

APLICACION DE TECNICAS GEOLOGICAS AL ESTUDIO DE MATERIALES ARQUEOLOGICOS: EL EJEMPLO DE LAS CUENTAS DE VARISCITA CATALANAS Y EL COMPLEJO MINERO NEOLITICO DE CAN TINTORER (GAVA, BARCELONA)

A. BLASCO (1), M. EDO (1), J.L. FERNANDEZ TURIEL (2),
D. GIMENO (3), F. PLANA (2) & J. VILLALBA (1)

(1) Pedrell, 162-164, 1º 4ª, Barcelona

(2) Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera", C.S.I.C., Barcelona

(3) Dept. Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica. Univ. de Barcelona

Resumen. La presente contribución pretende mostrar las ventajas que se derivan de la aplicación de métodos geológicos al estudio de materiales arqueológicos, desde el punto de vista de la experiencia de un equipo investigador multidisciplinario que ha aplicado estos métodos en la investigación de las cuentas de variscita catalanas y su relación con el complejo minero neolítico de Can Tintorer (Gavà, Barcelona). Se introducen los métodos geológicos más idóneos para tales estudios (difracción de rayos X, análisis geoquímicos, petrografía macroscópica y microscópica, microscopio electrónico de barrido con microanalizador y microsonda electrónica) y se describen las ventajas y limitaciones que presenta su aplicación a materiales arqueológicos.

Palabras clave: Arqueología, Geología, Calaita, Variscita, Neolítico, Can Tintorer.

Abstract: The present work shows the advantages of the application of geological methods to the study of archaeological materials, taking as basis the experience of a multidisciplinary group of research, who have applied these methods in the study of the Catalanian variscite beads and their relationship with the Neolithic mining complex of Can Tintorer (Gavà, Barcelona). The most convenient geological methods for this purpose are introduced (X-ray diffraction, geochemical analyses, macroscopic and microscopic petrography, scanning electron microscope with microanalyzer and microprobe) and the advantages and limitations of their application to archaeological materials are described.

Key words: Archaeology, Geology, Calaita, Variscite, Neolithic, Can Tintorer.

1. Introducción

En los yacimientos arqueológicos de Europa Occidental han sido hallados con una relativa frecuencia abalorios y cuentas de collares verdes elaborados a partir de rocas y minerales de dicho color: estos materiales son usualmente citados en la literatura arqueológica como "calaíta".

Los intentos de caracterizar mineralógicamente estas cuentas y objetos arqueológicos son relativamente recientes y escasos, en gran medida por el hecho de que los métodos analíticos normalmente empleados requieren la destrucción de parte de la muestra. En general, los trabajos publicados únicamente ofrecen la caracterización mineralógica de la muestra, sin más consideraciones sobre su textura, microestructura, contenido en elementos traza u otras propiedades que permitan relacionar las muestras arqueológicas con los yacimientos geológicos de procedencia del mineral.

En el caso concreto de Cataluña se conoce un elevado número de hallazgos arqueológicos con "calaíta" (predominantemente constituidos por el mineral fosfático variscita) y fue hallado un centro minero neolítico de proporciones notables en el barrio de Can Tintorer, Gavà, unos 20 Km al sureste de Barcelona (véase Villalba *et al*, 1989). Este centro minero pudiera ser el foco de procedencia de la mayor parte de los objetos arqueológicos encontrados, si atendemos a su composición mineral y química, a las vías naturales de comunicación y a la distribución geográfica de los yacimientos arqueológicos con objetos de variscita, con un incremento de la cantidad de hallazgos de cuentas de variscita en las proximidades del mencionado complejo.

Dadas estas premisas, nuestro equipo ha procedido en los últimos años a un estudio interdisciplinar con dos objetivos principales: el reconocimiento y estudio del complejo minero, al menos en el estado actual de exposición, y por otra parte la caracterización detallada de las mineralizaciones de fosfatos halladas en la mina, así como de los objetos arqueológicos conocidos. Los objetivos de tal estudio son establecer con claridad el tipo de mineral explotado en la mina neolítica, conocer en la medida de lo posible las pautas de explotación seguidas y hacer una valoración de la producción del complejo minero de Can Tintorer durante el Neolítico.

Los trabajos realizados han hecho necesario desarrollar una metodología analítica para caracterizar los materiales arqueológicos. Dada la naturaleza de estos materiales las técnicas aplicadas son fundamentalmente las que se utilizan de forma habitual en estudios geológicos, pero que sin embargo no suelen ser bien conocidas en el campo de la arqueología. En este sentido y dada la temática de la Reunión Nacional de Geoarqueología, el presente trabajo pretende resaltar los aspectos relacionados con los métodos geológicos aplicados. Otros aspectos del estudio han comenzado a ser publicados en revistas especializadas (Villalba *et al*, 1989; Fernández Turiel *et al*, 1990).

