

# **APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE HACES DE IONES (IBA) EN LA INVESTIGACIÓN PARA LA CONSERVACIÓN DE LOS DORADOS MEDIEVALES ISLÁMICOS DE QALAT RABAH (CALATRAVA LA VIEJA, CIUDAD REAL)**

**J.Barrio<sup>1</sup>, A. Climent<sup>2</sup>, O. Enguita<sup>2</sup>, A. I. Pardo<sup>1</sup>, M. Arroyo<sup>1</sup>, A. Migliori<sup>2</sup>, M. Ferretti<sup>3</sup>,**

**<sup>1</sup>Dpto. Prehistoria y Arqueología. UAM. Campus de Cantoblanco. Madrid-28049.**

**<sup>2</sup>Centro de Microanálisis de Materiales (CEMAM), UAM.**

**<sup>3</sup>CNR – Istituto per le Tecnologie Applicate ai Beni Culturali, Monterotondo St. (Roma), Italy**

## **RESUMEN**

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido buscar la utilidad de técnicas analíticas de vanguardia radicadas en el campo de los Ensayos No Destructivos (NDT) a la hora de investigar y reconocer los problemas referentes al estado de conservación de metales de extracción arqueológica. Las piezas seleccionadas forman parte de un amplio conjunto descubiertos en las excavaciones de la ciudad islámica de Qalat Rabah.

Desde que en 1984 se iniciaron los trabajos arqueológicos han sido muy numerosos los objetos metálicos recuperados, destacando por su calidad, las piezas con sobredorado, aunque siempre se trata de pequeños elementos decorativos, apliques de vestimentas o muebles, broches de cinturones, botones, etc. Salvo algunas excepciones presentan un mal estado de conservación lo que ha supuesto la pérdida o el ocultamiento en muchas de ellas de buena parte del dorado bajo espesas capas de corrosión.

La creación del Parque Científico nos ha brindado la posibilidad de hacer uso de unas técnicas NDT punteras para investigar los problemas compositivos, la tecnología de fabricación del dorado y caracterizar los problemas de alteración de las piezas que integran la muestra.

El CMAM (Centro de Microanálisis de Materiales) está equipado con un acelerador de iones tipo tandem cuyo terminal puede analizar materiales utilizando distintas técnicas de haces de iones (PIXE, RBS, ERDA, NRA, etc.). En una de las líneas de extensión del acelerador, la línea del microhaz, el haz se puede focalizar hasta alcanzar dimensiones laterales de algunas micras y se puede extraer al aire. Esto permite efectuar análisis en objetos que por sus dimensiones o composición (por ejemplo obras de arte) no podrían analizarse en las cámaras convencionales de análisis donde se evacua el aire, como sucedía con nuestras piezas. Para nuestro trabajo, en la línea del microhaz se han aplicado la técnica PIXE (Particle Induced X-Ray Emisión) y RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) con un haz de protones de 3 MeV.

## 1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Nuestro estudio responde al principio general de *investigar para restaurar y conservar*, partiendo de los siguientes objetivos:

- 1.-Realizar un análisis arqueométrico amplio de los objetos.
- 2.-Determinar el proceso de dorado de las piezas (elementos y técnicas), cotejando la concordancia entre las fuentes islámicas y los estudios científicos.
- 3.-Detallar el proceso de deterioro y la problemática resultante.
- 4.-Como aplicación final, establecer un procedimiento de intervención restauradora y de conservación eficaz, haciendo uso de las técnicas más innovadoras.

El trabajo presentado, pues, se enmarca en una investigación más amplia financiada con fondos públicos (1) que aborda tanto el estudio de la tecnología del dorado en época islámica como las técnicas más adecuadas para llevar a cabo la conservación / restauración de estas piezas arqueológicas. Si ya de por sí resulta complicada la conservación de los metales de base cobre de procedencia arqueológica, más complicado aún es la intervención en las piezas que presentan dorado, pues éstos siempre se encuentran ocultos bajo resistentes capas de productos de corrosión del Cobre. Un conocimiento detallado de las características compositivas y tecnológicas ayudan a la recuperación y la conservación de la capa de oro superficial, siempre muy dificultosa.

El estado de la investigación sobre los dorados de época andalusí en España se encuentra en sus momentos iniciales, contando exclusivamente con el estudio de una decena de piezas realizado por algunos de los firmantes de este trabajo (Barrio/Ferretti 2003, Barrio *et al.* 2004). Hasta ese momento sólo se disponía de un trabajo inédito sobre un conjunto de monedas andalusíes falsas, cubiertas de dorado o plateado (Paredes 1998). No conocemos en España otros trabajos o estudios analíticos publicados para poder contrastar los parámetros y resultados. Tampoco en los estudios generales de Oddy sobre tecnología del dorado se encuentran referencias específicas a la etapa islámica.

