación de la naturaleza de las piezas arqueológicas y de su procedencia.

1.3. El equipo Q-ICP-MS

El equipo empleado para la determinación de las impurezas metálicas de las muestras es un ICP-MS que utiliza un cuadrupolo como analizador de masas y que posee un multiplicador de electrones secundarios como detector. En la **Figura 2** se puede ver un esquema general con las diferentes partes de este equipo:

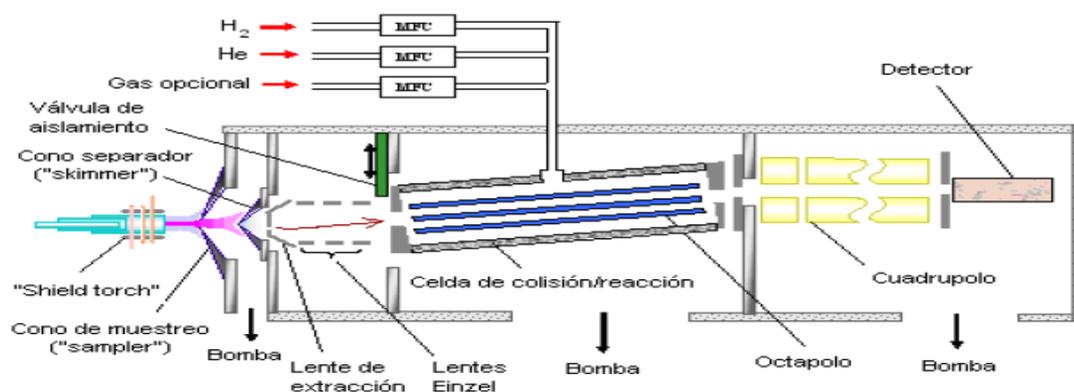


Figura 2: Esquema del equipo Q-ICP-MS Agilent 7500ce.

Un analizador de masas de tipo cuadrupolo consiste en cuatro barras metálicas con forma cilíndrica o hiperbólica perfectamente paralelas. Cada pareja de barras opuestas entre sí está sometida al mismo potencial, que tiene una componente de corriente continua y otra componente de corriente alterna. Al aplicarse un determinado potencial sobre las barras metálicas, sólo aquellos iones que poseen una determinada relación masa/carga (m/z) serán estables a lo largo de todo el cuadrupolo, pudiendo alcanzar el detector y generar una señal; mientras que el resto de iones que no cumplen dicha relación m/z serán eliminados, no llegando al detector. Las principales ventajas que posee el cuadrupolo como analizador de masas son¹⁷:

- Elevada transmisión.
- Compactos y de bajo coste en comparación con otros analizadores de masas.
- Bajos voltajes de aceleración de iones.
- Permiten velocidades de barrido altas, ya que el barrido de masas se realiza simplemente barriendo potenciales eléctricos.

El detector del equipo empleado en el trabajo consiste en un multiplicador de iones secundarios (SEM). Este detector consiste en una sucesión de dínodos, fabricados con un material semiconductor o metálico, sobre el cual impactan los iones que han conseguido atravesar el cuadrupolo. Esta colisión hace que se emitan electrones secundarios de la superficie del material. Al existir otro dínodo opuesto al primero y a un potencial más positivo, los electrones emitidos en el primero serán acelerados hacia este segundo dínodo, chocando contra su superficie y causando la emisión de varios electrones. Esta sucesión de dínodos provoca una cascada de electrones, generando una corriente eléctrica suficientemente grande como para ser detectada. Los dínodos tienen habitualmente forma de copa, para facilitar el impacto de los electrones sobre su superficie y su posterior emisión. La superficie de emisión de este tipo de detectores es extremadamente sensible, por lo que si se encuentra en contacto con el aire, se podría deteriorar. Es por esto que los multiplicadores de iones secundarios deben operar en condiciones de alto vacío, prolongando de esta manera su vida útil¹⁷.

1.4. El equipo MC-ICP-MS

Los equipos de MC-ICP-MS proporcionan medidas de las relaciones isotópicas con precisiones similares a las ofrecidas por la técnica TIMS, pero con la ventaja de que permiten la ionización de más elementos. Estos equipos son los más utilizados en la actualidad para la medida de las relaciones isotópicas debido a sus múltiples ventajas:

- Elevada precisión y exactitud.
- Gran capacidad de procesamiento de muestras.
- Detección simultánea de varias masas, eliminando el posible error provocado por una deriva en la señal.
- Flexibilidad de la fuente de ionización en la introducción de la muestra.
- Nebulización constante de la muestra, por lo que siempre está llegando muestra al detector.
- Gran eficacia de ionización por parte de la fuente (ICP).

Este tipo de equipos combinan la eficacia de la ionización de una fuente de ICP con el uso de un sistema de adquisición de datos multicolector. El plasma permite generar eficientemente iones de la mayoría de los elementos de la tabla periódica; mientras que la detección simultánea de varios isótopos de un mismo elemento permite obtener valores de las relaciones isotópicas con elevada exactitud y precisión. En la **Figura 3** se puede ver una imagen esquemática de un equipo MC-ICP-MS:

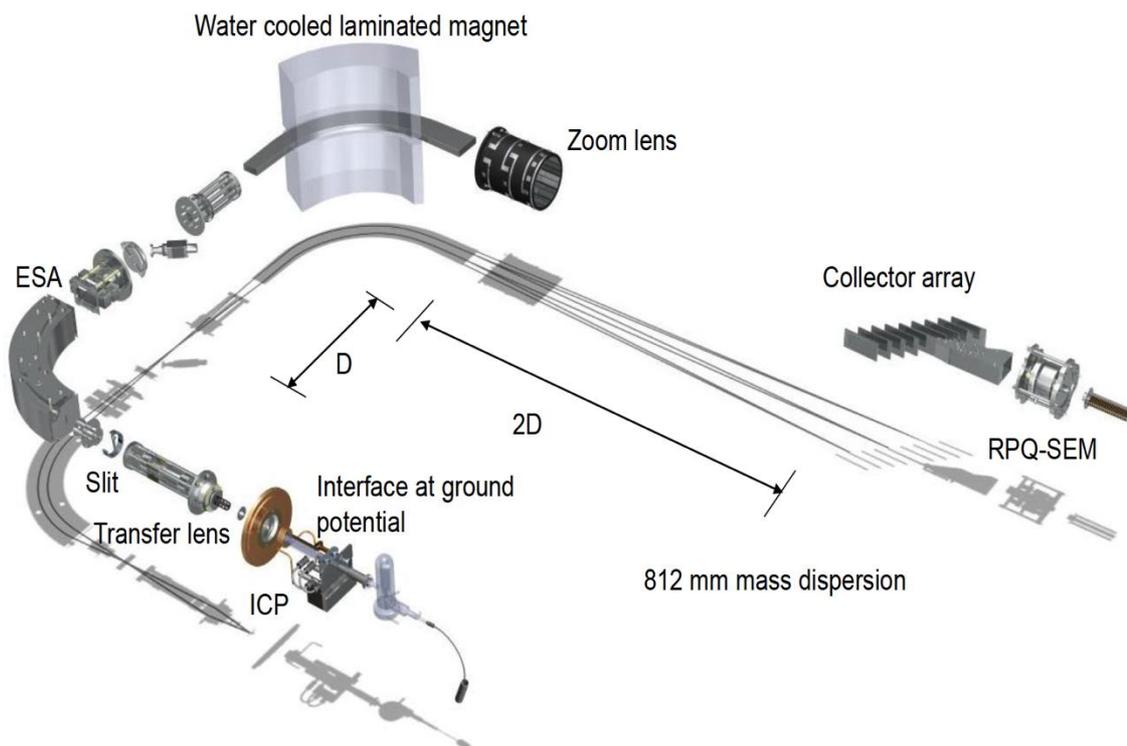


Figura 3: Esquema del equipo MC-ICP-MS Neptune (Thermo Electron Scientific).

El equipo multicolector posee un analizador de masas de doble enfoque, formado por un analizador electrostático y un analizador de sector magnético. En el equipo utilizado para el Trabajo, estos dos sectores se encuentran en configuración Nier-Johnson directa (en primer lugar se encuentra el analizador electrostático y en segundo lugar el magnético), siendo ésta la configuración más habitual en esta clase de equipos¹⁸. En este tipo de analizadores, existen dos zonas libres de campo (en inglés, field free regions); la primera se encuentra entre la fuente y el primer analizador; la segunda, entre los dos analizadores.

El equipo MC-ICP-MS empleado en este Trabajo utiliza como detectores nueve copas de Faraday, de las cuales una está fija (la copa central) y las otras ocho (cuatro para masas inferiores a la que detecta la copa central y cuatro para masas superiores) se pueden mover para monitorizar la señal de las masas de interés. Una copa de Faraday es un detector analógico fabricado en metal con un pequeño orificio, conectado a un potencial base a través de una resistencia. Los iones que alcanzan el interior de la copa son neutralizados, ya sea aceptando o donando electrones al chocar contra las paredes de la copa, dando lugar a una

corriente eléctrica a través del resistor. Esta corriente es posteriormente amplificada y detectada. Como el equipo posee nueve copas de Faraday, es posible monitorizar simultáneamente todas las masas que se desea estudiar, por lo que la medida de las relaciones isotópicas no se ve afectada por una posible deriva en la señal.

La mayor desventaja que presentan las copas de Faraday con respecto a los multiplicadores de iones secundarios es su baja sensibilidad, por lo que los equipos que emplean copas de Faraday como detectores (en este caso, el multicolector) no son adecuados para la cuantificación de los diferentes elementos presentes en las muestras¹⁷.

1.5. Factores que afectan a la exactitud en la medida de las relaciones isotópicas

Existen cuatro posibles fuentes de error que pueden afectar a la exactitud de las medidas de las relaciones isotópicas: contaminación de los reactivos (blancos), interferencias espectrales, efectos de discriminación de masa y efectos de no linealidad del detector¹⁹. Todas ellas influyen en mayor o menor medida en el valor de la relación isotópica obtenida, por lo que deben ser corregidas.

1.5.1. Blancos

Al igual que en cualquier otro método analítico empleado para la detección o monitorización de elementos que se encuentran a niveles de traza, la contaminación debida a los reactivos o al material en contacto con la muestra es una posible fuente de error. Por este motivo, se debe lavar exhaustivamente todo el material que vaya a estar en contacto con la muestra y, para controlar que no se ha producido contaminación (o para corregirlo en caso contrario), es recomendable medir un blanco de procedimiento, al cual se le ha aplicado la misma metodología analítica que al resto de las muestras y que contiene los mismos reactivos y en la misma proporción, pero que no contiene la muestra.

1.5.2. Interferencias espectrales

Las interferencias espectrales son aquellas causadas por otros iones distintos del analito que poseen la misma relación masa/carga, por lo que aumentan la señal para la masa interferida, dando lugar a errores. Las interferencias espectrales pueden ser de dos tipos:

- Interferencias isobáricas, causadas por elementos distintos que poseen isótopos con la misma relación m/z (por ejemplo, ^{204}Hg y ^{204}Pb). Estas interferencias no pueden ser corregidas (salvo casos excepcionales) ni con instrumentos de alta resolución ni empleando instrumentos que poseen celdas de colisión, pero sí que pueden ser solucionadas empleando una corrección matemática o una separación cromatográfica previa a la medición en el ICP-MS.
- Interferencias poliatómicas, aquellas debidas a iones formados por más de un átomo. Estas interferencias, en general, sí que pueden ser resueltas mediante el uso de instrumentos de alta resolución o celdas de reacción/colisión.

1.5.3. Discriminación de masa

La discriminación de masa es un efecto físico que ocurre en los análisis realizados mediante ICP-MS, y se debe al hecho de que los iones que poseen diferente masa son transmitidos con diferente eficiencia (los iones pesados se transmiten con una mayor eficacia) a lo largo del espectrómetro de masas, dando lugar a una sensibilidad no uniforme a lo largo del intervalo de masas medido, resultando en medidas inexactas de las relaciones isotópicas²⁰.

Inicialmente, se consideraba que la mayor contribución a la discriminación de masa en un equipo cuadrupolar tenía lugar en la interfase, debido a efectos de espacio-carga. Con la aparición de los equipos de ICP-MS de doble enfoque, que utilizan potenciales de aceleración notablemente superiores a los de un cuadrupolo, se esperaba que dichos efectos de espacio-carga se vieran minimizados²¹. Sin embargo, los resultados proporcionados por ambos equipos no mostraban diferencias significativas en la discriminación de masa^{22,23}, poniendo de manifiesto que este efecto ocurre de manera mayoritaria en las regiones libres de campo entre el sampler y el skimmer; y también inmediatamente después del skimmer.

La discriminación de masa puede ser corregida usando materiales de referencia con una composición isotópica determinada del elemento a analizar (corrección externa) o añadiendo un elemento de masa similar al que se desea monitorizar y con una composición isotópica conocida (corrección interna). En el caso de que el elemento a medir posea dos isótopos naturales cuyo origen no sea radiogénico (como el estroncio, el neodimio o el osmio), esta relación va a ser constante en todas aquellas muestras que contengan dichos elementos; y este factor puede aprovecharse para realizar la corrección de la discriminación de masa. Para el caso experimental que nos ocupa, y como el plomo sólo posee un único isótopo de origen exclusivamente natural, no es posible llevar a cabo esta última corrección, por lo que se opta por realizar una corrección interna de la discriminación de masa, añadiendo a la muestra un material de referencia cuya composición isotópica está certificada.

Para llevar a cabo la corrección de la discriminación de masa, es necesario calcular un factor de discriminación de masa, K . Existen diferentes ecuaciones que permiten el cálculo de dicho factor, y la selección de cuál es la más adecuada para dicho cálculo está aún bajo debate. Experimentalmente, se escoge la ecuación de Russell (**Ecuación 1**) para el cálculo del factor de discriminación de masa, en la que R_{cor} y R_{exp} son la relación isotópica corregida y la obtenida experimentalmente, respectivamente; K es el factor de discriminación de masa; y m_i y m_j son las masas de los dos isótopos sobre los que se realiza el cálculo de la relación isotópica.

$$R_{cor} = R_{exp} \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^K \quad (\text{ec 1})$$

1.5.4. No-linearidad del detector

Si se miden las relaciones isotópicas con detectores de conteo de iones, como los multiplicadores de iones secundarios, la exactitud de estas medidas puede verse afectada debido a que este tipo de detectores sufren efectos de no-linearidad a niveles de conteo de iones elevados. Esta desviación en la medida se debe a que la electrónica del equipo necesita un tiempo, del orden de nanosegundos, para registrar y contar un único ión. Si en este pequeño intervalo de tiempo (conocido como “detector dead time” o tiempo muerto del detector) llega un segundo ión al detector, éste no será registrado ni contado. Como este efecto depende del número total de cuentas medidas, los iones de mayor abundancia perderán un mayor número de cuentas que aquellos iones pertenecientes a isótopos con una menor abundancia, dando lugar así a resultados erróneos de las relaciones isotópicas. Este efecto es más significativo cuando se tienen que medir relaciones isotópicas muy pequeñas o muy grandes; y prácticamente despreciable cuando las relaciones isotópicas están próximas a 1.

Este problema puede ser eliminado calculando el tiempo muerto del detector y corrigiendo las intensidades de los diferentes isótopos con una ecuación (**Ecuación 2**), en la que I_{cor} es la intensidad corregida, I_{exp} es la respuesta medida por el equipo y τ el tiempo muerto del detector²⁴; o bien empleando un detector analógico como las copas de Faraday (este es el detector que posee el equipo multicolector con el que se van a medir las relaciones isotópicas), ya que los detectores analógicos, al medir directamente corrientes de iones en lugar de cuentas, no sufren “detector dead time”.

$$I_{cor} = \frac{I_{exp}}{1 - I_{exp} \tau} \quad (\text{ec 2})$$

1.6. Factores que afectan a la precisión en la medida de las relaciones isotópicas

Al igual que existen factores que disminuyen la exactitud de las medidas de las relaciones isotópicas, también existen otros que pueden afectar negativamente a la precisión de dichas medidas, como son las fluctuaciones en la fuente de ionización, el perfil de los picos isotópicos y la estadística de conteo de iones empleada por el detector.