2. Técnicas analíticas utilizadas en el estudio

Las Ciencias Geológicas disponen de un sólido cuerpo de doctrina que permite la correcta identificación y caracterización de un determinado tipo de roca. Ello es posible gracias principalmente a los conocimientos adquiridos en los campos de la petrología, la mineralogía y la geoquímica.

Los objetos arqueológicos de tipo "calaíta" son productos elaborados con rocas formadas por uno (rocas monominerálicas) o varios minerales (rocas poliminerálicas). Es lógico por lo tanto que estos objetos sean estudiados desde un punto de vista geológico para su correcta identificación, siendo además manifiesta la necesidad de su comparación con rocas semejantes procedentes de yacimientos geológicos, para conocer el contexto regional del que proceden. Así, el estudio comparado de objetos arqueológicos y rocas naturales de análoga composición permite extraer conclusiones respecto a los posibles focos de procedencia del material elaborado, en especial en el caso de minerales relativamente escasos en la naturaleza como los fosfatos (variscita, strengita, crandallita, turquesa, etc.) que constituyen las cuentas de collar estudiadas.

Planteado así el problema, su resolución pasa por la elección de las técnicas analíticas más adecuadas al estudio del tipo de roca en estudio, que en nuestro caso han sido:

Difracción de rayos X.

Análisis geoquímicos.
Análisis petrográfico macroscópico.
Análisis petrográfico microscópico.
Microscopía electrónica con microanalizador.
Microsonda electrónica.

Difracción de rayos X

Se trata de la fase previa del estudio, en la que se procede a la identificación del mineral o minerales que constituyen los materiales arqueológicos.

La difracción de rayos X es el método más adecuado para identificar sustancias cristalinas y se basa en el hecho de que en una sustancia cristalina los átomos no se disponen arbitrariamente, sino que están ordenados según una red cristalina específica para cada mineral. Por lo tanto, si podemos reconocer de algún modo la red cristalina de un mineral dado, se podría proceder a su identificación.

Al hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre una sustancia cristalina ésta provoca la difracción de los rayos X, con un ángulo que es directamente dependiente de la estructura cristalina de la sustancia (ley de Bragg).

El instrumental científico empleado en las determinaciones de las estructuras cristalinas consta por lo tanto de tres unidades principales: 1) un foco emisor de la radiación, 2) un portamuestras que recibe la radiación y 3) un detector angular de la radiación difractada.

La señal detectada es recogida y procesada mediante un ordenador. El resultado es un espectro continuo sobre el que destacan diferentes picos de alturas variables. Cada uno de los picos es la respuesta a la difracción de los rayos X de un plano de la red cristalina del mineral que constituye la muestra.

Durante decenios se ha procedido a analizar mediante este método muestras puras de minerales y productos cristalinos obtenidos en laboratorio. El resultado es la existencia de un importante banco de datos con la respuesta característica a la difracción de rayos X de las sustancias cristalinas conocidas, tanto naturales como sintéticas.

Cuando se obtiene un espectro de una muestra problema, se procede a su comparación con el citado banco de datos, hasta conseguir localizar la fase mineral con un espectro de difracción idéntico al del problema. Este proceso es simple para el caso de una sola fase mineral, complicándose a medida que hay más de una fase mineral implicada. En este caso el espectro que se obtiene al realizar la difracción es el resultado de la superposición de los espectros de los dos (o más) minerales que aparecen mezclados en la muestra. A título de ejemplo, muchas de las muestras de variscita estudiadas contienen también cuarzo y algunos de los picos principales (de mayor intensidad) de ambos minerales están tan próximos en el espectro que es difícil distinguirlos.

El correcto funcionamiento de este método de análisis implica el trabajar sobre una muestra microcristalina que presente cristales orientados en todas las direcciones del espacio. De este modo el espectro de respuesta es completo, y la identificación del mineral es más sencilla.

En los trabajos geológicos normalmente se procede a la pulverización de la muestra con molinos especialmente diseñados al efecto, de modo que incluso muestras monocristalinas quedan homogeneizadas, por lo que se refiere a la obtención aleatoria de fragmentos cristalinos orientados en todas las direcciones del espacio. Una vez pulverizada, la muestra se monta sobre un portamuestras de tal manera que se obtiene una superficie de incidencia de los rayos X plana, que es la idónea para el trabajo del instrumento empleado.