En consecuencia hemos decidido abordar el estudio tecnológico del proceso de manufactura del dorado en época medieval islámica en España, y los cambios e innovaciones que ello llevó aparejado con la introducción de ciertas novedades, impulsadas por los musulmanes llegados de Oriente Próximo y del Norte de África

En cuanto a los estudios tipológicos e histórico-arqueológicos de estas piezas de carácter secundario, el panorama de su conocimiento es igualmente precario, puesto que no han merecido la misma consideración que los grandes bronceos o las joyas andalusíes han tenido entre los medievalistas.

Por tanto, conscientes de este panorama de falta de estudios, nuestra investigación quiere ser una contribución más a sumar al conocimiento de estas piezas doradas de la España Medieval Islámica, aportando como novedad la realización de estudios analíticos mediante técnicas de Haces de Iones sobre nuevas piezas del yacimiento de Qalat Rabah, una técnica que hasta el momento no se había utilizado para caracterizar los dorados

de base Cu de época medieval. En este sentido la aportación puede resultar una primicia para este momento histórico de tanta riqueza arqueológica.

La investigación analítica con técnicas IBA se ha efectuado sobre 3 piezas recuperadas en las excavaciones de la ciudad islámica Qalat Rabah. Este importante enclave islámico de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja, Ciudad Real, España), situada en el Guadiana Superior, tuvo un reiterado protagonismo en época medieval; concebida en el siglo VIII por los Omeyas como punto avanzado de control al servicio de Córdoba frente a la levantisca Toledo, fue capital de la región durante los tres siglos de dominio omeya en al-Andalus. Tras su incorporación al reino cristiano de Castilla poco antes de la batalla de Las Navas de Tolosa, en 1212, Calatrava entra en un irreversible proceso de decadencia que condujo a su abandono definitivo a comienzos del siglo XV.

En definitiva, nuestro trabajo se ha generado con este triple objetivo: reconocer y caracterizar los materiales presentes en las piezas; a partir de éstos, determinar el proceso de la tecnología del dorado en época medieval islámica; y evaluar los procesos de corrosión o pérdida de la capa de oro en estas piezas para poder establecer los sistemas más adecuados de limpieza y conservación.

## **2.-LAS TÉCNICAS DEL DORADO A TRAVÉS DE LAS FUENTES MEDIEVALES ISLÁMICAS DE LA ÉPOCA**

Las fuentes históricas de la época sí mencionan la técnica del dorado sobre piezas metálicas.

Las referencias en los textos históricos a las técnicas de dorado utilizando mercurio en algún momento del proceso son ya conocidas **desde época romana**, y dan cuenta de los dos procedimientos habituales de dorado:

- a) *el dorado con mercurio en frío*: se aplica el mercurio en frío sobre el metal (cobre, bronce o plata) y se coloca la lámina o pan de oro sobre el mismo de manera que el mercurio forme una amalgama con el oro por su cara interna; después se deja evaporar a temperatura ambiente.
- b) *el dorado al fuego*: en este caso se disuelve al completo el oro en el mercurio, formando una amalgama y después de aplicado sobre la superficie del metal, se calienta la pieza por encima de 357° C, punto de sublimación del mercurio.

La primera de las técnicas es ya descrita por Plinio para dorar el cobre y el bronce en Roma, sin embargo para el dorado al fuego sólo aparecen referencias desde el s. IV d. C. en fuentes antiguas (Papiro de Leiden). De todos modos, dejando al margen estas citas y las consiguientes referencias en textos medievales conocidas en Europa (Teophilus – XII/XIII-, Agrícola –XVI- y Biringuccio-XVI-), queremos centrar nuestra atención en las fuentes islámicas, puesto que es en ésta tradición tecnológica donde se inscriben las piezas estudiadas de Qalat Rabah.

Nuestro interés principal se centra en el autor más antiguo, al-Hamdani (942 d.C.), un nativo del Yemen que nos ofrece una información

minuciosa de las técnicas metalúrgicas de la época, y entre ellas más concretamente del proceso de dorado. Sin duda, aglutina todos los conocimientos que desde etapas anteriores habían ido conformando las ricas tradiciones metalúrgicas de las culturas antiguas del Oriente Próximo (Allan 1979:vi). Describe perfectamente los distintos tipos de oro conocidos en su momento: líquido, sólido y amalgamado con mercurio (al-Hamdani 63a-64a). Para dorar se podía aplicar el oro en hoja o en forma de amalgama en el mercurio. Detalla que el dorado en hoja se usaba para dorar cajas de madera, hojas de libros, cofres, cuero, anillos de piedra,... Siempre objetos no metálicos. En cambio para las piezas de metal se usaba el dorado con mercurio, proceso que él describe en las siguientes etapas: recubrimiento del objeto con mercurio puro; disposición de la amalgama de Au+Hg, calentamiento para evaporar el mercurio y lavado de la superficie dorada (al-Hamdani 66a-67a). Así mismo hace una selección de la capacidad de los distintos metales para tomar el dorado: plata, plata baja, cobre, hierro y acero. Todos estos metales deben de frotarse con alumbre para facilitar la recepción del dorado.