1.6.1. Fluctuaciones en el ICP

La fuente de ionización ICP es una fuente que proporciona unos niveles altos de ruido en comparación con otras fuentes empleadas habitualmente en análisis elemental, como por ejemplo, la ionización térmica. Esta fluctuación puede hacer que se produzcan ligeras desviaciones de las relaciones isotópicas respecto del valor real, aunque por norma general, esta fuente de ruido está altamente correlacionada, y las fluctuaciones que afectan a uno de los isótopos bajo estudio suelen afectar de manera muy semejante al otro isótopo. En el caso de que la correlación entre las dos señales sea perfecta (el coeficiente de correlación tenga un valor de 1), esta fuente de error estará completamente eliminada en las relaciones isotópicas medidas, por lo que no afectará a su precisión¹⁹.

1.6.2. Perfil de los picos isotópicos

La forma de la señal analítica puede influir negativamente en la precisión de la medida de las relaciones isotópicas. Los picos con forma gaussiana pueden inducir a obtener valores erróneos, ya que si no se realiza la medida siempre en el mismo punto del pico (habitualmente, en el máximo), no se estarán midiendo las relaciones isotópicas en las mismas condiciones, por lo que la precisión de la medida puede verse afectada.

Este problema se resuelve experimentalmente empleando para las medidas un equipo multicolector de doble enfoque y trabajando a baja resolución. Con esto, se consiguen señales en meseta (trapezoidales), por lo que siempre se realizarán las medidas en el máximo del pico, y pequeñas desviaciones respecto a dicha posición no afectarán de forma notoria a las relaciones isotópicas. Como consecuencia de bajar la resolución, se consigue aumentar la precisión. En la **Figura 4** se puede ver una imagen de una señal en forma de meseta, perfil habitual de las señales registradas al trabajar con un equipo MC-ICP-MS.

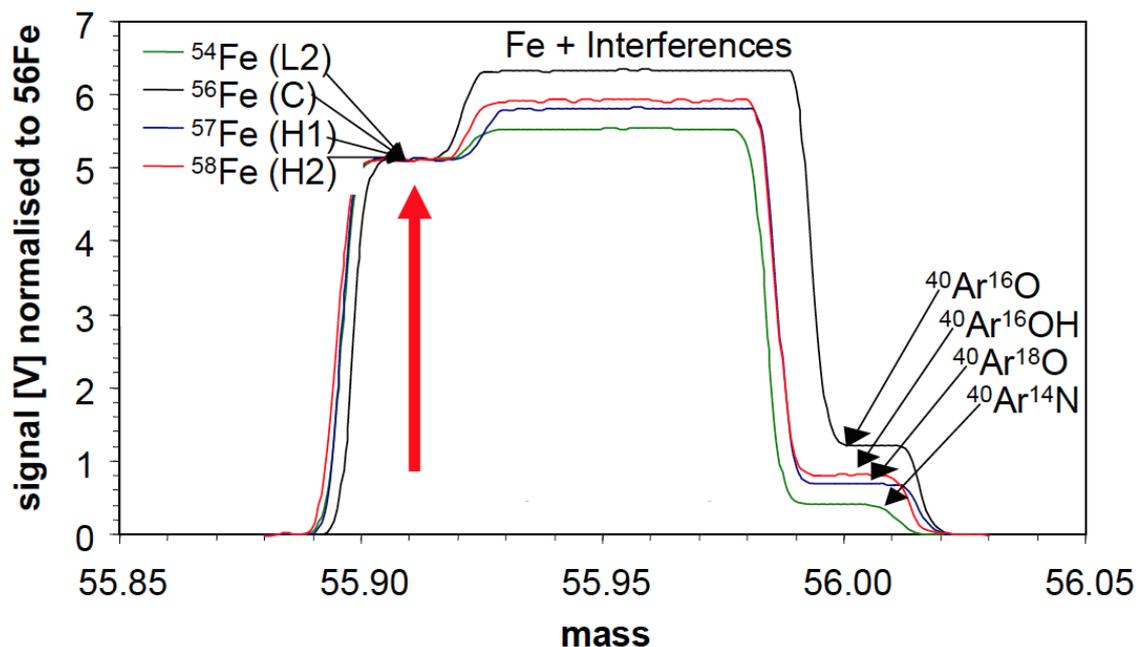


Figura 4: Señal en forma de meseta obtenida al medir en un equipo MC-ICP-MS en baja resolución.

1.6.3. Estadísticas de conteo de iones

Para los equipos que emplean detectores que miden el pulso (cuentas) generado por cada ión, la precisión de las medidas está limitada por la incertidumbre de dichas medidas, que para valores por debajo de 1.000 cuentas/segundo, obedece al comportamiento esperado para una distribución de Poisson; mientras que para valores por encima de 10.000 cuentas/segundo, la estadística de conteo no sigue la mencionada distribución de Poisson, y la desviación estándar (RSD) tiende a un valor constante¹⁹.

Por tanto, para obtener medidas de elevada precisión (como las requeridas en este Trabajo), se deben utilizar señales extremadamente altas o tiempos de integración grandes. Estas señales de tan elevada magnitud sólo es posible medirlas con detectores analógicos (como las copas de Faraday), y es por este motivo que los equipos multicolectores utilizan este tipo de sistemas de detección.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster es la caracterización analítica de nueve muestras arqueológicas datadas de la Edad del Bronce procedentes del Gabinete de Antigüedades de la Real Academia de la Historia (Madrid).

Para ello, (i) se determinará el contenido de diferentes elementos mediante Q-ICP-MS y (ii) se medirán las relaciones isotópicas de plomo mediante MC-ICP-MS.

- 1. Determinación del contenido elemental.** La presencia elementos tales como, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, arsénico, plata, estaño, antimonio, plomo, bismuto y uranio se determinará mediante Q-ICP-MS. El contenido de estos elementos contribuirá a elucidar la procedencia de cada pieza, ya que muchos de ellos suelen aparecer a nivel de trazas junto con este tipo de artefactos metálicos, proporcionando así información del lecho geológico de origen.
- 2. Medida de las relaciones isotópicas de plomo.** El estudio de las relaciones isotópicas de plomo permite establecer una relación directa entre el yacimiento mineral de donde se extrajo la materia prima para la fabricación de los artefactos metálicos. Por lo tanto, y desde un punto de vista arqueológico, las relaciones isotópicas de plomo ofrecen una potente herramienta en estudios de procedencia. La medida de las relaciones isotópicas de plomo se llevará a cabo mediante MC-ICP-MS dado que este equipo 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.

3. INSTRUMENTACIÓN, MATERIALES Y REACTIVOS

3.1. Descripción de los equipos

Para la medida multielemental de los elementos presentes en las muestras, se utiliza un equipo Q-ICP-MS Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Tokio, Japón). Las muestras son aspiradas por acción de una bomba peristáltica y se introducen en el equipo mediante nebulización convencional, utilizando un nebulizador de tipo Meinhard, que se sitúa en una cámara de nebulización Scott de doble paso, refrigerada entre 2 y 4 °C. La antorcha que posee el equipo es de cuarzo tipo Fassel y los conos de extracción están hechos de níquel, y presentan orificios con diámetros internos de 1 y 0,4 mm para el sampler y el skimmer, respectivamente. La celda de colisión situada en la zona anterior al analizador de masas puede ser presurizada con helio o hidrógeno para la eliminación de interferencias, aunque en el trabajo realizado no fue necesario su uso. Como detector, el equipo posee un multiplicador de iones secundarios.

Para la medida de las relaciones isotópicas del plomo, se empleó un equipo MC-ICP-MS, modelo Neptune (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemania). El sistema de introducción de la muestra consiste en un sistema de autoaspiración con una velocidad de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, con un nebulizador de PFA (ESI Scientific, Omaha, NE, USA), colocado en el interior de una cámara de nebulización ciclónica de doble paso hecha de cristal de cuarzo. El equipo posee un analizador de masas de doble enfoque en configuración Nier-Johnson directa. Los parámetros de adquisición del equipo y la configuración de copas utilizada se encuentran resumidos en la Tabla (x).

3.2. Materiales y reactivos

Para la preparación de las muestras previa a su medición, se emplearon los siguientes instrumentos y aparatos:

- Balanza analítica AB 104 (Mettler Toledo, Barcelona, España), con una resolución de 0,1 mg.
- Lámpara de luz infrarroja (DAGA, Barcelona, España).
- Placa calefactora RCT Basic (IKA, Staufen, Alemania).
- Estufa UNB 300 (Mettmert, Büchenbach, Alemania).
- Micropipetas Eppendorf.
- Baño de ultrasonidos de la casa comercial Selecta.

El material de laboratorio empleado a lo largo del proyecto es el siguiente:

- Columnas de polipropileno de 10 mL (Bio-Rad, Alcobendas, España).
- Viales de PFA de 15 mL de fondo plano y tapón de rosca de Savillex, suministrados por AHF Analystechnik (Tübingen, Alemania).
- Tubos de ensayo de 12 y 50 mL de polietileno, suministrados por Deltalab (Llanera, Asturias, España).
- Pipetas Pasteur (Copan, EE.UU.).
- Tubos Eppendorf de 1,5 mL de capacidad (Safe-Lock Tubes)

A continuación se detallan todos los reactivos empleados a lo largo del trabajo:

- Agua ultrapura con un contenido en materia orgánica total (TOC) inferior a 5 ng/g, filtrada con filtros de 0,22 μm y desionizada, con una conductividad específica de 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$; obtenida mediante un sistema de purificación Milli-Q Gradient A10 (Millipore, Molsheim, Francia).
- Ácido nítrico concentrado (65 % p/v) y ácido clorhídrico concentrado (37 % p/v) de calidad pro-análisis (Merck), a partir de los cuales se obtendrá ácido nítrico y ácido clorhídrico ultrapuros por destilación “sub-boiling”.
- Oxalato de diamonio monohidratado, calidad pro-análisis (Merck).
- Resina PbSpec (Triskem International, Bruz, Francia), consistente en una resina con un tamaño de partícula entre 50 y 100 μm , compuesta por un éter corona selectivo (4,4'(5')-di-tert-butilciclohexano-18-corona-6) disuelto en isodecanol.
- Disoluciones patrón de concentración 1000 ppm de hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, arsénico, plata, estaño, antimonio, plomo, bismuto, uranio, rodio y renio (Merck).
- Material de referencia certificado SRM-997, proporcionado por el NIST (National Institute of Standards and Technology), Gaithersburg, Maryland, EE.UU.

3.3. Muestras

Las muestras objeto de estudio de este Trabajo de Fin de Master proceden del Gabinete de Antigüedades de la Real Academia de la Historia (Madrid), y todas ellas pertenecen a la Edad del Bronce.

El conjunto de nueve muestras a analizar, la pieza arqueológica a la que corresponden y el lugar donde fueron encontradas, así como la cantidad de muestra tomada inicialmente, se detallan en la **Tabla 2**:

Referencia	Pieza arqueológica	Procedencia	Cantidad inicial proporcionada (g)
64	Hacha plana de cobre	Moneo-Cangas de Tineo (Asturias)	0,03
119	Puñal de cobre	Ciempozuelos (Madrid)	0,09
120	Punzón de cobre	Ciempozuelos (Madrid)	0,05
219	Albarda argárica	Puebla de Don Fadrique (Granada)	0,10
220	Espada corta de bronce	Puebla de Don Fadrique (Granada)	0,09
221	Lingote lanceolado	Norte de la provincia de León	0,36
224	Puñal	Entre Vélez (Málaga) y Zafarraya (Granada)	0,10
277	Puñal	Cangas de Onís (Asturias)	0,06
278	Hacha de doble anilla	Cangas de Onís (Asturias)	0,07
279	Hacha de talón y dos anillas	Castro de Vilacha, Navia (Asturias)	0,07

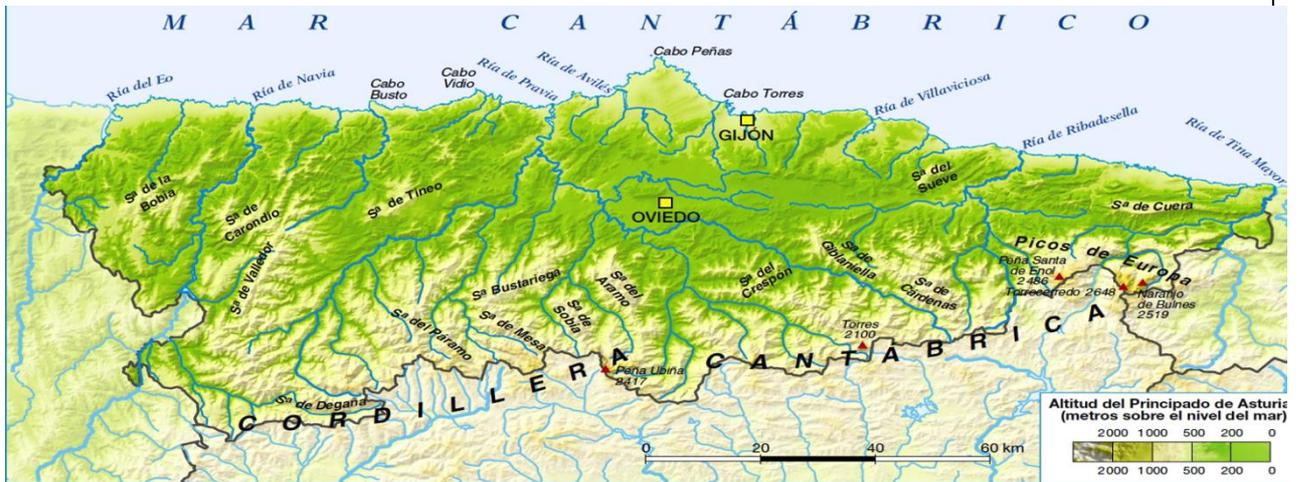
Tabla 2: Descripción de las muestras a analizar , procedencia y cantidad inicial disponible.

Es importante destacar que la toma de muestra, llevada a cabo por los arqueólogos que nos proporcionaron las muestras, se realizó de manera que se minimizara el daño sobre el artefacto arqueológico, debido a que se trata de muestras únicas de alto valor cultural. Es por esto que la cantidad de muestra de la que se dispone es limitada.

Además, estas muestras ya fueron analizadas con anterioridad por el grupo de investigación, por lo que la cantidad de muestra disponible es aún menor que la tomada inicialmente, llegando incluso a no estar disponible para este estudio, como sucedió con la muestra 277.

En los mapas de las **Figura 5** se puede ver el lugar donde fueron encontradas las diferentes muestras analizadas a lo largo de este Trabajo:

Asturias-Norte de León



Granada-Málaga



Norte de Granada



Sur de Madrid



Figura 5: Mapas de las diferentes regiones donde fueron encontradas las muestras

En la **Figura 6** se pueden ver unas imágenes de la apariencia de algunas de las muestras analizadas²⁵:

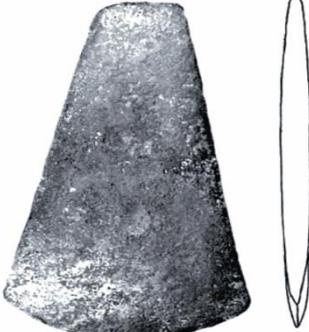
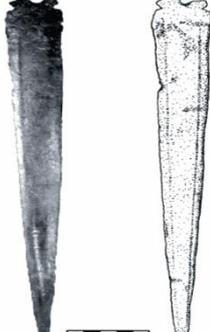
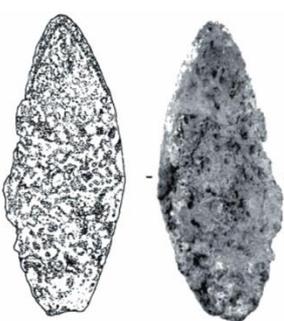
64 Hacha Plana de Cobre (Asturias)	119 Puñal de Cobre (Madrid)	120 Punzón de Cobre (Madrid)	221 Lingote Lanceolado (Norte prov. León)
			

Figura 6 : Apariencia de las muestras 64, 119, 120 y 221.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Limpieza y acondicionamiento del material de trabajo

A fin de minimizar cualquier posible contaminación de las muestras, todo el material de trabajo empleado en el laboratorio que vaya a estar en contacto con la muestra debe ser lavado siguiendo un protocolo de limpieza, el cual se describe a continuación:

- Se sumerge el material de laboratorio en un baño de HCl (10% v/v) durante 24 horas.
- Se somete a ultrasonidos durante media hora y se aclara cuidadosamente con agua Milli-Q.
- Se sumerge el material en un baño de HNO₃ (10% v/v) durante 24 horas.
- Se somete a ultrasonidos durante media hora y se aclara cuidadosamente con agua Milli-Q.
- Se sumerge el material en un baño de HNO₃ sub-boiling (2% v/v) durante 24 horas.
- Se somete a ultrasonidos durante media hora y se aclara cuidadosamente con agua Milli-Q.
- Se introduce el material en la estufa a 60 °C hasta secado completo.