En el caso de materiales arqueológicos como los estudiados resulta altamente problemático disponer de muestras susceptibles de ser pulverizadas y, aún así, es recomendable obtener pequeñas cantidades de muestra sin destrucción total de ésta (mediante el empleo de limas de acero, taladros de dentista, etc.; es totalmente desaconsejable el empleo de limas de cartón del tipo de las empleadas para uñas, ya que lo único que hacen es contaminar la muestra con alúmina que interfiere posteriormente en el análisis).

En consecuencia, se han estudiado las características de la muestra e intentado adaptarlas a un proceso de análisis no destructivo. Muchos de los objetos de variscita disponibles son cuentas discoidales, con una

perforación central para su engarce en forma de collar. Las caras planas del disco han sido elaboradas hasta un pulido aceptable como superficie de análisis, siempre que no consideremos en el análisis el sector perforado. Esto se puede conseguir modificando caso a caso las condiciones de rutina del instrumento (difractómetro) empleado en el análisis.

De este modo se puede proceder al análisis de la muestra, por lo menos desde el punto de vista instrumental. Sin embargo, un análisis realizado de tal manera sobre un monocristal proporcionaría resultados muy pobres. Por fortuna, en nuestro caso las mineralizaciones de fosfatos en estudio se caracterizan por presentar un carácter microcristalino, de modo que no son monocristales sino que están constituidas por un elevadísimo número de cristales que se disponen por lo general orientados en un elevado número de direcciones del espacio, si bien en algunos casos esta última característica no se cumple, pues el proceso genético de estas mineralizaciones puede impedir que esta condición se lleve a cabo, en particular el crecimiento orientado de los cristales (cristalizaciones en fracturas, desarrollo de orientaciones en los nódulos diagenéticos) y la reorientación de los cristales ya existentes durante el desarrollo de procesos de deformación (génesis de esquistosidad, etc.) (Fernández Turiel *et al*, 1990).

Ante estas perspectivas, se ha procedido a un estudio comparado de los espectros obtenidos a partir de objetos pulidos y del mismo material pulverizado. En todos los casos se produce una notable pérdida de resolución en el espectro obtenido a partir de superficies pulidas, que nunca alcanza la calidad de los procedentes de muestras homogeneizadas mediante molidura o pulverización de la muestra. Sin embargo, en líneas generales se puede identificar el mineral predominante en el objeto, confirmando que se trate de un fosfato de tipo variscita (Figura 1), e incluso en algunos casos se distinguen los dos o tres minerales mayoritarios.

En síntesis, el método de difracción de rayos X es el más idóneo para la identificación y determinación cuantitativa de minerales en una muestra problema. Con los condicionantes de que: a) cuanto mayor sea el número de minerales más difícil es la interpretación del espectro obtenido, y b) si un mineral es muy minoritario en la muestra (aproximadamente < 1 % en peso) es difícil que su presencia quede reflejada en el difractograma.

La aplicación de la difracción de rayos X al estudio de los materiales arqueológicos que nos ocupan ha permitido identificar dentro del cajón de sastre del término "calaíta" diferentes fases minerales, tales como variscita, turquesa, moscovita, talco, antigorita y clorita. De todas formas, la variscita es la fase mineral predominante.

Análisis químicos

La elección de las técnicas analíticas geoquímicas depende de los requerimientos instrumentales en cuanto a los elementos que deben ser determinados y a la cantidad de muestra disponible. Por lo que se refiere a los elementos que deben escogerse:

a) los elementos mayores permiten comparar el grado de pureza del mineral problema frente a la composición del mineral teórico, una vez que hemos identificado éste previamente mediante la difracción de rayos X (en el caso de mezclas o muestras poco puras, puede dar una idea del porcentaje de cada mineral en la muestra); y

b) las concentraciones de elementos traza (elementos traza son aquellos que se presentan en concentraciones inferiores a 1000 ppm o mg/Kg) pueden mostrar diferencias significativas entre minerales idénticos de diversas localidades. Por lo tanto, la información obtenida puede ser de utilidad en la localización de la procedencia de un determinado objeto arqueológico. Como es lógico, en este caso la interpretación de los resultados obtenidos es sensiblemente diferente si se trata de una mezcla de minerales, o bien si se analiza sólo uno.