Son bien evidentes dos datos: preferencia entre los orfebres y metalurgos islámicos del dorado al fuego con mercurio para piezas metálicas, y la ausencia de mención del bronce, como uno de los metales base del dorado. Nuestros análisis han confirmado puntualmente esta afirmación de al-Hamdani; las piezas doradas estudiadas hasta el momento siempre presentan una aleación casi de cobre puro, nunca bronce como de manera reiterada se venía aseverando en la bibliografía tradicional.

Otros autores árabes posteriores como al-Biruni (siglo XI d.C.) Kashani (1300 d.C.), se refieren a esta técnica del dorado con amalgama de mercurio como el proceso de dorado más popular durante el período islámico (Allan 1979:11-12). En todos ellos, y especialmente en al-Hamdani, se pone de manifiesto que los *dorados de lámina* quedan referidos a los objetos no metálicos, mientras que el *dorado al fuego* con amalgama es el usado con los objetos metálicos. No obstante persisten problemas para poder discriminar con claridad ambas técnicas a partir sólo de los análisis compositivos, como en su día ya puso de manifiesto Oddy (1993: 178; 2000: 5-6). Otros detalles de carácter estructural reconocibles en la superficie pueden darnos la confirmación de los detalles aportados por las fuentes históricas de la época.

Sin duda, el conocimiento de esta tradición metalúrgica oriental en Al-Andalus debió ser muy temprano, de la mano de los bronceístas y orfebres árabes que llegaron a la Península Ibérica, como lo confirma un dinar falso del periodo de conquista (711-755 d.C.), dorado con una capa de 5 micrones aprox. sobre un alma de cobre casi puro (Paredes 1998: 140-141). En las piezas analizadas con antelación de Calatrava la Vieja la película de oro es muy similar y oscila entre 4 y 2 micrones (Barrio/Ferretti 2003; Barrio et al: 2004).

Finalmente disponemos de una fuente histórica propiamente andalusí, un texto algo más tardío del historiador sevillano Ibn Khaldoun (1332-1402) recogido de su *al-Muqaddimah* (1977: 976-977); en éste da a conocer algunas de las técnicas usadas por los alquimistas de la época para falsificar moneda como era el plateado con mercurio, un proceso

idéntico al realizado con el oro, del que hay numerosos testimonios materiales en monedas falsas de base cobre (Paredes 1998).

### **3.- SELECCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA**

Esta investigación se realiza sobre 3 objetos de gran calidad procedentes de la ciudad islámica de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja).

#### Descripción de las piezas

**León1.** Placa lobulada de cobre sobredorado y troquelado (Fig.1). Dividida en cinco registros; en el central, cuadrado, aparece representado un león de perfil con los cuartos traseros apoyados y en los otros cuatro (semicirculares a izquierda y derecha y rectangulares arriba y abajo) que le rodean aparecen sendos castillos. Toda ella se encuentra decorada con fino troquelado circular, realizado antes de su dorado. La pieza parece incompleta en su parte superior.

Medidas: 3.5 cms de largo, 3.5 cms de ancho max y 0.15 cms de grosor.

**León3.** Placa de cobre sobredorado cuadrangular y remachada a izquierda y derecha mediante cinco remaches dorados a cada lado (Fig. 2). Pudo formar parte de un cinturón, indumentaria o atalaje de cuero. La decoración de esta placa era de una gran complejidad, pues en el centro, sobre fondo azul de un esmalte vitrificado, se representa a un león erguido y enfrentado con las fauces abiertas. El cuerpo del animal aparece decorado mediante esgrafiado y los ojos y la boca presentan restos de esmalte de color rojo que les rellenaba.

Medidas: 4 cms de l. max., 3.2 cm de ancho y 0.2 cms de grosor.

**Aplique de cadeneta.** Aplique o adorno de cobre sobredorado incompleto en forma de “cadeneta” compuesta por elementos circulares continuos que se alternan con anillas más grandes y pequeñas “medallas” estampadas antes de su dorado. Presenta dobleces y alguna fractura inicial. Pudo formar parte de la decoración de un mueble o un atalaje de caballo (Fig.3). Medidas: 27 cms de largo, ancho max.(anillas): 2.3 cms; ancho min. : 0.6 cms; grosor: 0.11 cms.