Los viales de PFA, en los cuales se va a llevar a cabo la digestión de las diferentes muestras, también deben lavarse siguiendo el siguiente procedimiento de limpieza:

- Se añade HCl sub-boiling 6 M hasta aproximadamente la mitad de la capacidad de los viales. A continuación, se cierran y se calientan a 110 °C durante 24 horas.
- Se aclaran cuidadosamente con agua Milli-Q.
- Se añade HNO₃ sub-boiling 7 M hasta aproximadamente la mitad de su capacidad. A continuación, se cierran y se calientan a 110 °C durante 24 horas.
- Se aclaran cuidadosamente con agua Milli-Q.
- Se introducen en la estufa a 80 °C hasta secado completo.

Los ácidos de calidad sub-boiling se obtienen por destilación por debajo del punto de ebullición (sub-boiling) de los ácidos de calidad pro-análisis. Para ello, se introduce el ácido comercial en un recipiente, y por la acción de una lámpara de infrarrojo, se destila el ácido, libre de impurezas, que se recoge en un segundo vial; quedando las mencionadas impurezas en el primero.

4.2. Preparación de las muestras

Las muestras a estudiar se disuelven mediante un tratamiento con agua regia, para luego continuar con el protocolo descrito por De Muynck²⁶ *et al.* Según este protocolo, se debe introducir una cantidad de muestra de 0,1 gramos aproximadamente, pero como se mencionó anteriormente, la cantidad de muestra de la que se dispone es limitada, por lo que el peso de muestra tomado es menor. Estos pesos aparecen recogidos en la **Tabla 3**:

Referencia	Procedencia	Cantidad (en mg)
64	Asturias	4,1
119	Madrid	32,7
120	Madrid	3,4
219	Granada	45,4
220	Granada	21,2
221	Norte prov. León	72,5
224	Granada-Málaga	12,8
278	Asturias	22,3
279	Asturias	4,2

Tabla 3: Relación de los pesos de muestra tomados y la apariencia física de los mismos.

Una vez pesadas las muestras, se procede a su digestión, añadiendo para ello 8 mL de agua regia (mezcla de HCl y HNO₃ sub-boiling en proporción 3:1) y calentando a 110 °C durante 24 horas. Durante la primera etapa del calentamiento se deben vigilar las muestras y abrir los viales periódicamente (aproximadamente cada media hora), debido a la formación de gases durante el proceso de digestión. Transcurridas tres horas de calentamiento, se aprecia una menor evolución de gases, y se dejan calentando hasta el día siguiente.

Concluidas las 24 horas de calentamiento, y siguiendo el protocolo de De Muynck *et al.* se destapan los viales y se evaporan a sequedad. El tiempo empleado en este procedimiento varía en función de la muestra, estando en todas ellas comprendido en el intervalo de 2 y 4 horas. Una vez evaporadas, el residuo resultante se redisuelve con 2 mL de HNO₃ sub-boiling 1 M y calentando en la placa calefactora a 110 °C durante media hora.

Tras este proceso, las muestras están listas tanto para la determinación de las impurezas mediante ICP-MS como para la separación del plomo de la matriz de la muestra y la posterior medida de sus relaciones isotópicas. En este punto del procedimiento, se dispone aproximadamente de 2 mL de muestra, de los que

200 μL se emplean para la medida de las impurezas; mientras que la fracción restante (aproximadamente 1,8 mL) se utilizarán para el cálculo de las relaciones isotópicas.

Un resumen del proceso global se puede ver en la **Figura 7**, mientras que en la **Figura 8** aparecen diferentes imágenes tomadas a lo largo del proceso de digestión:

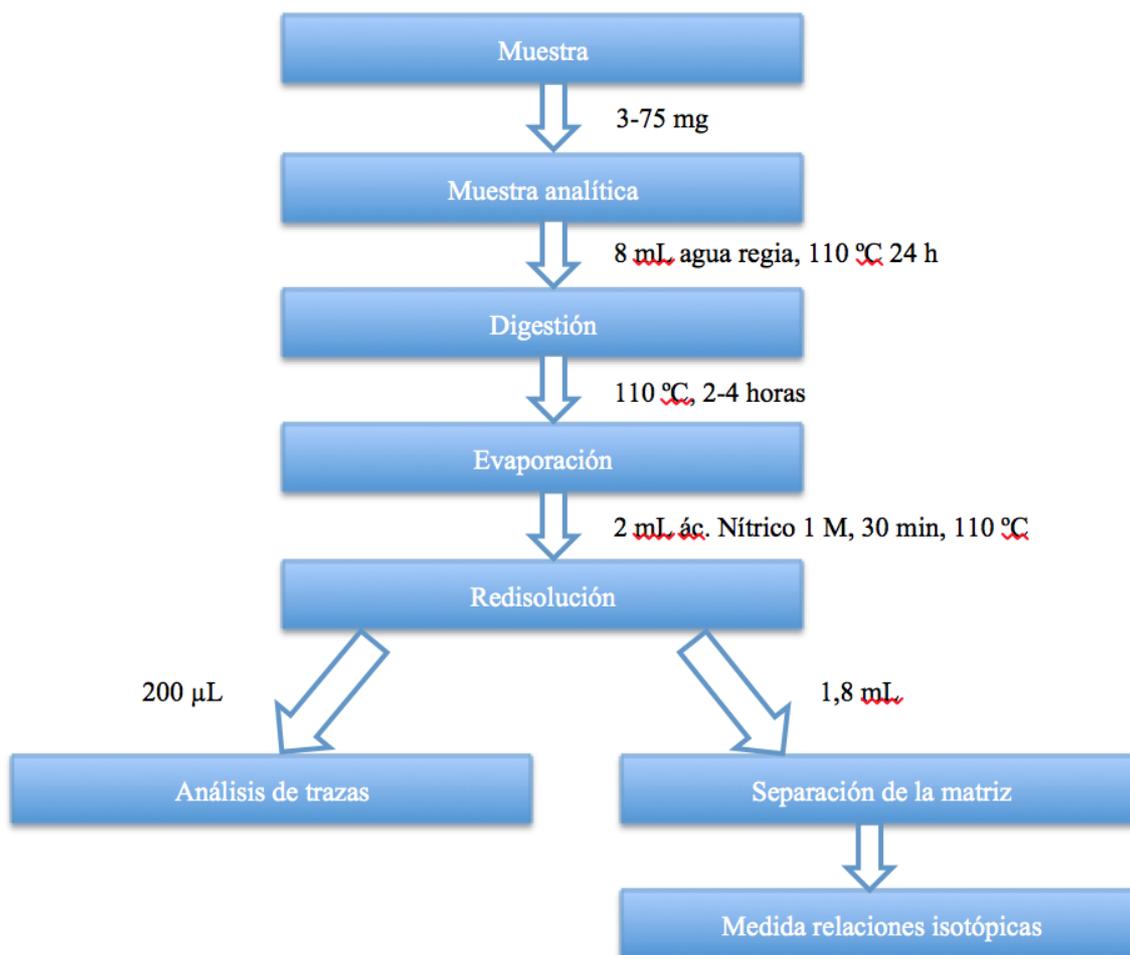


Figura 7: Esquema resumido del protocolo de preparación de las muestras.



Figura 8: Imágenes ilustrativas de las diferentes etapas del proceso: a) Muestra inicial; b) Digestión de la muestra; c) Evaporación; d) Residuo de la evaporación; e) Redisolución.

4.2.1. Preparación para el análisis del contenido elemental

Para el análisis de las impurezas presentes en las diferentes muestras, se toman 200 μL del digerido y se llevan a 10 mL con HNO_3 sub-boiling al 2%. Esta preparación se debe realizar con especial cuidado, empleando para ello tubos de 12 mL, anotando tanto el peso de muestra añadido como el peso final tras añadir el HNO_3 al 2%. Estos datos se encuentran reflejados en la **Tabla 4**:

Referencia	Procedencia	Peso muestra (g)	Peso HNO_3 (g)
Blanco		0,2117	10,0048
64	Asturias	0,4381	10,0142
119	Madrid	0,2188	10,0210
120	Madrid	0,5222	10,0015
219	Granada	0,2203	10,0190
220	Granada	0,2102	10,0395
221	Norte prov. León	0,2227	10,0274
224	Granada-Málaga	0,2019	10,0159
278	Asturias	0,2032	10,0255
279	Asturias	0,2102	10,0193

Tabla 4: Peso de muestra tomado y peso final tras su dilución con HNO_3 sub-boiling al 2%.

Empleando estas disoluciones, se preparan unas diluciones 1:100 de las mismas; y con ellas se realiza un primer análisis cualitativo para estimar la concentración de cada uno de los elementos presentes en las diferentes muestras.

Este primer análisis cualitativo permite agrupar los elementos en función de su concentración aproximada, para posteriormente realizar dos calibraciones diferentes: entre 0 y 5 ng/g para los elementos presentes en una menor concentración (cobalto, níquel y uranio) y entre 0 y 25 ng/g para aquellos que se encuentran en mayor concentración (los nueve elementos restantes medidos). Todas las disoluciones preparadas, tanto para la calibración como las respectivas diluciones de las diferentes muestras, se les añade el patrón interno (rodio y renio) en una concentración aproximada de 10 ng/g.

El análisis cualitativo también permite estimar las diluciones que se deben realizar a las muestras para que, a la hora de realizar el análisis cuantitativo, éstas se encuentren dentro del intervalo de calibración. Estas diluciones se realizan tomando el correspondiente volumen de la muestra y diluyendo con ácido nítrico sub-boiling al 2%, anotando el peso de cada uno de ellos. El rango de las diluciones realizadas varía desde 1:5 para aquellos elementos presentes en una baja concentración hasta 1:50.000 para el cobre, que es el elemento presente de manera mayoritaria. Como se mencionó anteriormente, todas las

diluciones realizadas que se vayan a medir deben contener el patrón interno en una concentración de 10 ppb. En todas las diluciones preparadas, se debe prestar atención en anotar todos los pesos, tanto de muestra, como de patrón interno como de volumen final; para el posterior cálculo de las concentraciones reales en la muestra.

4.2.2. Preparación para la medida de las relaciones isotópicas de plomo

Para una adecuada medición de las relaciones isotópicas del plomo presente en las muestras, se debe realizar una separación previa de la matriz, siguiendo para ello el protocolo descrito por De Muynck *et al.*^[31], que ha demostrado su eficacia a la hora de eliminar la matriz de las muestras sin que ello de lugar a un fraccionamiento isotópico y conduzca a medidas erróneas de las relaciones isotópicas. Un resumen esquematizado del proceso de separación de la matriz se puede visualizar en la **Figura 9**:

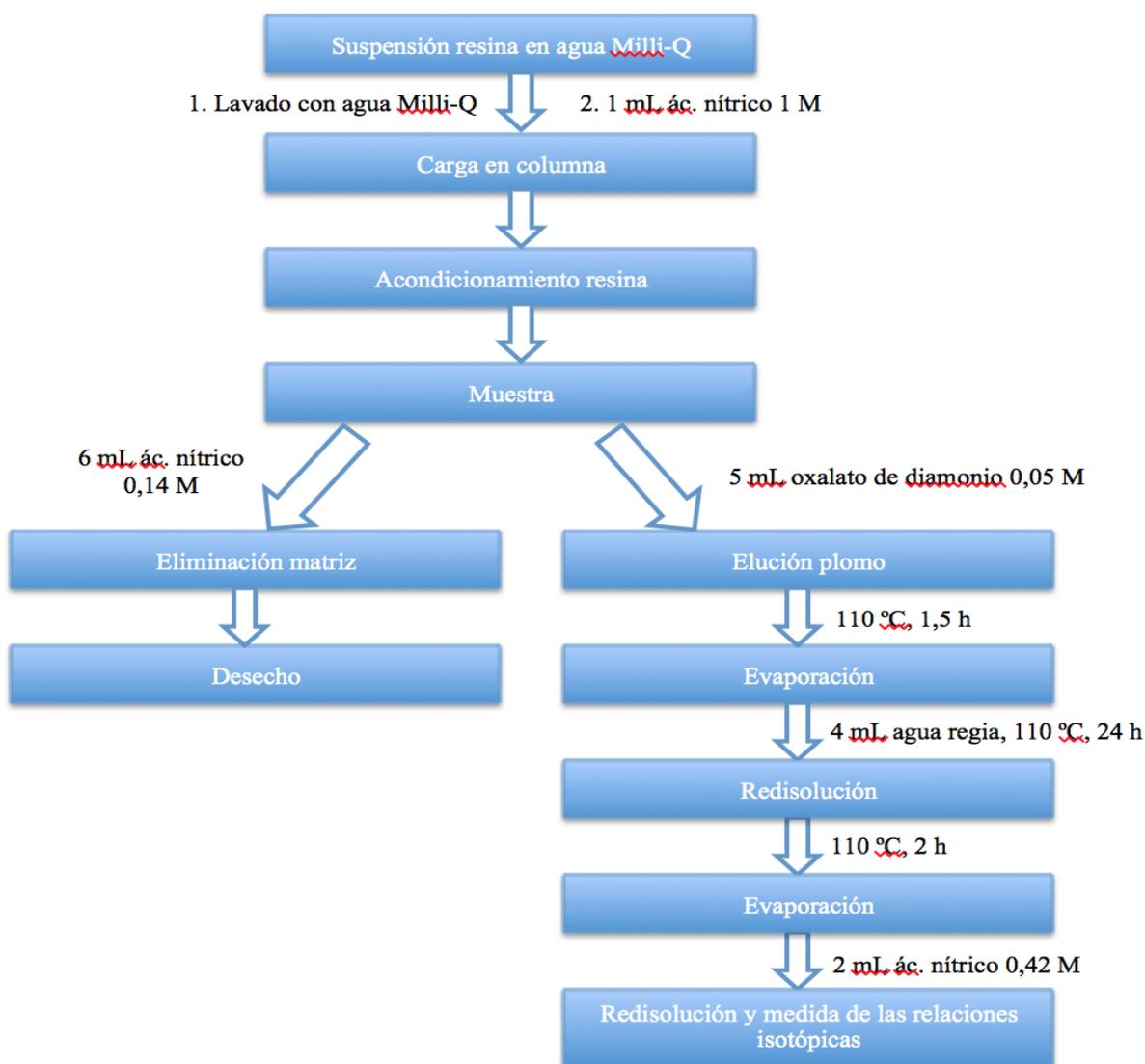


Figura 9: Esquema del protocolo de separación de la matriz de la muestra.

Para la preparación del medio de separación, se pesan unos 10 gramos de resina selectiva PbSpec, a la que se le añaden 100 mL de agua Milli-Q. Se agita ligeramente, se deja decantar, se elimina el agua sobrenadante y se vuelven a añadir otros 100 mL de agua Milli-Q. Este proceso se repite tres veces, y tiene como finalidad humedecer y activar la resina.

Una vez preparada la resina, y con ayuda de una pipeta Pasteur, se introducen 500 μL de resina en una columna Bio-Rad de polipropileno (hay que especial precaución en que todo el volumen se corresponda con la resina de separación, porque parte del volumen introducido se puede perder debido al agua que se empleó para su acondicionamiento). En la **Figura 10** se muestra una fotografía realizada a las columnas de separación durante su preparación para la eliminación de la matriz de las muestras.