La cantidad del mineral que interesa analizar, que normalmente será función de su facilidad o dificultad de separación de la roca en que se encuentre, decidirá así mismo el método analítico a utilizar. Si hay suficiente cantidad de muestra, más de cinco gramos, la espectrometría de fluorescencia de rayos X será un método idóneo. Para cantidades inferiores, hasta 0.1 gramos, la espectrometría de emisión con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-ES) será la técnica más adecuada. En el caso de que la estructura de

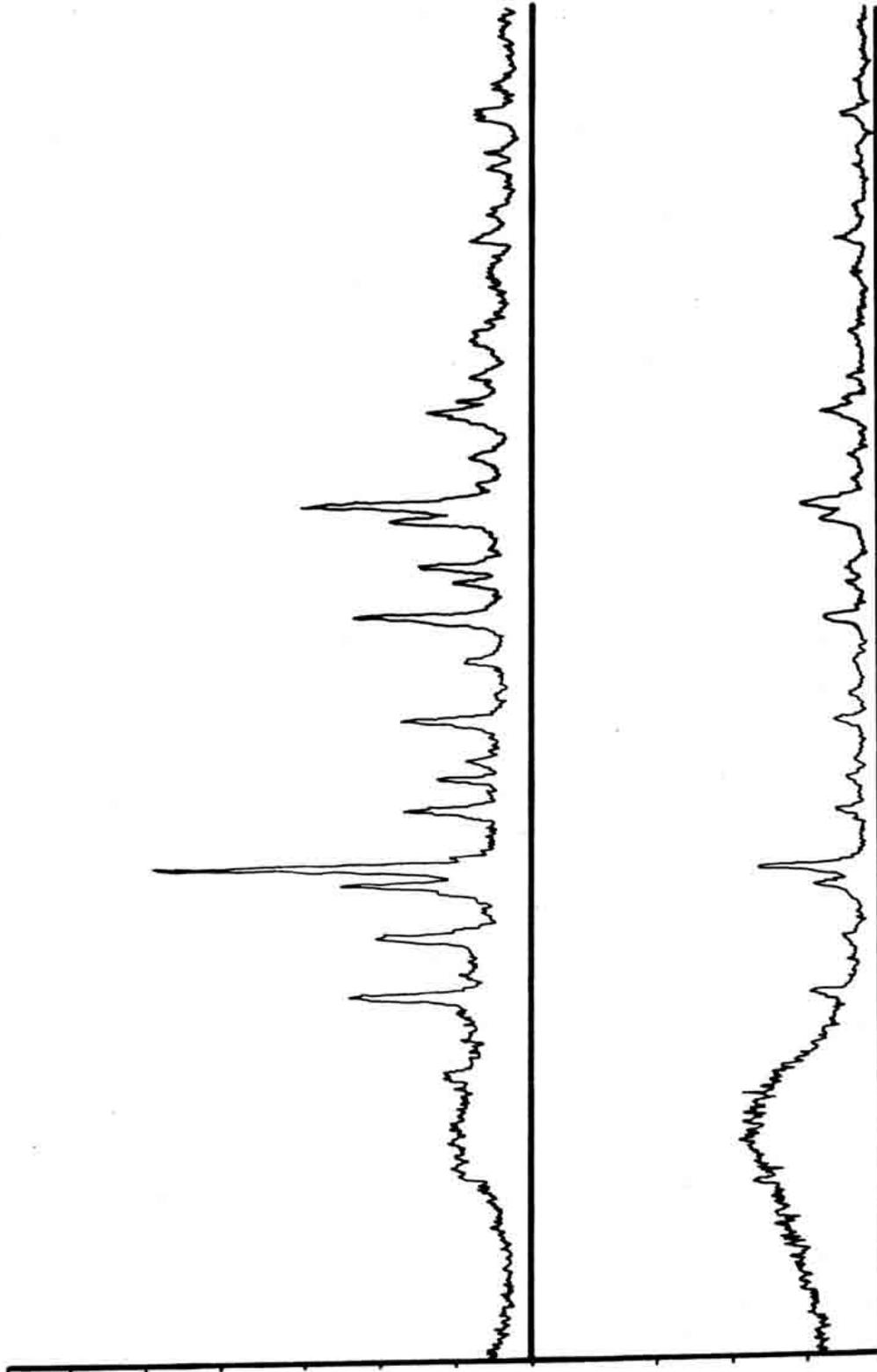


Fig. 1. Difractogramas correspondientes a una misma muestra arqueológica (cuenta de collar) constituida sólo por variscita. El difractograma inferior corresponde al análisis realizado directamente sobre una cara pulida de la cuenta, mientras que el difractograma superior ha sido realizado sobre la misma muestra una vez molturada y preparada (véase el texto). Las escalas horizontal y vertical son idénticas en ambos casos. Nótese que aún en las peores condiciones analíticas, el espectro obtenido permite determinar la composición mineralógica de la muestra.

la roca sea muy compleja y no permita obtener la cantidad de 0.1 g, por ejemplo pequeños cristales de diferentes minerales interpenetrados, sólo se podrán analizar elementos mayores y el único método que se puede utilizar es la microsonda electrónica (ver más adelante).