#### Estado de conservación e intervención previa a los análisis realizados

Tras el examen óptico para analizar el estado de conservación de las piezas, se seleccionaron las zonas a limpiar que nos interesaban para su estudio. Los objetos presentaban, en general, los típicos productos de corrosión del cobre amalgamados con elementos del contenedor geológico, depositados sobre la capa de oro que los singulariza, siendo muy bueno en los tres casos el estado de conservación del núcleo metálico. Sobre éste la capa de oro presenta distintos estados de conservación según cada pieza. En el caso del aplique, la capa de oro se conserva de manera irregular, discontinua y frágil. En el León1, la capa de oro está muy bien conservada, apareciendo perdida en las zonas más erosionadas, esto es, en los puntos altos del relieve cajeado que enmarca toda la pieza y el motivo central. Sin embargo en el León3, de factura y técnica de moldeo distintas, la capa de oro aparece muy desgastada por el uso? y se conserva con solidez en escasas zonas, si bien es cierto que esta pieza sufre también un ataque mayor de cloruros subyacentes.

Las intervenciones estaban destinadas a limpiar determinadas partes de las piezas con el objetivo de analizar su técnica y los distintos productos de corrosión que presentaban. A su vez nos permitían establecer las diferencias entre una limpieza mecánica manual y otra mediante Láser (2).

En el León<sup>3</sup>, se ha realizado una limpieza tradicional mecánica manual (bisturí) selectiva, siempre bajo Microscopio Estereoscópico y en función de las zonas a analizar. El tratamiento completo y su estabilización se realizarán posteriormente a la analítica para no interferir en los resultados. Sobre el aplique de cadeneta, se realizaron distintas catas de limpieza con ambos métodos para obtener un abanico suficiente de zonas susceptibles de análisis. El tratamiento completo se realizará posteriormente. En cambio, para la superficie del León<sup>1</sup> se aplicó con éxito un tratamiento completo de limpieza con Láser Neodimio YAG, con Longitud de onda: 1064 nm.

#### **4.-METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y ASPECTOS TÉCNICOS.**

El principio fundamental que debe de regir la *investigación arqueométrica para la conservación* es que las técnicas a utilizar han de ser no destructivas (NDT), cuya aplicación en ningún momento ponga en riesgo la integridad del objeto en estudio. La discriminación técnica debe estar motivada por las experiencias anteriores y por las necesidades de reconocer problemas bien concretos, que repercutan siempre de manera directa en una mejor intervención sobre el objeto. El procedimiento analítico debe de ser inocuo para todos los objetos investigados, abandonando aquellos procedimientos que supongan algún riesgo aún a costa de perder o dejar de obtener unos resultados óptimos (Barrio 2002). Ello obliga a una aplicación selectiva.

Con antelación algunos integrantes del grupo han investigado otras piezas con dorado procedentes del mismo yacimiento (Qalath Rabah) haciendo uso de otras técnicas como SEM-EDX y XRF. Los resultados obtenidos, aunque han sido muy prometedores, mantienen todavía numerosas hipótesis de trabajo referidas tanto a la ejecución del dorado como a características concretas de los materiales intervinientes en el proceso de dorado. Así mismo, también la obtención de datos y la resolución era mejorable.

Como hemos puesto de manifiesto en líneas precedentes, parte del interés de esta investigación se centraba en valorar las aportaciones específicas de las técnicas IBA frente a las técnicas de Microscopía Electrónica (SEM-EDX), con que hasta el momento habíamos analizado otras piezas doradas, contrastando las posibilidades de cada una de ellas, de cara a futuros trabajos con otros objetos dorados.

No todas las piezas con dorado ofrecen las mismas posibilidades de investigación; en el caso que presentamos hoy no disponíamos de ninguna muestra desprendida ni era asumible seccionar un pequeño fragmento. De esta manera no era posible conocer el espesor de la capa de oro midiendo la sección. Además, una de ellas, el aplique, tiene unas dimensiones elevadas para el análisis de la SEM. Con el fin de solventar

estos condicionantes en la resolución de los problemas planteados se eligieron las técnicas IBA, que en casos de tantas similitudes (plata dorada) como el tesoro Visigodo de Torredonjimeno (Perea *et al.*:2005) han demostrado una excelente utilidad.

### Descripción comparativa de las técnicas utilizadas

En Microscopía Electrónica de Barrido SEM (Scanning Electron Microscopy) los electrones procedentes del cátodo emisor inciden sobre la muestra provocando la emisión de electrones secundarios y retrodispersados, y la emisión de rayos x característicos de los elementos que forman la muestra. El cambio energético y la tasa de electrones dependen de la composición atómica y de la topografía de la región analizada por lo que, a partir de los electrones procedentes de la muestra, podemos obtener imágenes de la superficie de la misma.