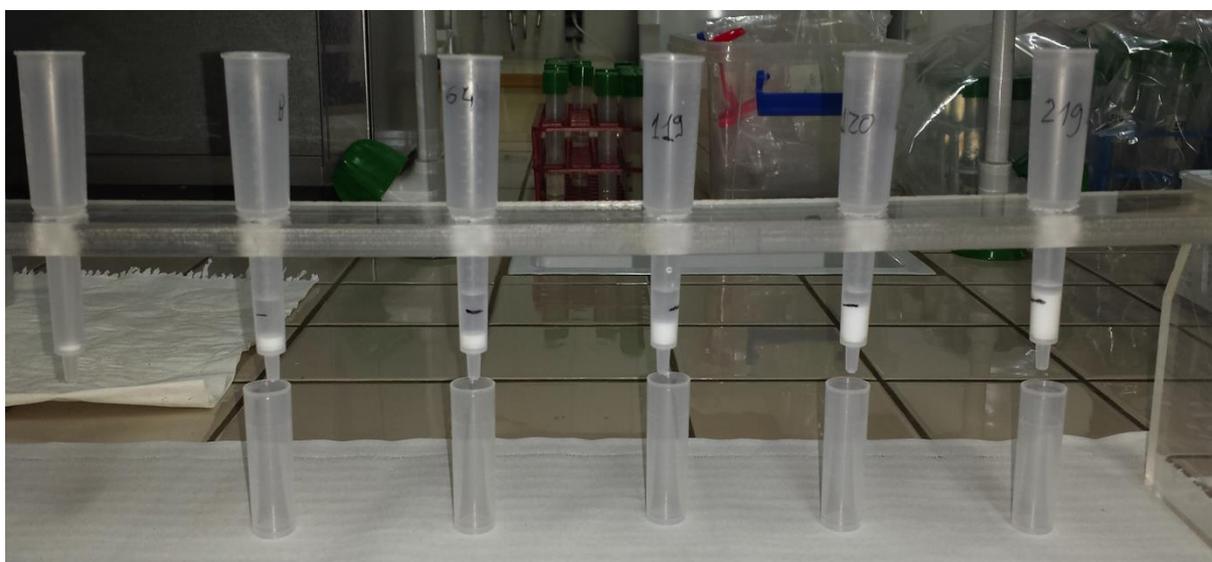


Figura 10: Fotografía de las columnas durante la introducción de la resina de separación.

Una vez comprobado que se ha formado el lecho de resina correspondiente al volumen indicado, se hace pasar por las columnas 2 mL de agua Milli-Q, con el objetivo de lavar la resina; e inmediatamente después, se introduce 1 mL de HNO_3 1 M, para acondicionar la resina al mismo medio en que se encuentra la muestra. Estos volúmenes se adicionan con cuidado, a fin de minimizar la dispersión de la resina o la formación de burbujas.

En este punto, las columnas ya están listas para la separación, por lo que se adiciona la muestra, de la que se disponen aproximadamente 1,8 mL. Una vez añadida la muestra a la columna, se procede a la eliminación de la matriz haciendo pasar 6 mL (de nuevo añadidos cuidadosamente) de HNO_3 0,14 M. El volumen eluido, que contiene la matriz de las diferentes muestras, se recoge en un tubo de polipropileno y se desecha.

Tras la eliminación de la matriz, el plomo retenido en la resina se eluye pasando por la columna 5 mL de oxalato de di-amonio monohidratado 0,05 M. Esta fracción se recoge en un vial de PFA, y posteriormente se evapora a sequedad por calentamiento en placa calefactora a 110 °C. El proceso tarda aproximadamente una hora y media.

El contenido resultante tras la evaporación a sequedad se redisuelve añadiendo 4 mL de agua regia y calentando durante 24 horas a 110 °C en la placa. La finalidad de esta redisolución es la eliminación del contenido orgánico que pudiera haberse eluido junto con el plomo al emplear el oxalato de diamonio monohidratado. Una vez transcurridas las 24 horas de calentamiento con agua regia, se evapora el contenido de los viales destapando los mismos y calentando a 110 °C durante dos horas. El contenido resultante tras este proceso se redisuelve con 2 mL de HNO₃ 0,42 M.

En este punto, las muestras ya están listas para la medida de las relaciones isotópicas del plomo. Sin embargo, aún es necesario añadir a la muestra un material de referencia cuya composición isotópica esté certificada, para así corregir de manera interna el factor de discriminación de masa. El material de referencia añadido es el SRM-997, que tiene una composición isotópica de talio certificada. Este material se añade de manera que las muestras a medir tengan una concentración de talio de unas 50 ng/g. Además, siempre que sea posible, se preparan las muestras de forma que tengan una concentración de plomo de 400 ng/g. Con esto se busca que todas las muestras proporcionen los mismos voltajes para los diferentes isótopos, minimizando así la posibilidad de error a la hora de medir las relaciones isotópicas.

Además, se disponía en el laboratorio de unos tubos de 12 mL que contenían un digerido de estas mismas muestras, pero a la que no se le había realizado ningún tratamiento para la separación de la matriz. A una alícuota de estos tubos, cuya cantidad varía en función de la disponibilidad de la muestra, se le realizó una separación de la matriz siguiendo también el protocolo descrito por De Muynck et al., y una vez concluido el proceso de eliminación de la matriz, se añade el material de referencia certificado a las muestras, de tal manera que todas tengan una concentración aproximada de 50 ng/g de talio. La cantidad tomada aparece reflejada en la **Tabla 5**:

Muestra	Procedencia	Volumen (mL)	Peso (g)
M 1 (119)	Madrid	1	1,0224
M 2 (120)	Madrid	1	1,1000
M 3 (64)	Asturias	2,5	2,5900
M 4 (219)	Granada	2,5	2,6671
M 5 (220)	Granada	2,5	2,6947
M 6 (221)	Norte prov. León	2,5	2,7100
M 7 (224)	Granada-Málaga	2,5	2,6884
M 8 (277)	Asturias	1	1,0439
M 9 (278)	Asturias	1	1,0772
M 10 (279)	Asturias	1	1,0501

Tabla 5: Volumen y peso tomados para la separación de la matriz de las muestras previamente digeridas.

4.3. Medida experimental del contenido elemental

La medida de la concentración de los 12 elementos bajo estudio (hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, arsénico, plata, estaño, antimonio, plomo, bismuto y uranio) se realizó en el equipo Q-ICP-MS Agilent 7500ce, que se encuentra en el Edificio Severo Ochoa de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

Los parámetros de adquisición del equipo, tanto para la medida de las disoluciones de calibración como para las diferentes diluciones realizadas a las muestras, se encuentran recogidos en la **Tabla 6**. La masa a monitorizar siempre es la del isótopo más abundante del elemento a medir, salvo en el caso del hierro, zinc y níquel, debido a diferentes interferencias espectrales:

Puntos por pico: 3	Masas monitorizadas (14)
Tiempo por punto: 0,1 s	^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn
Tiempo por masa: 0,3 s	^{75}As , ^{103}Rh , ^{107}Ag , ^{118}Sn , ^{121}Sb
Repeticiones: 5	^{185}Re , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{238}U

Tabla 6: Parámetros de adquisición del equipo de ICP-MS durante las medidas para la cuantificación de las impurezas metálicas.

4.4. Medida de las relaciones isotópicas de plomo

La medida de las relaciones isotópicas de plomo se realizará para tres grupos de la misma muestra que fueron tratadas siguiendo diferentes procedimientos analíticos: muestras digeridas con agua regia y posterior separación de la matriz siguiendo el protocolo de De Muynck et al., muestras digeridas con ácido nítrico sub-boiling y posterior separación de la matriz mediante el protocolo descrito por De Muynck et al. y muestras a las que simplemente se les realizó un tratamiento con ácido nítrico sub-boiling, pero que no siguieron ningún proceso para la eliminación de la matriz. Con estos tres bloques de medidas, se busca evaluar la influencia de la matriz a la hora de realizar estudios basados en las relaciones isotópicas de plomo.

Estas medidas fueron realizadas empleando el equipo MC-ICP-MS modelo Neptune, de la casa Thermo Fisher Scientific, que se encuentra también en el Edificio Severo Ochoa de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

Los parámetros de adquisición para el equipo MC-ICP-MS se encuentran recogidos en la **Tabla 7**:

Parámetros instrumentales MC-ICP-MS					
Potencia RF aplicada	1210 W				
Flujo de gas plasmógeno	15 L/min				
Flujo de gas auxiliar	0,75 L/min				
Flujo de gas portador	0,9 L/min				
Posición de la antorcha	X: 2,430 mm Y: -0,320 mm Z: -3,030 mm				
Tiempo de integración	4,194 s				
Número de ciclos	50				
Número de bloques	1				
Configuración de copas MC-ICP-MS					
L2	L1	C	H1	H2	H3
²⁰³ Tl	²⁰⁴ Pb	²⁰⁵ Tl	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb

Tabla 7: Parámetros de adquisición del equipo MC-ICP-MS para la medida de las relaciones isotópicas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se procederá a analizar los resultados obtenidos tanto para las relaciones isotópicas como para las impurezas presentes en la muestra y, con el apoyo de dichos datos, establecer una serie de hipótesis sobre la posible procedencia de las muestras.

5.1. Análisis del contenido elemental

El análisis de las impurezas metálicas empleando un equipo de Q-ICP-MS dio lugar a los siguientes resultados, que se muestran en la **Tabla 8**, todos ellos expresados en ppm (μg de elemento/g de muestra). En aquellas muestras en la que la señal proporcionada por el equipo se encontraba por debajo de la señal obtenida para el blanco, se encuentra expresado como N.D. (No Detectado):

Referencia	Procedencia	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi	U
64	Asturias	6112	N.D.	75	890681	458	951	1139	1292	11449	130	173	0,14
278	Asturias	11903	N.D.	451	690066	81	9,42	94	14986	60	8516	7	0,06
279	Asturias	2232	N.D.	292	750425	1039	N.D.	437	893	10	17018	N.D.	0,20
221	Norte prov. León	309	1,25	47	661080	22	6623	13	5	173	36	300	4,90
119	Madrid	82	0,18	27	806663	164	3167	29	18	35	40	178	0,49
120	Madrid	3119	N.D.	14	664203	366	2844	170	259	316	42	825	7,4
219	Granada	1,66	N.D.	23	793702	32	3571	13	40	28	25	75	0,05
220	Granada	130	N.D.	32	848766	65	7476	48	48	34	75	109	0,16
224	Granada-Málaga	183	N.D.	25	711315	146	4818	38	38	63	85	979	0,07

Tabla 8: Valores de concentración (en µg/g) para los diferentes elementos analizados en las muestras.

Una primera observación a los valores mostrados en ambas tablas permite comprobar que los objetos tienen una base mayoritaria de cobre (entre un 70 y 90%). Un análisis más en detalle de los elementos minoritarios permitirá una mejor identificación de la procedencia de las muestras.

Destaca inicialmente el alto contenido en uranio de las muestras 120 y 221, lo que hace esperar que los valores obtenidos para las relaciones isotópicas del plomo sean diferentes respecto a las otras muestras.

Para las muestras encontradas en Ciempozuelos (119 y 120), el estudio de sus impurezas muestra valores semejantes para todas ellas (salvo para el hierro). Esto puede ser una evidencia de que ambas muestras proceden del mismo depósito mineral, ya que la discrepancia en cuanto a los valores de concentración del hierro pueden deberse a que los artefactos arqueológicos sufrieron un proceso metalúrgico diferente.

Para las muestras encontradas en Puebla de Don Fadrique (219 y 220) y entre Vélez y Zafarraya (224), se observa un alto grado de similitud en todas las impurezas metálicas, destacando además el alto contenido en arsénico de las tres muestras. Esta similitud puede ser indicativa de que el mineral extraído para la fabricación de estas piezas procede de la misma explotación minera. Respecto a estas muestras, también es importante destacar que la descripción de la muestra 220 hacía referencia a que este objeto estaba fabricado en bronce; sin embargo, su contenido en estaño es relativamente bajo.

Respecto a las muestras encontradas en Asturias (64, 278 y 279), existe una mayor heterogeneidad en las concentraciones obtenidas para las diferentes impurezas. Por un lado, la muestra 64 posee unos valores inusualmente altos de antimonio (más de un 1%) y un contenido reseñable de plata (0,1%), ambas concentraciones bastante por encima de las obtenidas para el resto de las muestras. Por otro lado, tanto la muestra 278 como la 279 tienen unos altos niveles de plomo, así como su escaso contenido en arsénico en comparación con las otras muestras (incluso llegando a no ser cuantificable en el caso de la muestra 279). Estos dos factores son claramente distintivos en relación con las otras muestras, y pueden ser una evidencia de que las dos proceden del mismo depósito mineral.

Es conveniente destacar que tanto la muestra 278 como la muestra 279 presentan valores dispares para algunos elementos: la 278 posee un elevado contenido en hierro y estaño, mientras que en la muestra 279 destaca su elevado contenido en zinc. Estos datos pueden ser una evidencia de que a pesar de que las piezas pudieron ser fabricadas con minerales provenientes del mismo depósito, dicho mineral sufrió un proceso metalúrgico claramente diferenciado, para así obtener materiales diferentes (bronce en el caso de la muestra 278 y latón en el caso de la muestra 279).

5.2. Análisis de las relaciones isotópicas de plomo

El valor obtenido para las relaciones isotópicas de plomo en las diferentes muestras analizadas se encuentra recogido en la **Tabla 9**. En la **Figura 11** y en la **Figura 12** se puede ver una primera representación gráfica de las relaciones isotópicas obtenidas para las muestras; y en la **Figura 13** aparece representada la huella isotópica del plomo de las diferentes minas de Asturias, así como de alguna de las minas del resto de España:

Referencia	Procedencia	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}\pm\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}\pm\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}\pm\sigma$
64	Asturias	0,8530±0,0001	2,0972±0,0003	18,3270±0,0095
278	Asturias	0,8539±0,0001	2,0990±0,0004	18,3127±0,0092
279	Asturias	0,8488±0,0001	2,0943±0,0004	18,4365±0,0116
221	Norte prov. León	0,6271±0,0001	1,5062±0,0002	25,5902±0,0088
119	Madrid	0,8377±0,0001	2,0649±0,0002	18,7209±0,0063
120	Madrid	0,8468±0,0002	2,0832±0,0006	18,4653±0,0227
219	Granada	0,8482±0,0001	2,0878±0,0006	18,4388±0,0075
220	Granada	0,8539±0,0001	2,0890±0,0003	18,3071±0,0058
224	Granada-Málaga	0,8508±0,0001	2,0891±0,0005	18,3797±0,0085
Referencia	Procedencia	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}\pm\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}\pm\sigma$	
64	Asturias	15,6338±0,0080	38,4344±0,1920	
278	Asturias	15,6365±0,0084	38,4380±0,0216	
279	Asturias	15,6483±0,0109	38,6118±0,0288	
221	Norte prov. León	16,0479±0,0058	38,5441±0,0144	
119	Madrid	15,6826±0,0054	38,6575±0,0141	
120	Madrid	15,6361±0,0202	38,4656±0,0490	
219	Granada	15,6394±0,0077	38,4967±0,0229	
220	Granada	15,6314±0,0053	38,2432±0,0134	
224	Granada-Málaga	15,6368±0,0084	38,3958±0,0236	

Tabla 9: Valores de las relaciones isotópicas de plomo obtenidos para las diferentes muestras.

