

Carla ÁLVAREZ ROMERO^a y María Teresa DOMÉNECH CARBÓ^a

Análisis químico nanoinvasivo mediante FIB-FESEM-EDX. Aplicación al estudio de monedas ibéricas

RESUMEN: En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el análisis mediante la técnica nanoinvasiva de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizados y microanálisis de rayos X (FIB-FESEM-EDX) de seis monedas de cronología ibera de las cecas de Cástulo, Obulco e Iltirta pertenecientes a la colección del Museu de Prehistòria de València.

PALABRAS CLAVE: numismática, Cástulo, Obulco, Iltirta, aleaciones, composición elemental, FIB-FESEM-EDX.

Nanoinvasive chemical analysis using FIB-FESEM-EDX. Application to the study of Iberian coins

SUMMARY: This work presents the results obtained by means of the nanoinvasive technique of field emission scanning electron microscopy with focused ion beam and X-ray microanalysis (FIB-FESEM-EDX) in the study of six coins of Iberian chronology minted in Cástulo, Obulco and Iltirta of the Museu de Prehistòria de València collection.

KEYWORDS: numismatics, Cástulo, Obulco, Iltirta, alloys, elemental composition, FIB-FESEM-EDX:

^a Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València.
carla.alvarez.romero@gmail.com | tdomenec@crbc.upv.es

INTRODUCCIÓN

La numismática, ciencia que estudia las monedas y todo lo relacionado con ellas, (Alfaro Asins et al., 2009: 133; Beltrán Martínez, 1983: 13; Vico Belmonte y de Francisco Olmos, 2016: 5), no es únicamente objeto de estudio de la arqueología, la historia o las disciplinas sociales o humanísticas, sino también de investigaciones de carácter científico relacionadas, en numerosas ocasiones, con la procedencia del metal y su abastecimiento o la composición metálica de las piezas (Vico Belmonte y de Francisco Olmos, 2016: 14-19).

La composición de las aleaciones empleadas en la acuñación de monedas es un aspecto que ha sido examinado por numerosos académicos y de la que es posible encontrar, aunque no en demasía, artículos y estudios donde se exponen este tipo de análisis. En diferentes publicaciones se realiza un acercamiento al conocimiento de los metales y los porcentajes usados en piezas de diferente cronología y procedencia (Abascal et al., 1996; Montero Ruiz et al., 2004; Parrado Cuesta, 1988; Ripollès y Abascal, 1998).

Pero estos estudios analíticos son también tema de debate debido, en parte, a la alteración causada en la moneda al utilizar dichas técnicas analíticas. Al tratarse de objetos arqueológicos e históricos es necesario que, al llevar a cabo análisis, se dañe la muestra lo menos posible. Sin embargo, en la bibliografía científica sigue siendo posible encontrar estudios en los que se secciona la moneda de forma transversal para poder obtener información tanto del núcleo metálico como de las capas superficiales de las piezas estudiadas (Ager et al., 2016; Inberg et al., 2018). Para evitar o minimizar este problema se ha puesto a punto una nueva metodología analítica alternativa que permite efectuar análisis de superficie en la moneda de manera nanoinvasiva: la microscopía de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizados Ga^+ y microanálisis de rayos X (FIB-FESEM-EDX).

En dicha técnica se combina la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), con la que es posible adquirir imágenes de alta resolución gracias al haz de electrones generado en un cañón que incide sobre la muestra proporcionando información topográfica con el microanálisis de rayos X por dispersión de energías (EDX). De este modo se obtiene información sobre la composición elemental de las muestras de forma cualitativa y cuantitativa, y una columna o cañón de iones focalizados de Ga^+ que al incidir sobre la superficie de la muestra, permite romper los enlaces químicos de la muestra e ionizar los átomos de manera controlada debidamente enfocado en forma de un fino haz permite realizar una sección transversal o trinchera con precisión en la zona seleccionada (figura 1).

El procedimiento analítico consta de diferentes fases:

- Previamente al análisis se determina, bajo lupa binocular, el lugar concreto donde se quiere realizar la trinchera.
- Se realiza el montaje de la moneda en el portamuestras para ser introducida en la cámara de vacío del microscopio electrónico.
- Una vez insertada la muestra se localiza la zona seleccionada donde se va a realizar el análisis.

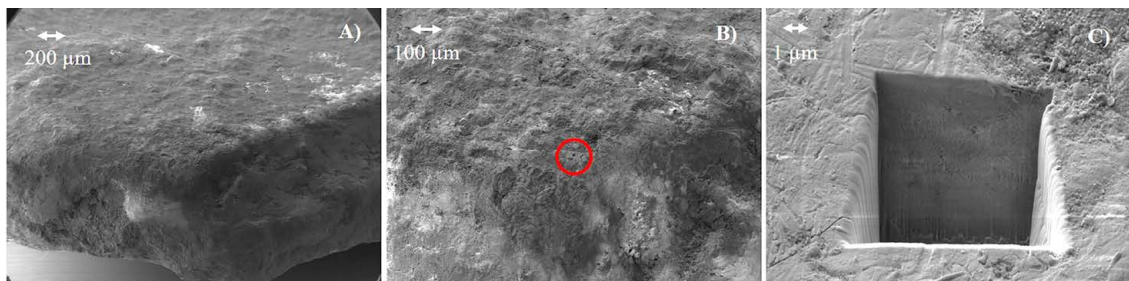


Figura 1. Imágenes tomadas con FESEM de la moneda 29633. A) Zona seleccionada donde posteriormente se realizará la trinchera. B) Trinchera vista de lejos. C) Sección transversal/trinchera realizada mediante FIB.