De manera análoga, las técnicas de análisis mediante haces de iones IBA (Ion Beam Analysis) están basadas en el análisis de los fotones y partículas que se generan cuando se hace incidir un haz de iones en una muestra. En la técnica RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) se analiza el número y la energía de los iones retrodispersados, como estos dependen de la composición y la estructura de capas de la muestra, mediante RBS obtenemos la distribución en profundidad de los elementos en la muestra en cada punto irradiado.

Tanto si irradiamos con electrones como si lo hacemos con protones, como resultado de la interacción del haz incidente con los átomos de la muestra, se generan rayos x característicos de los átomos que forman la muestra. Las técnicas de análisis SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray análisis) y PIXE (Particle Induced X-ray Emisión) se basan en detectar y procesar los espectros de rayos x con el fin de obtener la composición de la muestra a partir del número de fotones de cada energía emitidos por durante la irradiación.

### **Equipo experimental**

Los medidas de PIXE y RBS se realizaron en dos de las líneas de extensión del acelerador de iones del Centro de Microanálisis de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid (Climent-Font *et al.*: 2001) utilizando para ello un haz de protones de 3MeV de energía. Para las medidas PIXE se utilizó la línea de microhaz externo (Enguita, O. *et al.* 2004). La característica principal de este equipo experimental es su capacidad de producir haces de protones focalizados hasta un tamaño de micras, gracias al doblete de lentes cuadrupolares magnéticas de Oxford Microbeams Ltd. Este haz se extrae al aire a través de una ventana de kapton ( $C_{22}O_5N_2H_{10}$ ) de  $8\mu m$  de forma que las medidas se llevan a cabo a presión atmosférica, con un haz de alrededor de  $100\mu m$  de diámetro, sin necesidad de introducir los objetos en una cámara de vacío o tomar muestras. Los espectros PIXE presentados en este artículo se adquirieron utilizando un detector de rayos-x Gresham optimizado para elementos pesados y el cálculo de concentraciones se realizó mediante el programa GUPIX (Campbell *et al.* 2000) que, además de tener en cuenta los efectos de matriz, la absorción de rayos-x y la fluorescencia

secundaria, permite considerar la estructura de capas de la muestra. Esto, en el caso de cobres o metales dorados con costras de corrosión, resulta una gran ventaja respecto a los cálculos de concentraciones que se realizan en el Microscopio Electrónico ya que permite estimar las concentraciones de la pieza, de la corrosión y del dorado de forma independiente, sin necesidad de realizar un corte transversal en el objeto a analizar. Los espectros de RBS se tomaron en vacío, en la línea de extensión multipropósito de acelerador (Climent-Font *et al*: 2004), para ello se utilizó un detector de partículas de barrera de estado sólido de Ortech y el programa de análisis SIMNRA (Mayer, M.:1997) para la simulación de los espectros y la obtención de la estructura de capas.

## 6.-RESULTADOS Y VALORACIÓN

Para las medidas PIXE se eligieron 5 puntos en el León1 (vid. Fig.1), 4 correspondientes al anverso, y uno de ellos en el reverso a fin comprobar con más seguridad la composición del metal base del objeto. Estos mismos puntos se analizaron por RBS (con denominación de la A-D), salvo el del reverso (vid. Fig.1).

En el León3 el número elegido fue de 7 (vid. Fig.2), 4 correspondientes al metal y al dorado, 1 al substrato de corrosión, y 2 en los esmaltes vitrificados del fondo y del ojo.

Finalmente en el Aplique de Cadeneta se seleccionaron asimismo 5 puntos; 3 correspondientes al dorado, 1 de la base metálica en el reverso y 1 sobre un foco de corrosión (vid. Fig. 3).

La evaluación general de los **análisis mediante PIXE**, nos proporciona los siguientes datos sobre la composición de los tres objetos. El **León1** (barri09 – barri11) muestra en los puntos de detección del dorado una asociación clara de Au, Hg y Ag, mientras que en el substrato se encuentran así mismo asociados Cu, Fe y Pb. El substrato presenta un cobre casi puro aunque cabe pensar que quedaran algunos residuos de plomo y hierro del proceso de extracción del cobre, o bien que el plomo se añadiese a la aleación para abaratar el costo del metal base.

La presencia de plata en la composición del dorado es habitual en otros casos, pero no en un porcentaje tan elevado en relación al oro, por lo cual cabe interpretarlo más como una aleación intencionada rebajando la ley del oro, que como un residuo del beneficio del oro. Su confirmación sólo se podría tener analizando metalográficamente una sección.