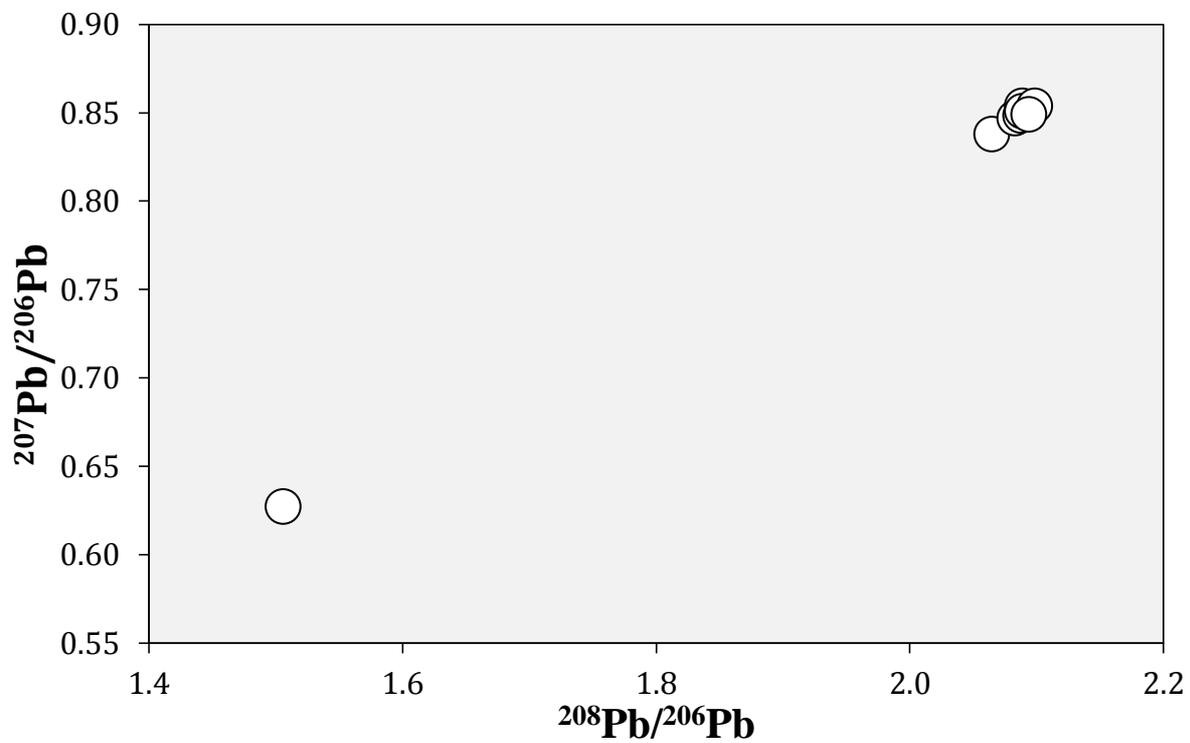


Figura 11: Representación gráfica de los valores obtenidos para las relaciones isotópicas de las muestras.

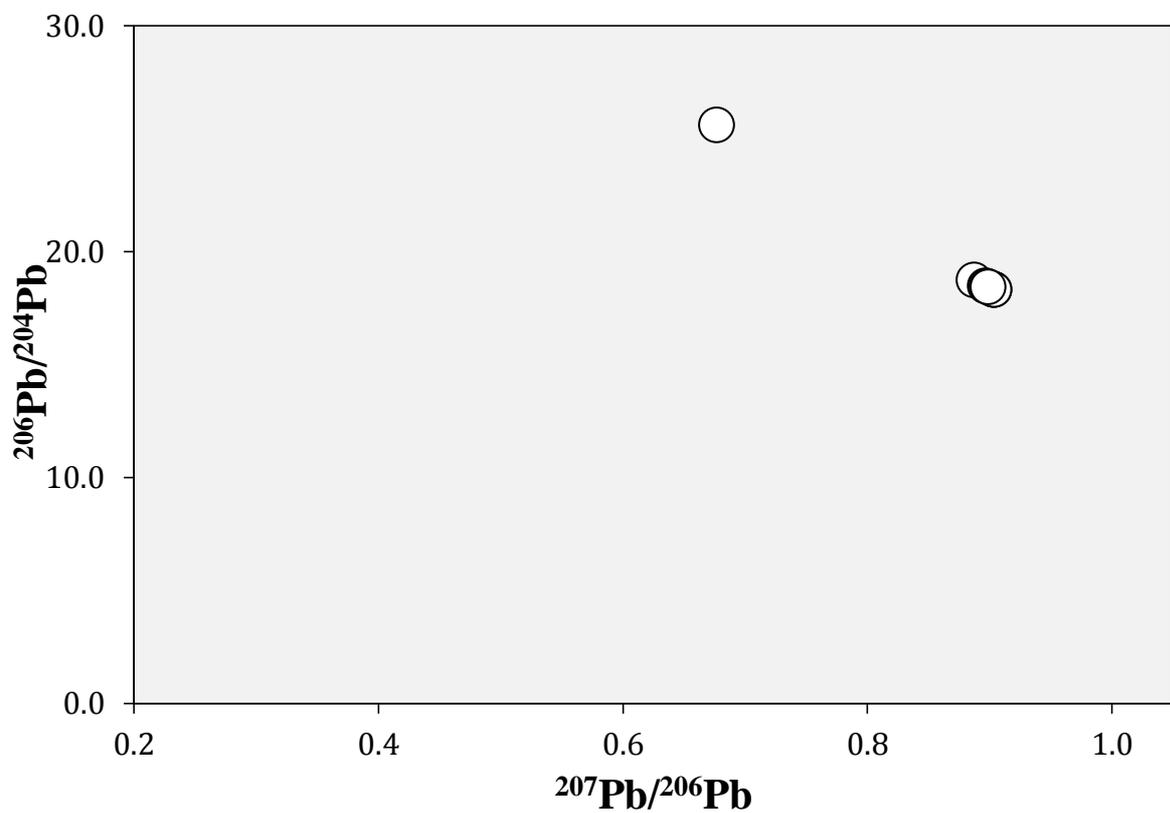


Figura 12: Representación gráfica de los valores obtenidos para las relaciones isotópicas de las muestras.

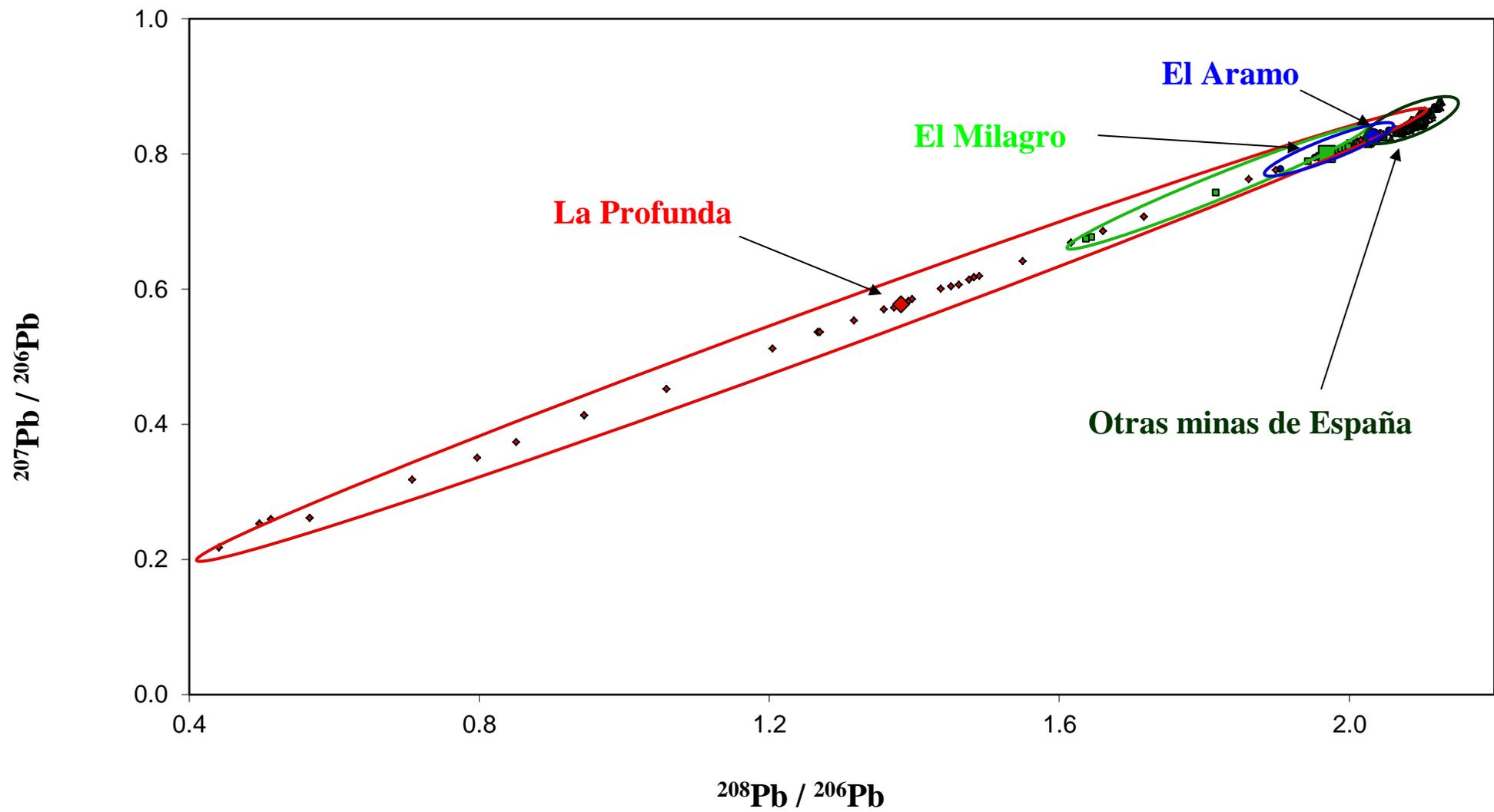


Figura 13: Representación gráfica de la huella isotópica de las minas de Asturias y del resto de España.

Si se establece como límite un valor de 19 para la relación $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ como factor discriminante por encima del cual una muestra es considerada como radiogénica, sólo la muestra 221 presenta un valor por encima de dicho límite. Esto está en concordancia con la concentración de uranio presente en la muestra. Sin embargo, la muestra 120, también con un contenido notable en uranio, no presenta un marcado carácter radiogénico.

Para realizar un primer estudio sobre el posible origen del mineral con el que fueron fabricadas las piezas, se realiza una primera representación gráfica, las cuales aparecen en la **Figura 14** y **Figura 15**, con los valores de las relaciones isotópicas obtenidos tanto para las muestras como para las de diferentes minas de Asturias (La Profunda, El Milagro y El Aramo) y del Sur de España:

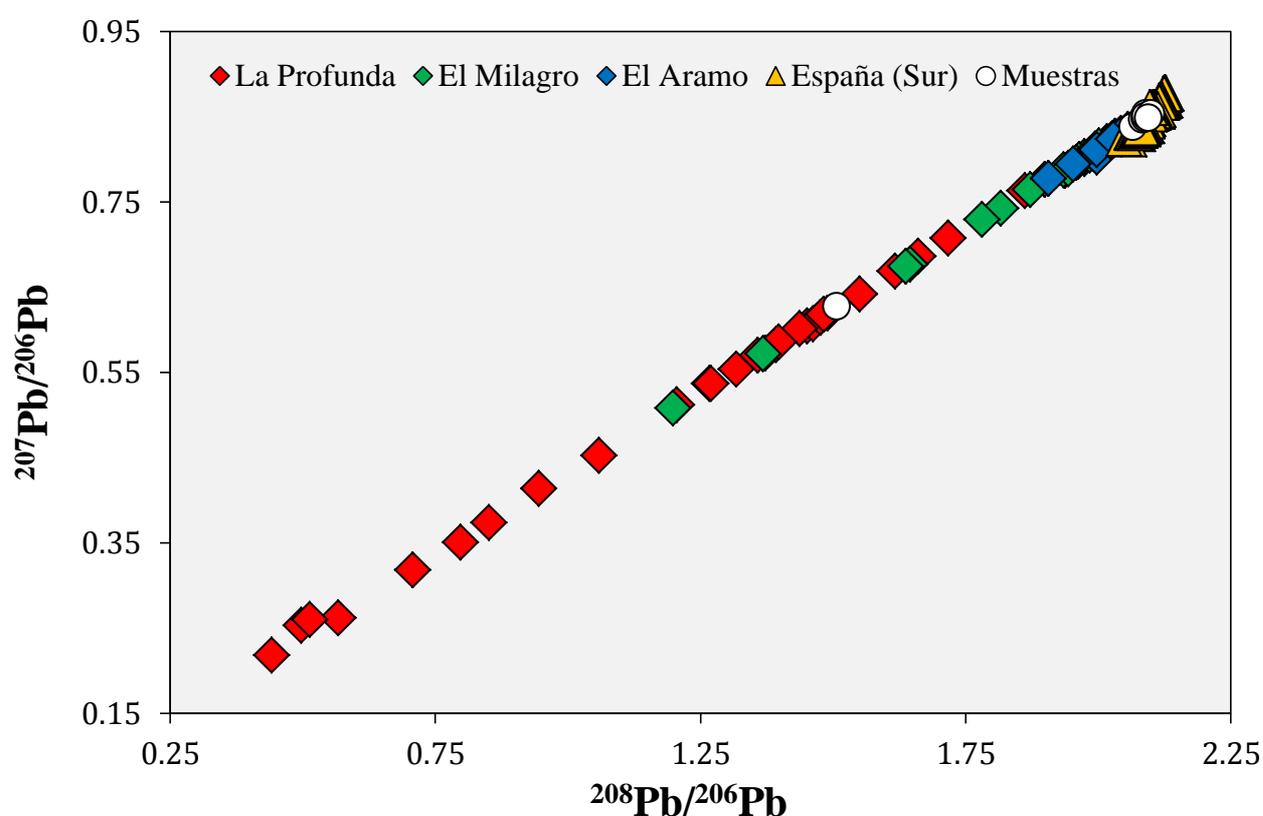


Figura 14: Representación gráfica de la huella isotópica de diferentes minas de Asturias y de España junto con los valores obtenidos para las diferentes muestras.

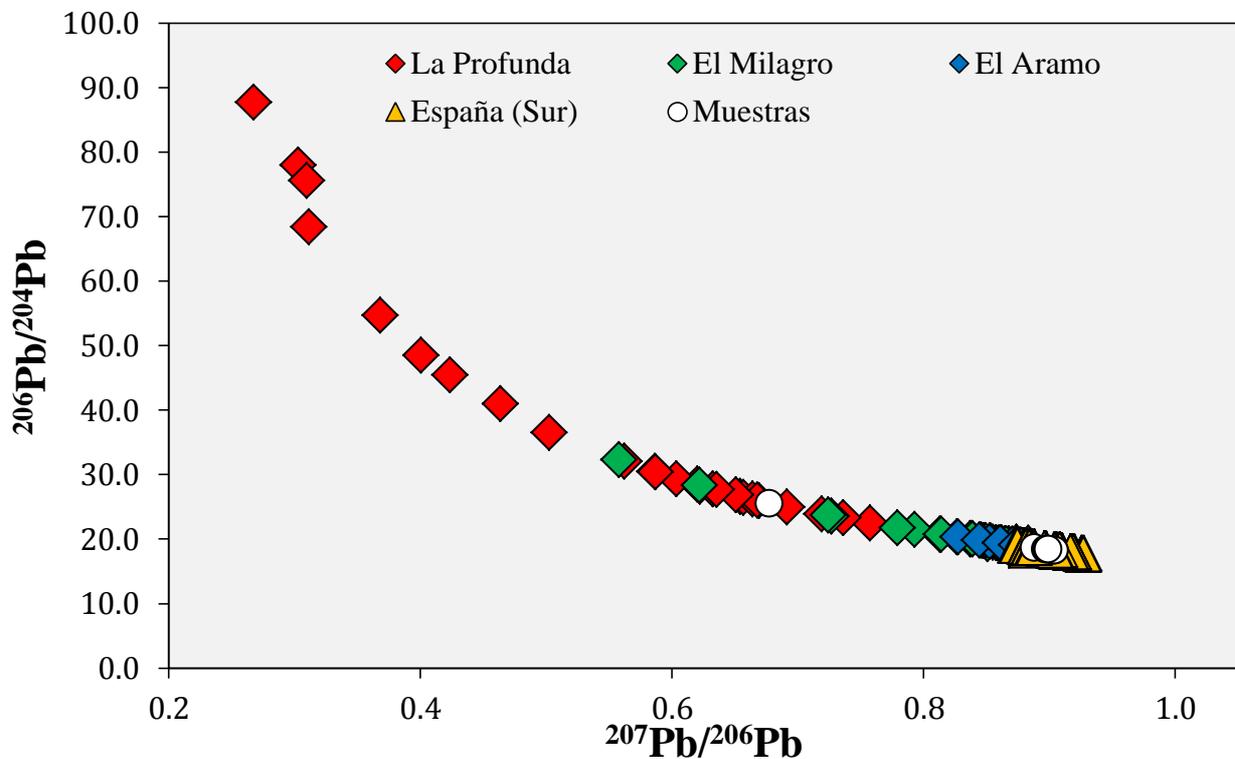
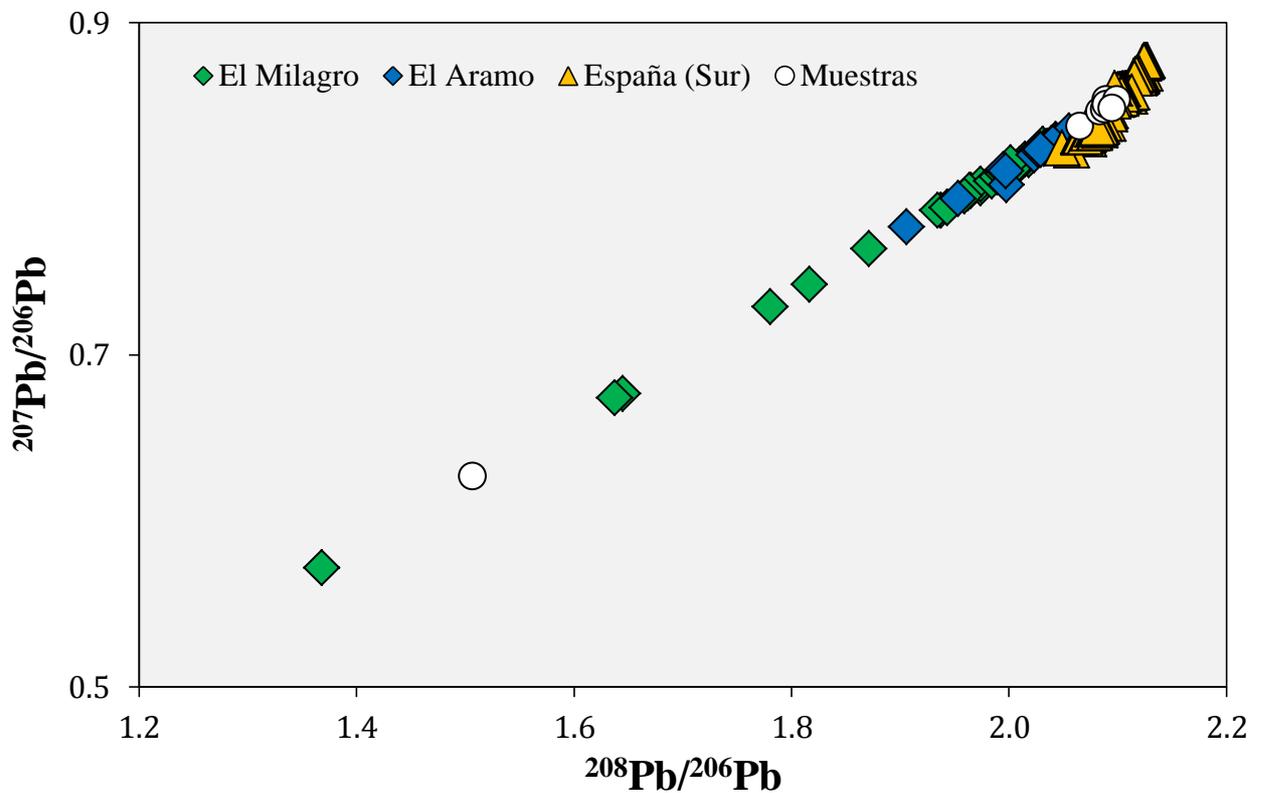