En el caso del ejemplo al que se hace referencia en el presente trabajo, se han determinado analíticamente los componentes mayoritarios de la variscita, expresados en forma de óxidos (P_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , CaO , K_2O , SiO_2 , MgO y Na_2O), y diferentes elementos traza característicos de yacimientos geológicos de fosfatos (Pb, Cr, As, W, Ni y V). La precisión y exactitud de los análisis han sido contrastadas empleando muestras duplicadas y patrones internacionales. Hemos empleado las siguientes técnicas analíticas:

- espectrometría de fluorescencia de rayos X, cuando se ha dispuesto de una cantidad de muestra superior a 5 gramos, y
- espectrometría de emisión con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-ES), siendo en este caso suficiente con 0.1 g para el análisis.

Los resultados analíticos obtenidos son semejantes entre las cuentas de collar y la materia prima hallada en el complejo minero de Can Tintorer. Esta semejanza sugiere, en principio, que las cuentas de collar de variscita catalanas pudieron ser elaboradas con variscita procedente del yacimiento de Can Tintorer.

Análisis petrográfico macroscópico

En los estudios arqueológicos disponibles en la bibliografía se describe con gran detalle la morfología y características macroscópicas de los objetos estudiados, pero por el contrario se omite su caracterización macroscópica en términos geológicos. Esta caracterización es muy importante, no tanto por las características de los fosfatos estudiados (color, textura, etc.), como por la frecuente presencia de pequeñas inclusiones de la roca de caja en las cuentas estudiadas. Estas inclusiones ofrecen abundante información sobre el posible yacimiento de origen de los fosfatos, y permite realizar una primera selección de las cuentas a estudiar con más detalle con otras técnicas analíticas (difracción de rayos X, análisis químico, análisis petrográfico microscópico, etc).

Análisis petrográfico microscópico

Este método consiste en el estudio de las rocas mediante el microscopio petrográfico, es decir bajo luz polarizada, tanto en luz paralela como con los nicóles cruzados.

Para llevar a cabo el estudio es preciso preparar previamente las muestras. El objetivo final es el conseguir una lámina de roca de superficie finamente pulida, de espesor de unas pocas micras, incorporada a un portaobjetos de vidrio mediante un adhesivo isotrópico ópticamente.

En el caso de muestras especialmente porosas o excesivamente pequeñas, como muchas de las estudiadas en el trabajo, es necesario, antes de realizar la lámina delgada de la roca, incluir la muestra en una resina de poliéster a la que se le añade un catalizador para su rápido endurecimiento. La operación de inclusión en resina tiene por objeto dar consistencia a la muestra, y debe realizarse en una bomba de vacío para garantizar la penetración de la resina en los poros de la roca.

Este estudio permite conocer la estructura de la roca a escala microscópica, distinguir en la medida de lo posible la mineralogía de los granos cristalinos que la forman, detectar materia amorfa o criptocristalina, y tener una idea precisa de la fábrica o textura de la roca, es decir, de la mutua disposición en el espacio de los componentes del cuerpo de roca, y de la naturaleza de las superficies de contacto entre los citados componentes.

En el caso del estudio de materiales arqueológicos es de gran utilidad no solo en el caso de materiales lapídeos, sino también en otros materiales elaborados como podría ser el caso de las cerámicas, en el que permite conocer el tipo de material empleado y a partir de las características de los clastos incluidos en la pasta de cocción es factible inferir el sector de procedencia de éstos. Otro caso de evidente interés de esta

técnica es el del estudio del deterioro del patrimonio arquitectónico y monumental por procesos biológicos, contaminación ambiental, etc.

Microscopía electrónica de barrido con microanalizador

La microscopía electrónica de barrido con microanalizador es un medio analítico extensamente empleado y bien conocido por la comunidad científica. Su principal función del microscopio electrónico es el estudio de microtexturas de materiales cuyas dimensiones estén por debajo del nivel de resolución de los microscopios ópticos. En este sentido es útil incluso en el caso de materiales macrocristalinos, ya que permite la distinción de detalles (bordes de granos, microfracturas, ornamentación en materiales orgánicos, etc.) que escapan al observador en el microscopio petrográfico. Esta técnica es singularmente interesante en el estudio de porosidades y materia micro- y criptocristalina; características que en mayor o menor medida aparecen en la mayor parte de los fosfatos estudiados.

Este instrumento de análisis permite tanto el estudio de muestras pulidas como el de muestras rugosas; de hecho, en líneas generales es más recomendable a los efectos de nuestro estudio el empleo de muestras rugosas, tal cual como se pueden obtener fragmentándolas de un cuerpo rocoso mayor, ya que las microestructuras suelen aparecer más nítidamente expuestas en una fractura irregular.