La existencia de un alto porcentaje de mercurio abunda en la realización de una amalgama con el oro, aplicada después sobre la superficie previamente troquelada. De ser una lámina y no ser una amalgama de oro difícilmente se hubiese adherido con tanta fuerza a las superficies verticales del cajeadado y a las paredes de cada punto del troquelado. El reverso (barri13) siempre está sin dorar y demuestra con claridad la composición del metal base Cu, con la asociación ya indicada. Es de destacar ahora una presencia alta de Ca, como indicativo de los carbonatos de cobre que componen la pátina superficial de este objeto.

(Figura 4).

En cuanto al **León3** (barri27 –barri34), los puntos donde con claridad se pudo focalizar en el detector el dorado confirman la asociación Hg, Au, y

es menos segura la de Ag, pues el número de cuentas es muy escaso. El sustrato se define por los mismos elementos del León1 (Cu, Fe y Pb), a los que habría que añadir ahora el As. También el Ca, pero en este caso como un producto de deterioro recogido del entorno geológico.

Hubo problemas en la detección del esmalte rojo de los ojos y la boca, al encontrarse los restos muy ocultos a la línea del haz junto a la pared cajeadada donde se tallaron estas partes del león. Aún así se detectó la presencia de Cu y Fe, quizás ambos minerales, especialmente el primero, responsables de la coloración roja del esmalte vítreo. Con mayores garantías se obtuvieron los datos del esmalte azul del fondo (barri33), detectándose el Co como el agente responsable de la coloración. La base vítrea presenta los compuestos típicos de un esmalte de vidrio calcosódico, con clara presencia de Si, Ca, Na, Pb y menor medida el K; habría que añadir que la medición se realiza sobre una superficie ya desvitrificada, por lo que también se suman, sin duda, los elementos propios del terreno (Mn, Fe, Ti y Zn); y el propio deterioro del metal base Cu, cuyos productos llegaron a depositarse sobre el esmalte.

Finalmente, el **Aplique de cadeneta**, (barri14-barri18), pone de manifiesto la asociación en la capa de dorado de Ag, Au y Hg. Es verdad que la plata en porcentajes menores que en los leones, mientras que el mercurio oscila entre 157.804 / 62.991 ppm, dependiendo del punto analizado. Igualmente el sustrato presenta Cu casi puro con pequeños porcentajes de Fe, Pb y As (Fig.5).

El punto analizado en una veladura blanca sobre la corrosión de productos del Cu, resulta muy interesante por la presencia masiva de Ca (barri18), indicador de un carbonato cálcico muy puro, formado a expensas del contenedor geológico del yacimiento.

A estos resultados podríamos añadir los obtenidos por **RBS en el León1**, única pieza que por su tamaño era posible ubicar en el sistema de vacío. La técnica RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) permite obtener perfiles de concentración en profundidad en zonas de la muestra suficientemente lisas y libres de rugosidades. Los puntos A y B, cumplen estos requisitos (vid. Fig.1).

Las medidas RBS se han realizado con un haz de protones de 2070 keV detectados con ángulo de dispersión de 170 °.

La figura 6a muestra el espectro RBS (histograma de número de protones retrodispersados detectados en función de la energía) tomado en el punto A. El histograma experimental se representa por puntos negros. La línea azul es el espectro simulado mediante el programa informático SIMNRA, que se utiliza para extraer la información del espectro. Los elementos mayoritarios son cobre y oro. El mercurio, presente en pequeñas concentraciones, se detecta mediante PIXE (Particle Induced X-ray Emisión). Su detección mediante RBS es difícil por su masa atómica muy próxima de la del oro (200,6 frente a 197), y su contribución al espectro aparece enmascarada en la señal del oro. La simulación del espectro RBS se ha realizado considerando solamente, como se acaba de decir, los elementos mayoritarios, Cu y Au. El espectro simulado, en azul, se puede descomponer en las contribuciones del Cu, línea roja y del Au, línea amarilla. El ajuste, coincidencia de puntos negros y suma de líneas roja y amarilla, es

bastante bueno. En la figura 6b se muestra la concentración deducida del espectro de la figura 2.

El perfil de concentración se expresa en tanto por ciento en átomos de los componentes en función de la profundidad, indicada esta última en unidades de  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>, es decir en función de la cantidad de átomos de la muestra atravesados por el proyectil. Podemos pasar de estas unidades a las de distancia (nm o  $\mu$ m) sabiendo la densidad del material. Si queremos expresar la concentración en % en peso, hay que normalizar por los pesos atómicos respectivos del Cu (63.54) y Au (196.967). Así la máxima concentración de Au en átomos en el diagrama, 44.5 %, se convierte en 71.3 % en peso.