Figura 15: Representación gráfica de la huella isotópica de diferentes minas de Asturias y de España junto con los valores obtenidos para las diferentes muestras.

Estas dos primeras representaciones permiten afirmar, con un alto nivel de seguridad, que la muestra 221, con un marcado carácter radiogénico, fue fabricada con un mineral procedente de la Mina de La Profunda; afirmación que también está apoyada por el lugar donde fue encontrada la pieza, próximo a la localización de la mina.

Para la elucidación de la procedencia de las muestras restantes, cuyo posible origen parece estar entre las minas de El Aramo, El Milagro y del Sur de España, se realiza una representación gráfica de los valores obtenidos para las muestras junto con la huella isotópica del plomo de las mencionadas minas. Esta representación se puede ver en la **Figura 16:**



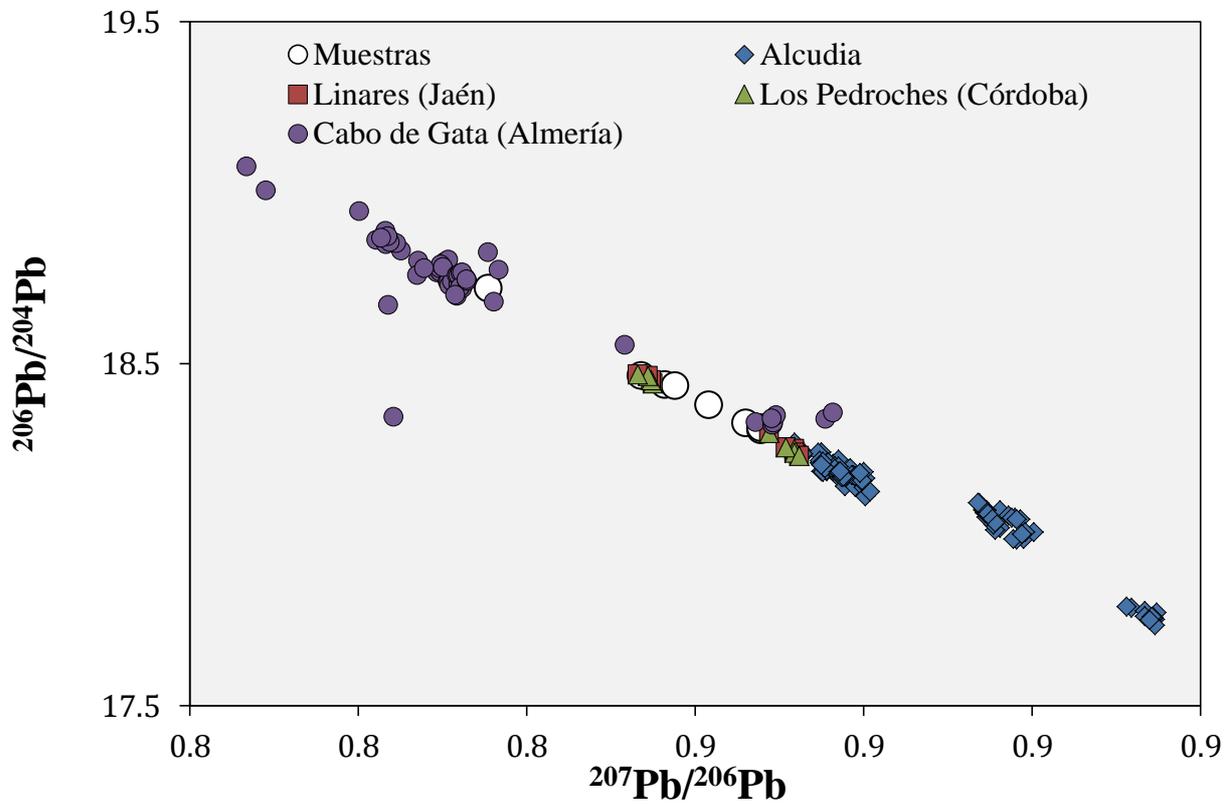


Figura 17: Representación gráfica de la huella isotópica de cuatro de las minas del sur de España junto con los valores obtenidos para las muestras.

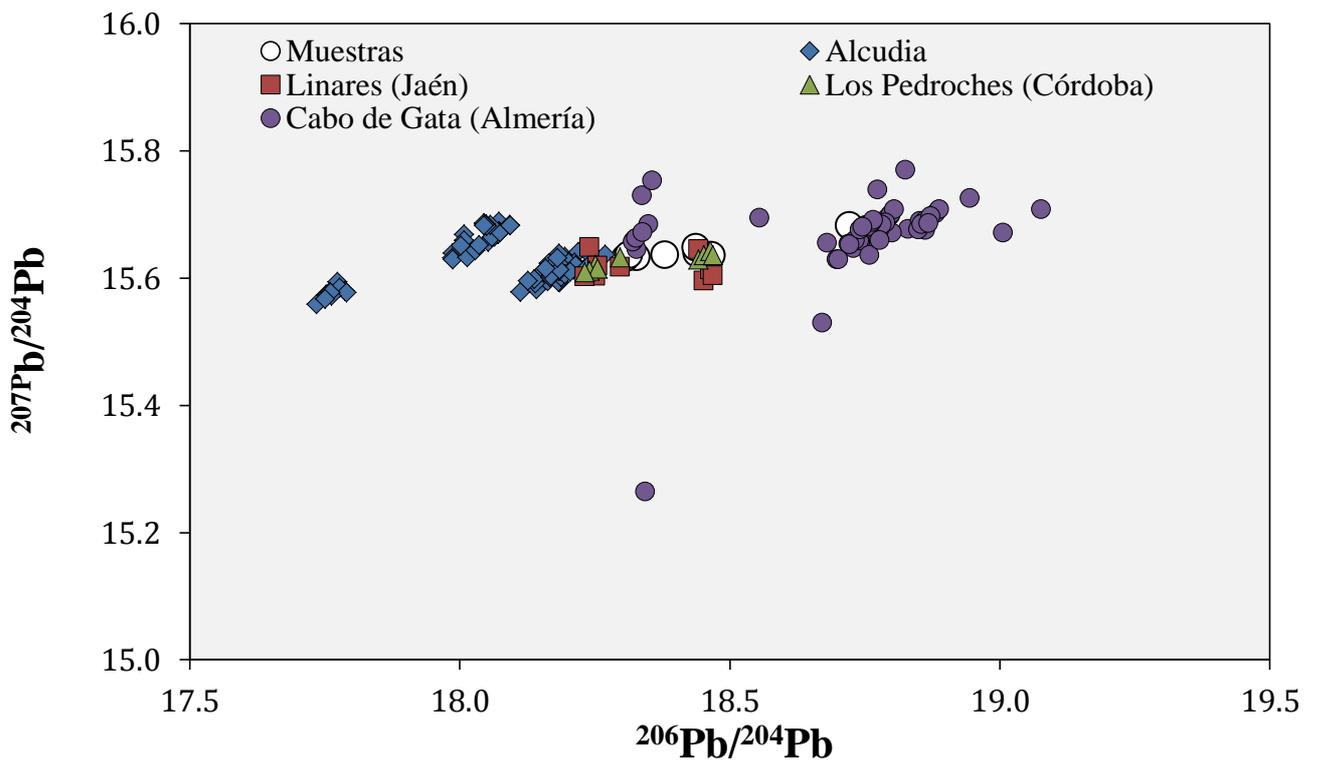


Figura 18: Representación gráfica de la huella isotópica de cuatro de las minas del sur de España junto con los valores obtenidos para las muestras.

Estas dos primeras representaciones permiten eliminar la mina de La Alcudia como posible origen mineralógico de los artefactos arqueológicos.

Para un mejor estudio de la procedencia de las muestras, se agruparán en tres bloques diferentes, según el lugar donde fueron encontradas: Asturias, Granada y Madrid. Los valores obtenidos para estos tres bloques se representarán por separado, para así facilitar el estudio de procedencia.

Para las muestras encontradas en Asturias, la representación gráfica de sus relaciones isotópicas se muestra en la **Figura 19** y **Figura 20**:

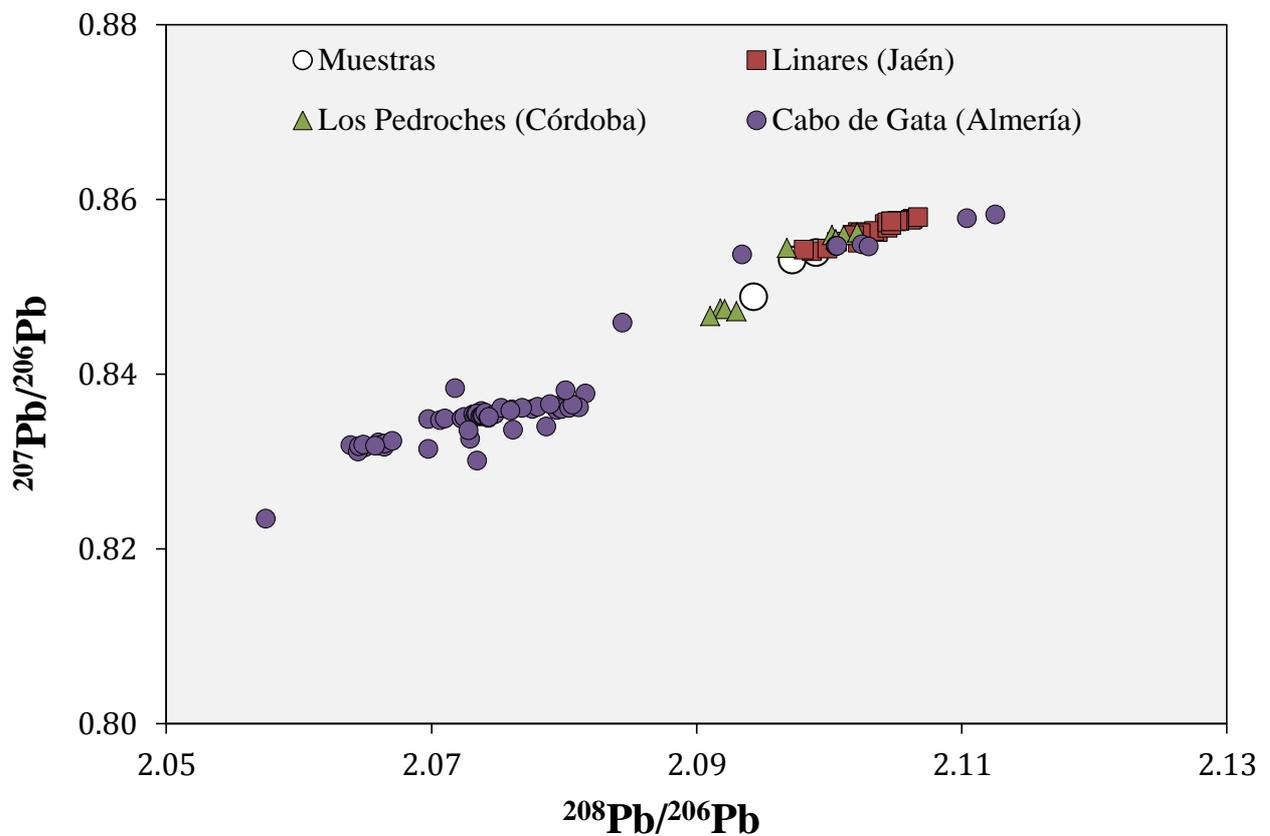


Figura 19: Representación gráfica de los valores obtenidos para las muestras encontradas en Asturias.

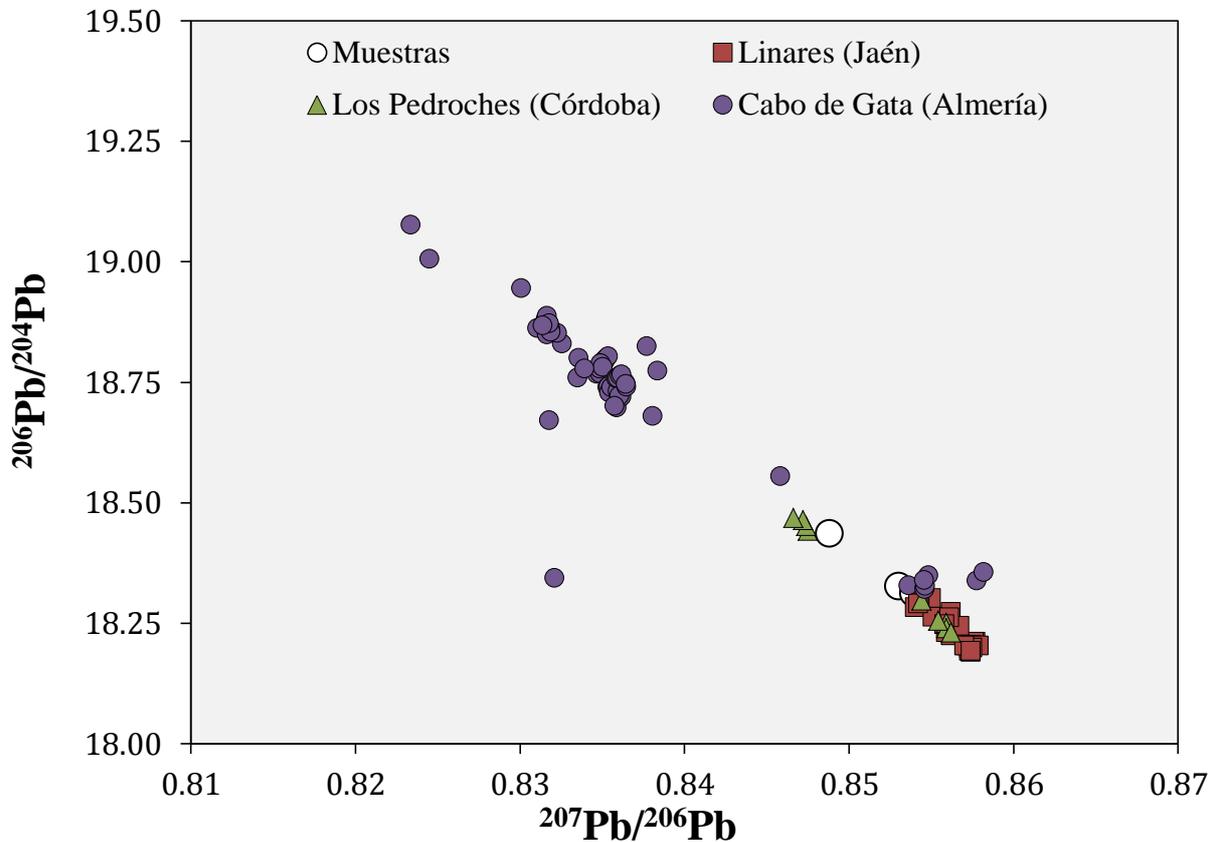


Figura 20: Representación gráfica de los valores obtenidos para las muestras encontradas en Asturias.