Las muestras deben ser sometidas a desecación en una estufa; las muestras hidrófilas pueden crear problemas analíticos, e incluso la humedad condensada en la roca puede imposibilitar totalmente el estudio de una muestra. Por el contrario, las muestras que contienen en su estructura moléculas de agua como la variscita no suelen presentar problemas especiales en su tratamiento. De hecho, el haz de electrones que incide sobre la muestra es menos energético que en el caso de otros métodos analíticos comparables y sólo se ha observado en algunos raros casos de microanálisis puntual (véase más adelante) la existencia de creación de un cráter (a lo sumo de unas pocas micras de diámetro) en la superficie de la mineralización de variscita, por vaporización de la citada agua. Esta creación de cráteres por vaporización de la muestra es por ejemplo característica de otros métodos como la microsonda electrónica (véase más adelante).

A continuación de su desecación, las muestras son montadas sobre una placa de latón mediante una solución de plata. Este hecho, unido a un metalizado superficial de la muestra garantiza la buena conductividad eléctrica entre el soporte y la muestra. El metalizado se puede realizar tanto con carbono (grafito) como con oro. El metalizado de oro garantiza una mejor imagen, pero en ocasiones es más interesante el proceder a la metalización de carbono para evitar interferencias en el microanálisis. Una vez metalizadas, las muestras se almacenan en una cámara de desecación para preservarlas de la humedad y el polvo atmosférico. Es aconsejable dejar reposar unas horas las muestras entre su instalación y la metalización, y entre ésta y su utilización en el microscopio, para garantizar que éstas estén totalmente secas y no creen problemas.

El metalizado, y la solución de plata del montaje pueden ser eliminadas a posteriori, tanto por métodos físicos (cubeta de ultrasonidos, abrasivo de alúmina de granulometría fina) como mediante disolución con reactivos químicos. De todos modos es preciso tener en cuenta al metalizar la muestra que sólo en los casos de muestras poco rugosas se puede garantizar la total eliminación de la capa de metal. De todas maneras, el metalizado se limita a una finísima capa tapizando la superficie de la muestra, de modo que ésta se preserve incluso en sus más delicados detalles, como puedan ser las trazas de elaboración de las cuentas.

Las dimensiones de la muestra a analizar pueden oscilar entre unos pocos milímetros y unos pocos centímetros. Las reducidas dimensiones de la cámara de vacío en la que se introducen las muestras impide introducir grandes objetos en el instrumento.

Una vez introducida la muestra en el microscopio electrónico y puesto éste en condiciones de trabajo se obtiene una imagen en blanco y negro en un monitor de vídeo. Existe un sistema fotográfico conectado, que permite en todo momento obtener fotografías de la imagen; y asimismo un sistema de desplazamiento y enfoque de la muestra a voluntad. Las condiciones normales de trabajo del instrumento

permiten un trabajo con buenas condiciones de nitidez y profundidad de campo hasta 20-30.000 aumentos, en el tipo de muestras estudiadas, lo cual excede con mucho nuestras necesidades de definición.

El detalle con el que se trabaja requiere un estudio pormenorizado previo de las muestras con el microscopio petrográfico, y lo que se obtiene es un conjunto de imágenes comparables de muestra a muestra, por lo que se refiere a las texturas, así como una eventual identificación de los minerales presentes en el caso más favorable, gracias al reconocimiento de sus hábitos cristalinos más típicos.

Además, este instrumento está dotado también de un microanalizador (sistema Link). Este microanalizador dispone de un detector conectado a un ordenador que ofrece un espectro característico de la parte de muestra sometida a observación. Como el haz de electrones puede ser extraordinariamente concentrado (grandes aumentos) igualmente los sectores de muestra analizados pueden ser también extraordinariamente pequeños; esta es una gran ventaja de este método respecto a la microsonda electrónica en condiciones de trabajo de rutina (ésta normalmente analiza un sector de 2 ó 3 micras cuadradas).

El espectro que se obtiene muestra una serie de picos, correspondiendo cada pico a la respuesta de un nivel electrónico determinado de un elemento químico al bombardeo de electrones al que se somete la muestra. Esto quiere decir que en un espectro podremos reconocer diferentes elementos químicos que constituyen un mineral, en lugar de estructura cristalinas (minerales) como en el caso de la difracción.