Vemos que el dorado no tiene una concentración uniforme, y que el Cu ya está presente en la misma superficie. Gradualmente según avanzamos en profundidad la concentración de oro disminuye, y la de cobre aumenta hasta que llegamos al sustrato, 100% Cu. La primera capa, de  $500 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup> de espesor, contiene carbono, detectado en el espectro RBS, debido a grasa y suciedad de la superficie. El espesor del dorado, obtenido por RBS es de  $22500 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>, de los cuales  $4385,5 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup> son de Au y  $17814,5 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup> son de Cu. Tomando las densidades del Au ( $5.90 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup>) y del Cu,  $8.45 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup> y promediando con respecto a su abundancia relativa, obtenemos una capa media de dorado de 2.85  $\mu$ m.

En el punto B obtenemos algo similar al punto A, pero siendo el dorado un poco más rico en oro en el punto de mayor concentración de este elemento, y la capa algo más gruesa, como lo refleja el diagrama de perfil en profundidad de la figura 4.

Haciendo los mismos cálculos que antes, obtenemos para la máxima concentración atómica de Au (64 átomos %) una concentración en peso de 84.64 %, y un espesor promedio del dorado de 3.65  $\mu$ m.

El punto E de la muestra (vid. Fig.1) está en una zona con corrosión. En el espectro RBS de esa zona, muestra que el Au prácticamente ha desaparecido (Fig.7).

## CONCLUSIONES FINALES

En primer lugar, la utilidad de la técnica de Haces de Iones como técnica NDT es ineludible en el campo de la conservación y restauración del Patrimonio, por lo cual cabe calificarla de un recurso analítico excelente para estudiar objetos arqueológicos valiosos, sea cual fuere las dimensiones de éstos (PIXE), en comparación con los límites que impone la SEM-EDX. Asimismo estas técnicas PIXE y RBS son apreciables por la calidad de su resolución en cuanto a fiabilidad, por la averiguación de datos como la determinación del espesor de la capa de dorado que no se pueden conocer fácilmente con otra técnica analítica salvo que se disponga de sección pulida. Ello se ha puesto de manifiesto en otros trabajos bien recientes sobre las piezas visigodas de plata dorada del Tesoro de Torredonjimeno (Alicia Perea *et al.*:2005), efectuadas con este mismo equipo de CEMAM.

En segundo lugar, los datos analíticos obtenidos por Haces de Iones nos permiten avanzar en un mejor conocimiento de los materiales compositivos y de la tecnología con la que se manufacturaron en los talleres de Qalat Rabah. La asociación en León<sup>1</sup> y Aplique, y en menor medida en León<sup>3</sup>, de los componentes de la capa de dorado son bien claros: Au, Hg y Ag, con lo que parece confirmarse que se utilizó un oro ligeramente aleado con plata para realizar la amalgama. En cuanto a la técnica de dorado de las piezas investigadas, no creemos que se trate de un *dorado con lámina* utilizando el mercurio como adhesivo, pues la topografía irregular de los objetos lo haría muy complicado. Más bien creemos, haciéndonos eco del texto de al-Hamdani, que se tratara del *dorado al fuego*, por lo demás tan popular en este período islámico. Apuntamos, además, una serie de razones que apoyan esta consideración. El dorado está embutido en las decoraciones impresas, grabadas o troqueladas sobre la pieza de cobre antes de dorarla. En el León<sup>1</sup> esto es muy evidente y resultaría casi imposible que si fuese una lámina de pan de oro se lograra adherir a las paredes verticales del troquelado. En cambio si la amalgama líquida se aplica con pincel la adhesión sería fácil en todas las zonas de topografía compleja. Además se dora por una sola cara dejando la cara posterior reservada para calentar la pieza. Posiblemente un calentamiento a una Temperatura baja, por lo que la sublimación del mercurio es muy incompleta; de ahí el registro de porcentajes altos, aunque no sean regulares en todos los puntos ni en todas las piezas. Esta baja Temperatura sería la responsable de la ausencia de porosidades significativas en la lámina de oro de los objetos estudiados en el trabajo. No obstante nuevas investigaciones en otras piezas podrían aportarnos datos a favor de la técnica del *dorado con lámina*, una hipótesis que no hemos dejado de considerar.

En última instancia, estas técnicas de Haces de Iones, en especial RBS, ofrece registros de gran utilidad de cara a la intervención restauradora de los objetos dorados. El conocimiento detallado del espesor de la capa de dorado que proporciona la técnica RBS es un dato de gran relevancia a la hora de enfrentarse a la restauración del objeto, pues de las dimensiones y compacidad de ésta depende la utilización del Láser en la limpieza de las capas de corrosión cubrientes que afecta a todas las piezas de cobre dorado extraídas en las excavaciones arqueológicas de Qalat Rabah. Lo mismo puede decirse de la caracterización de las capas de corrosión superficial o subyacente; ello permite decidir sobre la conservación y estabilización de estos elementos integrantes de la pátina, lo que resulta siempre crucial en la restauración de los metales arqueológicos.