Estas dos representaciones permiten ver que la muestra 279 parece haber sido fabricada con un mineral procedente de la mina de los Pedroches, en Córdoba. Para las otras dos muestras (64 y 278), la elucidación de su procedencia está más complicada con el uso exclusivo de las relaciones isotópicas, ya que los valores obtenidos son similares a los obtenidos para dos minas (Linares y Los Pedroches). Sin embargo, la similitud en la concentración de impurezas entre la muestra 278 y 279 podría ser un indicio de que ambas muestras proceden de la misma explotación minera, por lo que podría decirse que la muestra 278 podría proceder también de la mina de Los Pedroches, mientras que la muestra 64 podría haberse fabricado con un mineral procedente de la mina de Linares (Jaén). Esta posibilidad también estaría apoyada por la distancia existente entre ambas minas (menos de 30 Km), y también sería un indicio de un posible contacto entre las poblaciones del norte y del sur de España.

Para las muestras encontradas en Puebla de Don Fadrique y entre Vélez y Zafarraya, la representación gráfica de los valores obtenidos para sus relaciones isotópicas se muestra en la **Figura 21** y **Figura 22**:

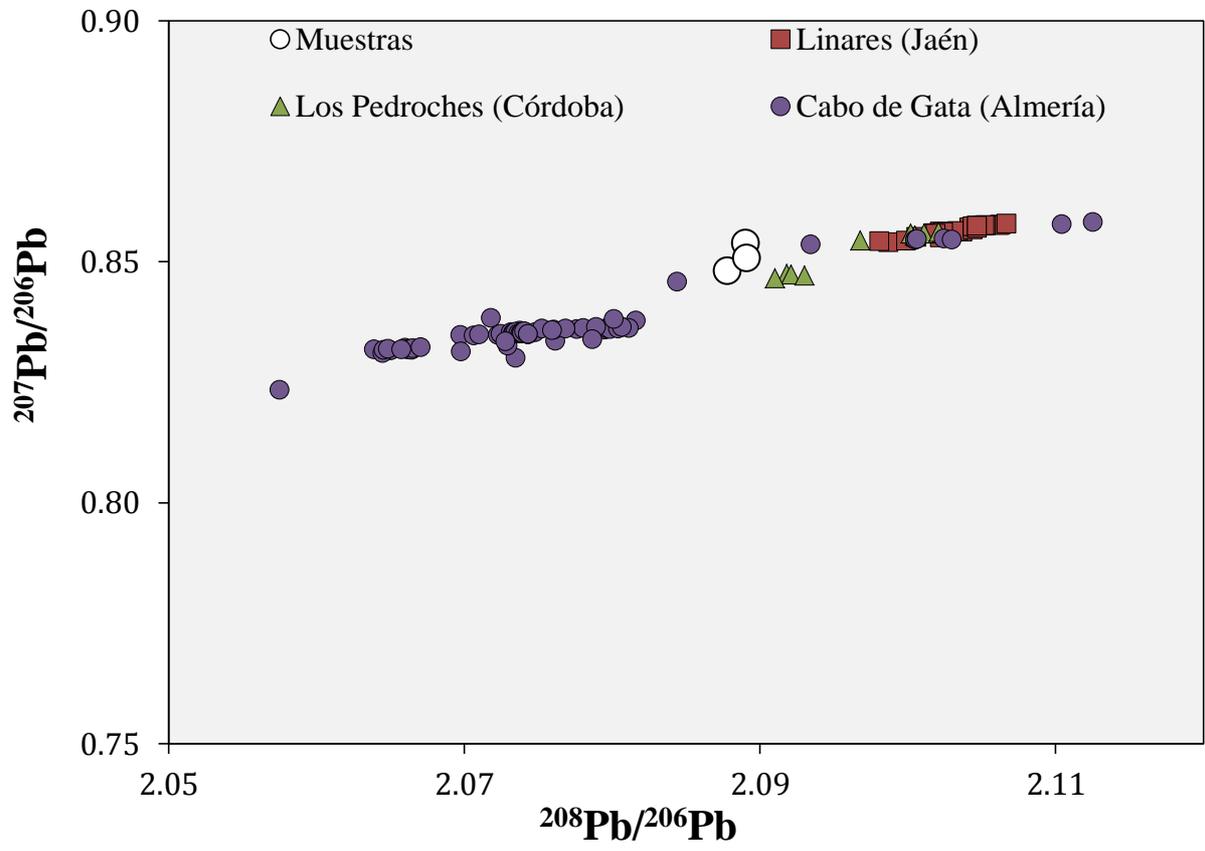


Figura 21: Representación gráfica de los valores obtenidos para las muestras encontradas en la zona de Granada.

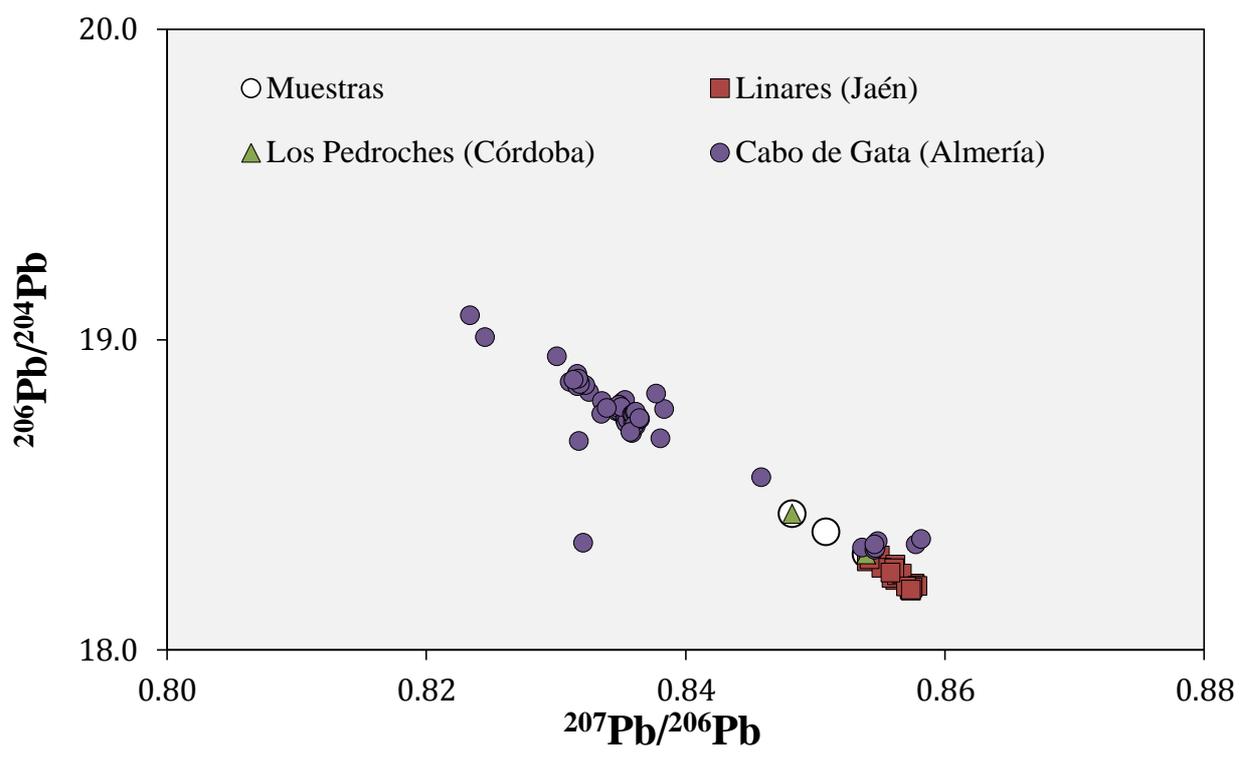


Figura 22: Representación gráfica de los valores obtenidos para las muestras encontradas en la zona de Granada.

Estos valores obtenidos concuerdan con la huella isotópica de la mina de Los Pedroches, especialmente para la representación $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ frente $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, lo cual está en concordancia el análisis del contenido elemental, ya que las tres muestras presentan unos valores comparables para todos los elementos.

Para las muestras encontradas en Ciempozuelos, Madrid, la representación gráfica del valor de la relación isotópica obtenida se muestra en la **Figura 23** y **Figura 24**:

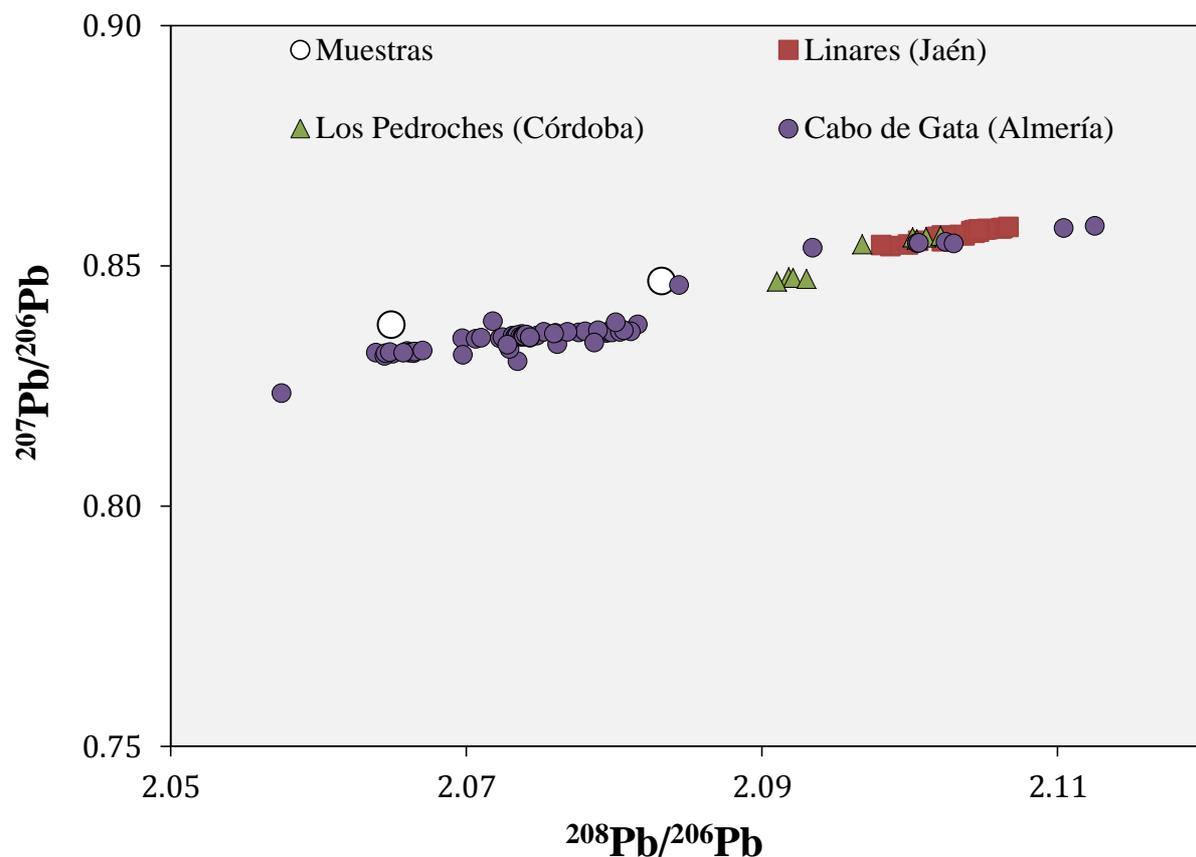


Figura 13: Representación gráfica de los valores obtenidos para las muestras encontradas en Ciempozuelos.

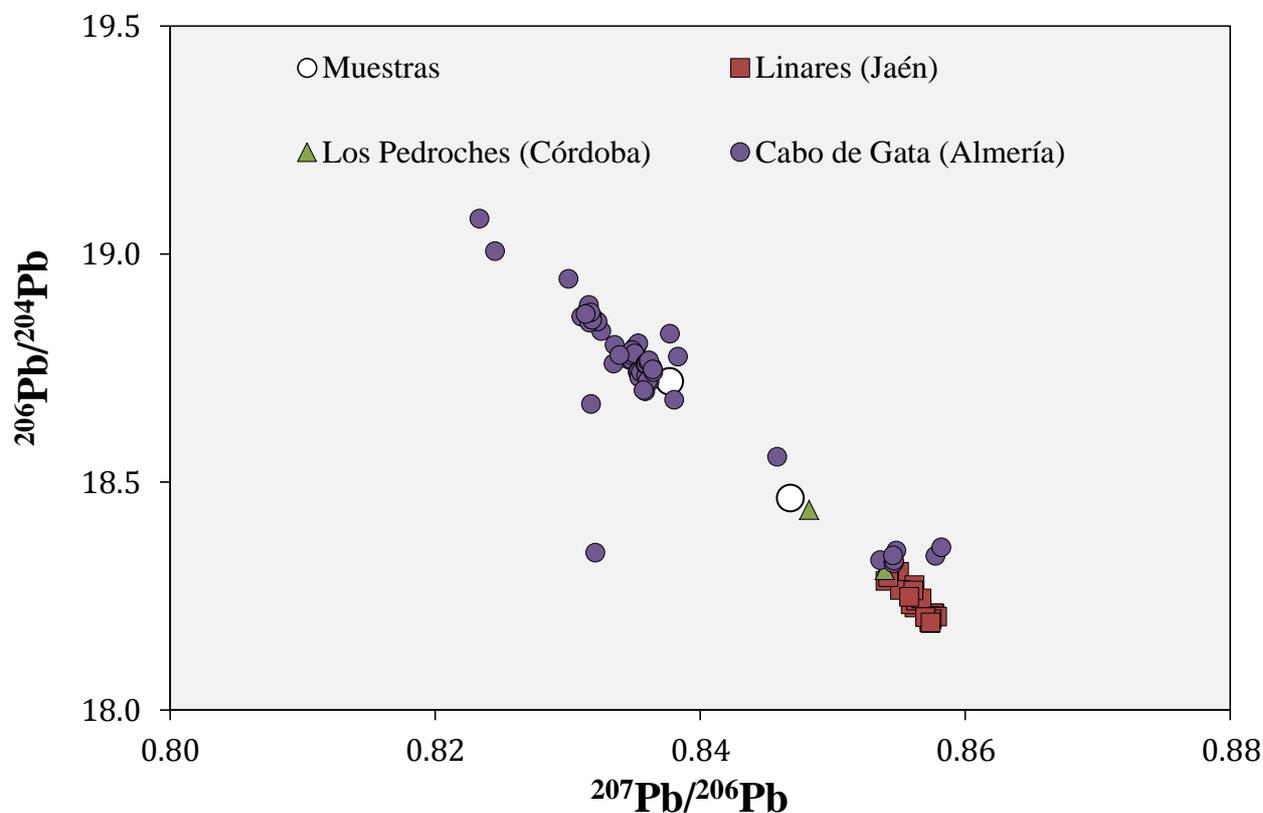


Figura 24: Representación gráfica de los valores obtenidos para las muestras encontradas en Ciempozuelos.