La interpretación de los espectros puede realizarse directamente por comparación a partir de los registros contenidos en el software del sistema Link; los resultados obtenidos son excelentes, y se pueden obtener resultados semicuantitativos. El sistema prevé además la posibilidad de utilizar patrones y obtener resultados cuantitativos como con la microsonda electrónica, incluso trabajando sobre superficies rugosas de mineral. Sin embargo, esta posibilidad pensada básicamente para silicatos es de problemática aplicación en muestras como las estudiadas, con abundante contenido en agua.

Otro factor a tener en cuenta, que enlaza con el anterior es que los elementos de menor peso atómico que el oxígeno no son detectados. Esto, además de representar problemas de cara a la interpretación de muestras poco conocidas condiciona la elección del tipo de metalizado a escoger. El carbono da peor calidad de imagen, pero en contrapartida no es detectado; el Au da mejor calidad de análisis pero su pico principal en el espectro puede interferir parcialmente con los de otros elementos interesantes como el azufre y el fósforo.

Se trata por lo tanto de una técnica complementaria de la difracción de rayos X en el estudio realizado, necesaria a efectos de caracterización en un número reducido de muestras.

En la Figura 2, puede observarse el tipo de espectro analítico que produce una muestra de variscita pura y una muestra de variscita con pequeñas inclusiones de cuarzo. Estas muestras proceden del complejo minero de Can Tintorer.

Microsonda electrónica

Se trata de un método microanalítico cuantitativo complementario del anterior. Trabaja con muestras tratadas análogamente a las del estudio petrográfico, pero que son trabajadas hasta conseguir un pulido perfecto, especular, y que no son cubiertas con cubreobjetos de vidrio. Pueden aplicarse a este método por lo tanto las consideraciones hechas previamente respecto a la destrucción relativa de las muestras.

Al igual que en el caso del microscopio electrónico las muestras sufren un proceso de metalización previo a su introducción en el instrumento, pero es más fácil su eliminación debido a la perfección del pulido de la superficie.

Tal como se comentó anteriormente los fosfatos hidratados objeto de nuestro estudio sufren una vaporización como consecuencia de la incidencia de los electrones sobre la muestra; de todos modos esta vaporización sólo tiene como consecuencia la génesis de un pequeño cráter en el sector analizado, insignificante en términos de destrucción de la muestra. El agua tampoco puede ser medida mediante este sistema, y debe calcularse por diferencia respecto al 100 % de la muestra. Con todo, los resultados obtenidos mediante este instrumental son excelentes y muestran una correlación directa con la presencia variable de otros óxidos en el mineral (Marini *et al* , 1989).

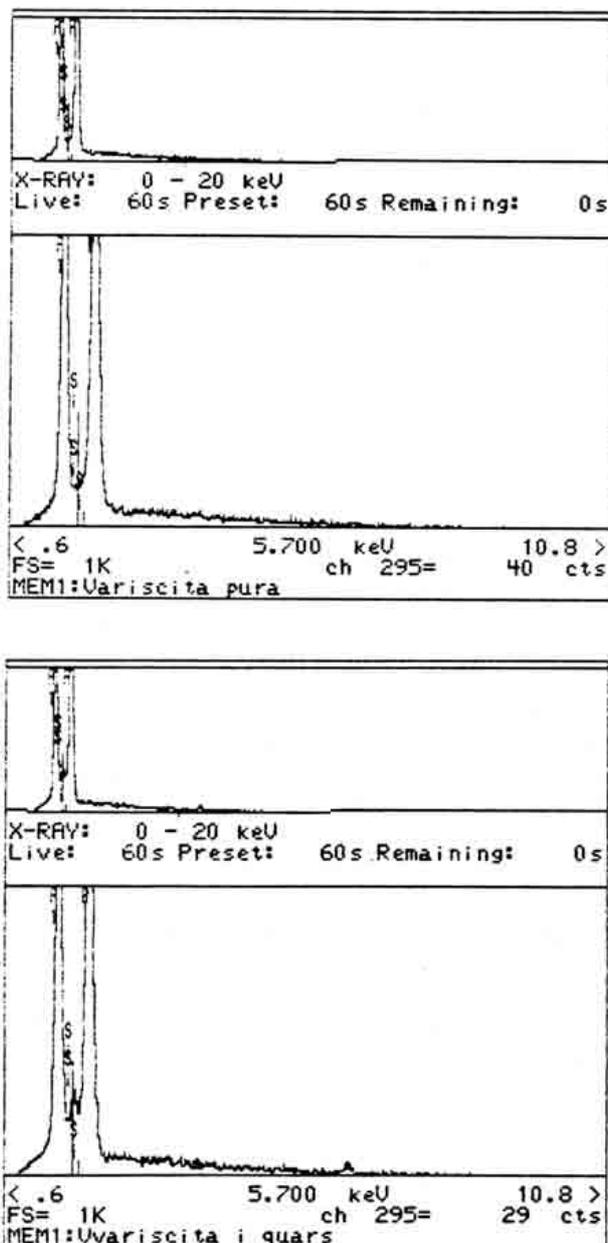


Fig.2. Ejemplos de los espectros analíticos que se obtienen con el microanalizador del microscopio electrónico de barrido a partir de una muestra de variscita (gráfica superior) y de variscita con una pequeña cantidad de inclusiones de cuarzo (gráfica inferior). Las muestras fueron metalizadas con carbono.