## Notas

(1) El desarrollo de todas estas investigaciones se están llevando a cabo con los proyectos *Conservación, Restauración y Tecnología de los metales dorados medievales* ((HUM2004/02058-Hist.) Ministerio de Educación y Cultura, DGICYT, y *Patrimonio Arqueológico y Conservación: Aplicación de innovaciones tecnológicas a la restauración de los metales antiguos*. (06/HSE/0233/2004) Consejería de Educación. Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid.

(2) El láser con el que se han realizado las pruebas experimentales es el modelo de EOS-1000 de la empresa **EL.EN** (Italia) y **Láser Tech Ibérica** (España).

## BIBLIOGRAFÍA

BARRIO, J. "Criterios científicos para la Conservación y Restauración del Patrimonio Arqueológico (PARq)", En *Actas de Jornadas sobre Patrimonio, CENIM-CSIC, III Semana de la Ciencia*, Madrid, 2002, ed. CD.

ALLAN, J.W., *Persian metal and technology (700-1300 A.D.)* Oxford Oriental Monographs nº 2, Ithica Press, London, 1979.

BARRIO, J. *et al.* "Objects from the ancient site of Qalat Rabah (Calatrava la Vieja): a case study on the characterization and conservation of Islamic gilded bronzes from Spain" in Ashtonm J., Hallam, D. (eds.) *Proc. International Conference on Metals Conservation Metal 2004*; National Museum of Australia, Camberra, 2004, pp.173-184.

BARRIO, J., FERRETTI, M. "Archaeometry and conservation of gilded bronzes from the city of Qalat Rabah (Calatrava La Vieja) Spain", in *Proc. Archaeometallurgy in Europe*, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, 2003, pp. 391-400.

CAMPBELL, J.L. *et al.*, "The Guelph PIXE software package III: Alternative proton database", *Nucl. Instr. and Meth. B* 170(2000), pp. 193-204, and references therein

CLIMENT-FONT, A. *et al.*, "The New IBA Laboratory to be installed at U.A.M." *Proceedings CAARI 2000*. Institute of Edited by American Physics, 2001.

CLIMENT-FONT, A. *et al.*, "First measurements with the Madrid 5 MV tandem accelerator", *Nucl. Instr. Meth. B* 210-220 (2004), pp. 400-404

ENGUITA, O. *et al.*, "The new exetrnal microbeam facility atthe 5 MV Tandetron accelerator laboratory in Madrid", *Nucl. Instr. Meth. B* 219-220 (2004), pp. 384-388.

HAMDANI, AL HASSAN BEN AHMAD AL. *Geographie der arabischen Halbinsel*, nach den Handschriften von Berlin, Constantinopel, London, Paris and Strassburg, Noten und Indices David Heinrich Müller, Amsterdam, Oriental Press, 1968,

IBN- KHALDOUM *al-Muqaddimah* , Edt. Fondo de Cultura Económica., México, 1977

- MAYER, M., *SIMNRA User's Guide*, IPP 9/113, 1997
- ODDY, A. "Gilding of metals in the Old World", in La Niece, S., Craddock, P. (eds.), *Metal Plating & Patination*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 1993, pp171-181.
- ODDY, A. (2000) "A History of gilding with particular reference to statuary", in Drayman-Weiser, T. (Ed.), *Gilded Metals. History, Technology and Conservation*. Archetype Publications, London, 2000.
- PAREDES, N. (1998) *Técnicas de falsificación de monedas en Al-Andalus: Testimonios materiales*. Memoria de Licenciatura, Universidad Autónoma de Madrid, inédito.
- PEREA, A. *et al.* "The Visigoth Torredonjimeno treasure: a PIXE study". *XVII International Conference on Ion Beam Analysis*, Seville, June 26-July 1, 2005 (e.p.).
- PLINIO, *Historia Natural*, XXIII, 64-65, 100.

## **PIES DE FIGURAS**

- Fig.1.- La pieza León1 con los puntos de PIXE y RBS marcados.**
- Fig. 2. -La pieza León3 con los puntos de PIXE marcados.**
- Fig. 3. - La pieza Aplique de cadeneta con los puntos de PIXE marcados.**
- Fig. 4. -León1 y León3: Análisis PIXE conjunto del dorado y del sustrato metálico.**
- Fig. 5. -Aplique de cadeneta: Análisis PIXE del dorado y del sustrato metálico**
- Fig. 6. -León1:a) Perfil de concentración y b) Espectro RBS en el punto A.**
- Fig. 7. -León1: Espectro RBS de la zona corroída en el punto E.**