Para la muestra 119, la mina de Cabo de Gata parece el origen más probable. Sin embargo, para la muestra 120, la representación gráfica de la relación $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ frente a $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ no aclara completamente su posible origen mineral, ya que su huella isotópica se encuentra entre la de la mina de Cabo de Gata y la de Los Pedroches. Sin embargo, la representación gráfica de la relación $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ frente a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ parece indicar que la muestra 120 también fue fabricada con un mineral procedente de la mina de Cabo de Gata, lo cual es más probable debido a que ambas muestras fueron encontradas en el mismo lugar.

5.3. Influencia de la matriz en la medida de las relaciones isotópicas

Para evaluar la influencia de la matriz en la medida de las relaciones isotópicas de plomo, se van a evaluar primero los valores obtenidos para las muestras analizadas sin eliminación de la matriz previa a su medida. Los datos a comparar son los obtenidos por el grupo de investigación hace 10 años y las mismas muestras analizadas actualmente, para comprobar si el paso del tiempo tiene alguna influencia a la hora de realizar estas medidas. Los valores de las relaciones isotópicas se encuentran en la **Tabla 10**:

Referencia	Muestras digeridas y medidas en 2006 sin separación de la matriz		Muestras medidas en 2016 sin separación de la matriz	
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
64	2,0767	0,8354	2,1364	0,8557
119	2,0551	0,8295	2,0965	0,8431
120	2,0769	0,8343	2,1243	0,8486
219	2,0640	0,8333	2,1265	0,8548
220	2,0664	0,8409	2,1327	0,8630
221	1,5504	0,6416	1,5199	0,6268
224	2,0654	0,8372	2,1362	0,8615

Tabla 10: Comparativa entre los valores de las relaciones isotópicas del plomo medidas sin realizar separación de la matriz.

Es importante resaltar que en este caso, sólo se puede comparar datos para las relaciones $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, ya que las mediciones llevadas a cabo en el año 2006 fueron realizadas con un equipo Q-ICP-MS; y con este equipo, que emplea un cuadrupolo como analizador de masas, los datos para la masa 204 no son fiables, ya que está altamente interferida por la presencia de ^{204}Hg . En estas condiciones, esta interferencia isobárica es difícil de corregir, conduciendo a valores erróneos para las relaciones isotópicas

Para las muestras evaluadas separando la matriz siguiendo el protocolo de De Mynck et al., pero que fueron digeridas con un tratamiento ácido diferente (ácido nítrico sub-boiling y agua regia), los resultados obtenidos aparecen recogidos en la **Tabla 11**:

Referencia	Muestras digeridas en 2006 con separación de la matriz			Muestras digeridas en 2016 con separación de la matriz		
	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
64	2,0961	0,8550	18,2797	2,0972	0,8530	18,3270
119	2,0602	0,8357	18,7650	2,0649	0,8377	18,7209
120	2,0808	0,8469	18,4572	2,0832	0,8468	18,4653
219	2,0853	0,8464	18,4819	2,0878	0,8482	18,4388
220	2,0895	0,8541	18,3032	2,0890	0,8539	18,3071
221	1,4910	0,6212	25,8578	1,5062	0,6271	25,5902
224	2,0945	0,8530	18,3302	2,0891	0,8508	18,3797
278	2,0989	0,8539	18,3074	2,0990	0,8539	18,3127
279	2,0943	0,8487	18,4368	2,0943	0,8488	18,4365

Tabla 11: Comparativa entre los valores de las relaciones isotópicas del plomo medidas tras la separación de la matriz.

Como se puede observar en los datos reflejados en la tabla anterior, las muestras que han sufrido un proceso de separación de la matriz de la muestra previo a su medida proporcionan valores muy similares entre sí, a pesar de que el proceso de digestión de la muestra no fuera el mismo en los dos casos. Este hecho se puede observar mejor en la **Figura 25** y **Figura 26**, en la que se representan los datos de las muestras digeridas en 2006 frente a los datos de las muestras digeridas para este Trabajo; para las relaciones $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, respectivamente. En ambos casos, se obtuvo un alto grado de correlación, indicativo de que las señales obtenidas eran muy similares para los dos grupos de muestras.

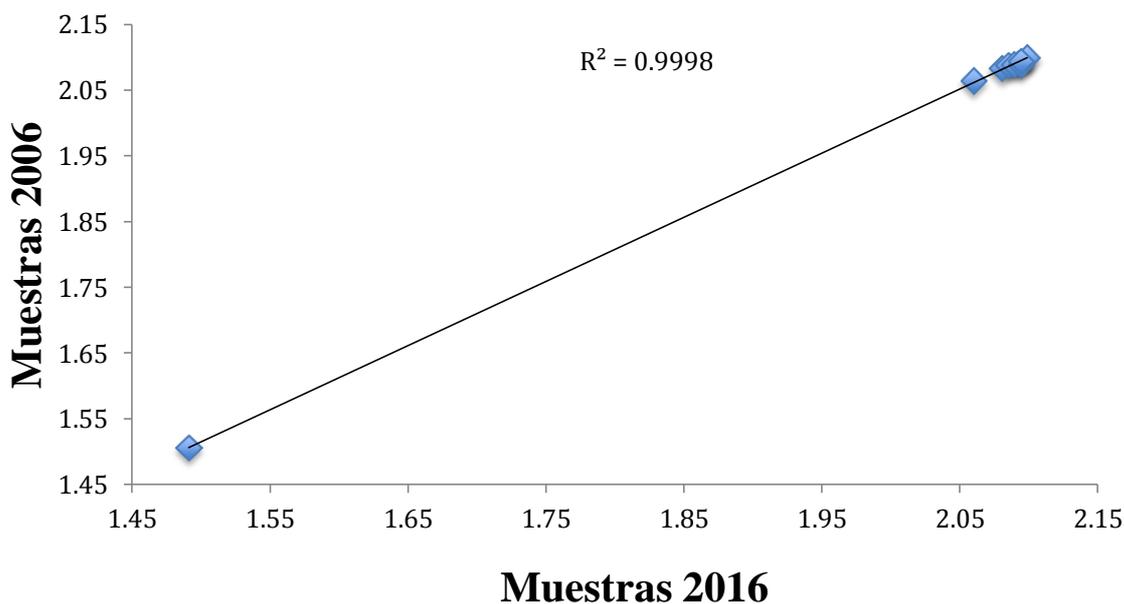


Figura 25: Representación gráfica de la relación $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para los dos grupos de muestra que recibieron un tratamiento para la separación de la matriz.

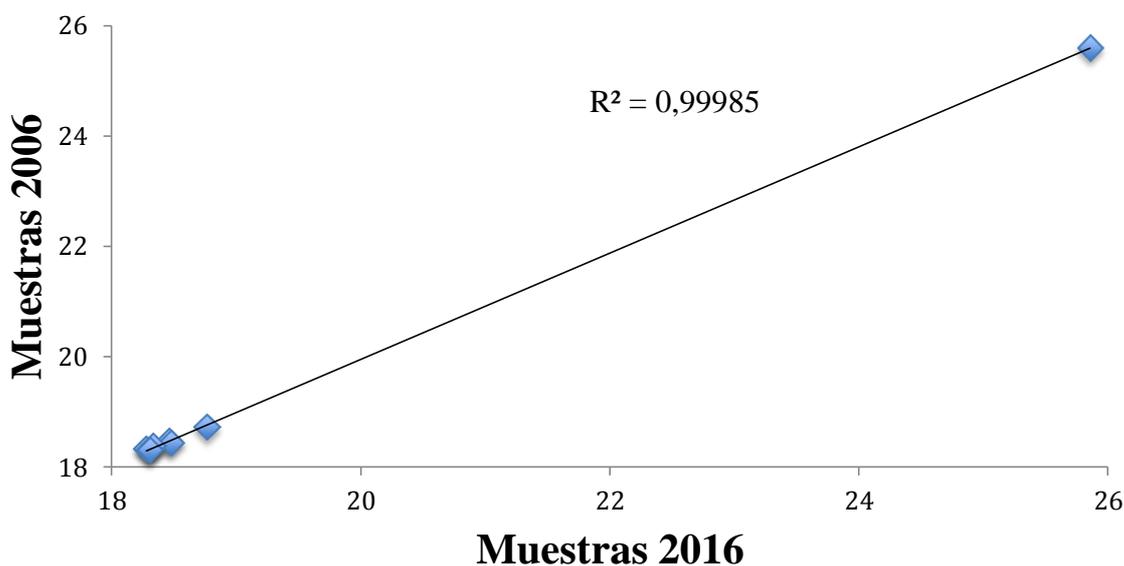


Figura 26: Representación gráfica de la relación $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para los dos grupos de muestra que recibieron un tratamiento para la separación de la matriz.

Sin embargo, al comparar los valores obtenidos para las relaciones isotópicas del plomo en las muestras en las que sí se realizó un tratamiento previo para la eliminación de la matriz con aquellas en las que no se llevó a cabo ningún protocolo de separación, sí que es posible visualizar diferencias entre los valores. En todos estas medidas, se observa que los valores de las relaciones isotópicas aumentan con respecto a aquellas muestras en las que sí se realizó separación previa de la matriz. Además, si la masa del isótopo tuviera algún tipo de influencia en la ionización, cuanto más semejantes fueran los isótopos en masa, menos afectada se vería la relación isotópica por la presencia de la matriz. Esto se ve reflejado experimentalmente al comparar los valores obtenidos para la relación $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$: para la primera relación, los valores obtenidos se ven menos influenciados por la presencia de la matriz que en el caso de la segunda. Por tanto, se puede ver que la matriz juega un papel importante en las medidas realizadas, proporcionando en ambos casos valores erróneos de relaciones isotópicas por exceso.

Sin embargo, estos resultados son discordantes con otros datos proporcionados por otros estudios y publicaciones²⁰, en los que la presencia de la matriz afectaba de manera más relevante a los isótopos de mayor masa, proporcionando valores de las relaciones isotópicas menores cuando aumentaba la concentración de matriz.

Esta discrepancia en los datos puede deberse a dos factores: por un lado, los elementos medidos en ambos estudios tienen masas significativamente diferentes (cadmio y plomo), por lo que los efectos de supresión de la ionización pueden afectar de manera muy diferente; por otro lado, para diferencias de masa inferiores a 2 unidades (como los valores comparados en el caso del plomo), Christopher P. Ingle *et al.* no consiguieron establecer una relación entre la presencia de la matriz de la muestra con una influencia en el valor de las relaciones isotópicas. Sin embargo, para diferencias de masa superiores a 3 unidades, sí que fue posible ver diferencias reseñables, y que los valores obtenidos para las relaciones isotópicas se hacían menores a medida que aumentaba la concentración de matriz en la muestra.

Por tanto, la discrepancia entre estas dos evidencias, totalmente opuestas entre sí, podría ser perfectamente asumible, a tenor de las diferentes condiciones de medida y los distintos elementos para los que se obtuvieron.

6. CONCLUSIONES

- Se ha realizado con éxito el tratamiento de las muestras descrito en la literatura para la digestión de las muestras y su posterior eliminación de la matriz.
- La evaluación de las relaciones isotópicas y la cuantificación de las impurezas presentes en las muestras ha permitido la formulación de diferentes hipótesis acerca de la posible procedencia de las muestras.
- La comparativa entre el valor de las relaciones isotópicas obtenido para la misma muestra, pero que ha sido tratada siguiendo tres procedimientos analíticos diferentes, ha permitido estudiar la influencia de la matriz a la hora de realizar medidas de relaciones isotópicas.

7. REFERENCIAS

1. Stos-Gale, Z. A. & Gale, N. H. Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID). *Archaeol. Anthropol. Sci.* **1**, 195–213 (2009).
2. Villa, I. M. Lead isotopic measurements in archeological objects. *Archaeol. Anthropol. Sci.* **1**, 149–153 (2009).
3. Ling, J., Hjärthner-Holdar, E., Grandin, L., Billström, K. & Persson, P. O. Moving metals or indigenous mining? Provenancing Scandinavian Bronze Age artefacts by lead isotopes and trace elements. *J. Archaeol. Sci.* **40**, 291–304 (2013).
4. Gale, N. H. & Stos-Gale, Z. a. Bronze age copper sources in the mediterranean: a new approach. *Science* **216**, 11–19 (1982).
5. Yip, Y., Lam, J. C. & Tong, W. Applications of lead isotope ratio measurements. *TrAC Trends Anal. Chem.* **27**, 460–480 (2008).
6. Berglund, M. & Wieser, M. E. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **83**, 397–410 (2011).
7. Garzón Ruipérez, L. *Radiactividad y medio ambiente*. (Universidad de Oviedo, 1979).
8. Huelga-Suarez, G., Moldovan, M., Suárez Fernández, M., Ángel De Blas Cortina, M. & Ignacio García Alonso, J. Defining the lead isotopic fingerprint of copper ores from north-west Spain: The El Milagro Mine (Asturias). *Archaeometry* **56**, 88–101 (2014).
9. Huelga-Suarez, G., Moldovan, M., Suárez Fernández, M., de Blas Cortina, M. Á. & García Alonso, J. I. Isotopic composition of lead in copper ores and a copper artefact from the La profunda mine (León, Spain). *Archaeometry* **56**, 651–664 (2014).
10. Huelga-Suarez, G. *et al.* Lead isotopic analysis of copper ores from the sierra el aramo (asturias, spain). *Archaeometry* **54**, 685–697 (2012).
11. Arribas, A. & Tosdal, R. M. Isotopic composition of Pb in ore deposits of the Betic Cordillera Spain: origin and relationship to other European deposits. *Econ. Geol.* **89**, 1074–1093 (1994).
12. Canals, A. & Cardellach, E. Ore lead and sulphur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalanian Coastal Ranges (NE Spain). *Miner. Depos.* **32**, 243–249 (1997).
13. Stos-Gale, Z., Gale, N. H. & Annetts, N. Lead isotope data from the isotrace laboratory, Oxford: Archeometry data base 3, Ores from the Aegean, part 1. *Archaeometry* **38**, 381–390 (1996).
14. Santos Zalduegui, J. F., García de Madinabeitia, S., Gil Ibarguchi, J. I. & Palero, F. A lead isotope database: The Los Pedroches - Alcudia area (Spain); Implications for archaeometallurgical connections across southwestern and southeastern Iberia. *Archaeometry* **46**, 625–634 (2004).
15. Occurrences, M. *Archaeometry*, **1**, 165–180 (1996).
16. Archaeometry, O., Base, D., From, O., Gale, H. & Annetts, N. Lead Isotope Data From the Isotrace Laboratory ., **1**, 217–226 (1993).
17. De Hoffmann, E. & Stroobant, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. (Wiley, 2007).
18. Gross, J. H. *Mass Spectrometry: A Textbook*. (Springer, 2004).

19. García Alonso, J. I. & Rodríguez-González, P. *Isotope Dilution Mass Spectrometry*. (RSC Publishing, 2013).
20. Ingle, C. P., Sharp, B. L., Horstwood, M. S. a., Parrish, R. R. & Lewis, D. J. Instrument response functions, mass bias and matrix effects in isotope ratio measurements and semi-quantitative analysis by single and multi-collector ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 219–229 (2003).
21. Tittes, W., Jakubowski, N. & Stuewer, D. Performance Characteristics of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With High Mass Resolution*. **9**, (1994).
22. Jakubowski, N., Moens, L. & Vanhaecke, F. Sector field mass spectrometers in ICP-MS. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **53**, 1739–1763 (1998).
23. Heumann, K. G., Gallus, S. M., Rädlinger, G. & Vogl, J. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 1001–1008 (1998).
24. Hill, S. J. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and its Applications*. (Wiley-Blackwell, 1998).
25. Almagro Gorbea, M. *Prehistoria. Antigüedades españolas I*. (Real Academia de la Historia, 2004).
26. De Muynck, D., Cloquet, C. & Vanhaecke, F. Development of a new method for Pb isotopic analysis of archaeological artefacts using single-collector ICP-dynamic reaction cell-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 62–71 (2008).