Este método analítico es particularmente interesante ya que permite corroborar cuantitativamente las observaciones petrográficas, los datos de difracción y los resultados de microanálisis cualitativo-semicuantitativo obtenidos mediante la microscopía electrónica. El principal problema con el tipo de muestras considerado es que en las condiciones de trabajo usuales la superficie analizada suele exceder las dimensiones de los cristales de fosfato presentes en las muestras, con lo que normalmente no analizamos un cristal individual sino una asociación de varios. En suma, se trata de un método complementario de los demás, a utilizar únicamente en un reducido número de muestras muy seleccionadas.

3. Conclusiones: secuencia metodológica óptima

Los trabajos realizados sobre las cuentas de variscita, así como sobre la materia prima procedente del complejo minero de Can Tintorer han permitido obtener una secuencia metodológica de técnicas geológicas que aporta una información inestimable desde el punto de vista arqueológico. Esta secuencia metodológica tiene en cuenta sobre todo si se puede molturar (y por lo tanto destruir) la muestra a analizar, o por el contrario si se ha de preservar. La secuencia analítica para cada caso sería:

a) *Caso 1*. Si la muestra se puede destruir, después del reconocimiento macroscópico, se procederá a la trituración de la muestra (preservando algunos fragmentos). A continuación se pulverizará la muestra y se realizarán los análisis de difracción de rayos X y químicos. Los fragmentos preservados se utilizarán para el estudio petrográfico, para el estudio con el microscopio electrónico de barrido y, si procede, el análisis mediante microsonda electrónica. En este caso ideal, la secuencia analítica se ha dispuesto de manera que cada método analítico permita seleccionar las muestras más idóneas para ser estudiadas en el siguiente paso.

b) *Caso 2*. No se puede molturar la muestra. Después del reconocimiento macroscópico de ésta, realizamos la difracción directamente sobre una cara pulida (por ejemplo, si se trata de una cuenta), y opcionalmente estudiamos después la muestra con el microscopio electrónico de barrido. Esto presupone liberar a posteriori la muestra del portaobjetos de latón, y limpiarla eliminando el adherente de plata y la metalización. Si la morfología y el estado de conservación de la muestra lo permiten, obtención de una pequeña cantidad de la muestra mediante una broca de dentista o una lima de acero, para proceder al análisis químico por espectrometría de emisión con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-ES).

El nivel de resultados obtenidos en cada caso es variable, siendo obvio que el margen de información mayor se obtiene en el primer caso, mientras que el segundo sólo proporciona una pequeña contribución (aunque precisa y definitiva) a la catalogación de las muestras arqueológicas, superando el cajón de sastre que hoy en día es la denominación de "calaíta", independientemente de la secuencia analítica desarrollada.

Agradecimientos

La investigación desarrollada ha sido financiada parcialmente por Fundació Caixa de Barcelona, dentro de un programa de promoción de investigación interdisciplinar del patrimonio histórico-arqueológico catalán (1989). Además ha disfrutado de ayuda institucional por parte del C.S.I.C. y la Universidad de Barcelona, y de la colaboración de diferentes museos catalanes. Nuestro agradecimiento a todas estas instituciones, y en especial a todas las personas que en ellas han facilitado nuestro trabajo.

Referencias bibliográficas

- Fernández Turiel, J.L., Gimeno D., Plana, F., Blasco A., Edo, M. & Villalba, J. (1990): Estudio de las mineralizaciones fosfáticas del complejo minero neolítico de Can Tintorer (Gavà, Barcelona) y comparación con las cuentas procedentes de ajuares arqueológicos. *Bol.Soc.Esp.Mineralogía*, 13-1, pp. 86-87.
- Marini, C., Gimeno, D. & Sistu, G. (1989): Le mineralizzazioni a variscite del Sarrabus. *Boll.Soc.Geol.It.*, 108, 357-367.
- Villalba, J., Blasco, A., Edo, M., Bañolas, L. & Arenas, J. (1989): Minería neolítica: Can Tintorer. Una aportación fundamental. *Revista de Arqueología*. Abril 1989, pp. 13-24. Madrid.