- Se determina la forma, las medidas y las condiciones operativas para proceder a realizar la trinchera.
- Se obtienen las imágenes de la trinchera con electrones secundarios o retrodispersados mediante FESEM.
- Finalmente, se realiza el microanálisis con rayos X, tanto de zonas puntuales como del LineScan o perfil de profundidad, donde será posible observar la evolución de los elementos a lo largo de la trinchera.

Esta técnica analítica ofrece ventajas en la investigación de colecciones numismáticas frente a otras técnicas convencionalmente usadas como se ha podido corroborar en otros estudios (Doménech Carbó et al., 2017; Álvarez Romero et al., 2017; Doménech Carbó et al., 2019a; Doménech Carbó et al., 2019b), ya que permite el estudio de la moneda hasta una profundidad de 10 μm que, en general, da a conocer la composición y morfología de las capas de corrosión más externas, recubrimientos con otro metal e incluso el núcleo metálico sin necesidad de realizar cortes transversales de la moneda. Otra de las ventajas que presenta esta innovadora técnica es que la zona a analizar posee una alta uniformidad, muy superior a la obtenida con un pulido mecánico incluso con pasta de diamante (Álvarez Romero y Doménech Carbó, 2016 y 2017).

OBJETO DE ESTUDIO

Para el trabajo se han seleccionado seis monedas de cecas ibéricas pertenecientes a la colección del Museu de Prehistòria de València (figura 2). Cuatro de las piezas analizadas pertenecen al grupo de las cecas ibéricas meridionales: dos de ellas proceden de la ceca de Cástulo (Linares, Jaén) y otras dos proceden de la ceca de Obulco (Porcuna, Jaén), mientras que las otras dos monedas restantes estudiadas pertenecen a la ceca de Iltirta (Lérida), la cual se incluye en el grupo de las cecas ibéricas orientales (tabla 1). Todas las piezas numismáticas seleccionadas para los análisis químicos estarían supuestamente acuñadas en diferentes aleaciones de cobre.

Tabla 1. Monedas del Museu de Prehistòria de València analizadas mediante FIB-FESEM-EDX.

Número de catálogo	Ceca	Denominación	Ref. bibliográfica
25654	Cástulo	Semis	<i>ACIP</i> 2109
29633	Cástulo	Semis	<i>CNH</i> 331
25671	Obulco	Semis	<i>ACIP</i> 2261
41502	Obulco	Semis	<i>CNH</i> 353
41868	Iltirta	Cuadrante	<i>CNH</i> 180/32
42127	Iltirta	Semis	<i>CNH</i> 180/37



Figura 2. Fotografías de las monedas analizadas de la colección del Museu de Prehistòria de València. 1) Cástulo, 25654; 2) Cástulo, 29633; 3) Obulco, 25671; 4) Obulco, 41502; 5) Iltirta, 41868; 6) Iltirta, 42127.

METODOLOGÍA ANALÍTICA

Para los análisis llevados a cabo mediante FESEM-FIB-EDX se ha utilizado un equipo Zeiss (Orsay Physics Kleindiek Oxford Instruments) modelo AURIGA Compact, que dispone de una columna FIB que opera a 30kV con corrientes de intensidad de 500 μ A y 20 nA, fino y grueso, respectivamente, para generar haces de iones Ga⁺.

Las imágenes en electrones secundarios se han obtenido mediante un voltaje de 3kV en la fuente de electrones. La composición elemental de las muestras se ha adquirido mediante un sistema EDX Oxford-X Max controlado por un software Aztec, operando a 20 kV y con el detector situado a 6-7 mm de la superficie de la muestra y con el diámetro mínimo del haz, <5nm a 30 kV.

Para su examen las monedas fueron insertadas directamente en la cámara de alto vacío del microscopio sin necesidad de ningún tipo de preparación, ya que al ser piezas metálicas poseen una buena conductividad eléctrica y no se producen efectos de acumulación de carga. El montaje de las monedas en el portamuestras se realiza con cinta de carbono de doble cara, asegurándose de que una vez insertadas en la cámara de vacío no se produzca ningún movimiento de la pieza.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las trincheras se han realizado en zonas donde, mediante el uso de microscopio óptico, se ha observado que mostraban ausencia de materiales exógenos depositados y que la capa de corrosión era delgada, de manera que, en la medida de lo posible, fuera observable el núcleo metálico de las monedas.

Cástulo

En la figura 3 se pueden observar las trincheras obtenidas mediante FIB en las monedas acuñadas en la ceca de Cástulo. La figura 3.A corresponde a la moneda 25654, mientras que la figura 3.B pertenece a la trinchera realizada en la moneda 29633. En ambas se puede apreciar cómo la capa de corrosión superficial posee un espesor de unos pocos μ m. En la figura 3.A es posible visualizar con mayor precisión cómo los productos de corrosión superficiales, de una tonalidad gris más clara, se han infiltrado hacia el interior del núcleo del objeto hasta alcanzar los 5-6 μ m, al igual que una microfisura que recorre la trinchera en sentido horizontal, mientras que la capa superficial de corrosión visible en la figura 3.B es apenas inapreciable debido al poco espesor con el que cuenta. El núcleo metálico presenta la típica estructura granular del cobre y sus aleaciones.

La composición elemental obtenida mediante EDX en forma de perfil de profundidad de la moneda 25654 se muestra en la tabla 2 y su evolución en la sección transversal en la figura 4. Los elementos identificados se pueden agrupar claramente en dos categorías: los elementos exógenos a la moneda (C, O, Si, P, Cl y Ca), cuya concentración disminuye notablemente conforme la profundidad de los microanálisis EDX va aumentando, y los elementos que conforman la aleación original en la que fue acuñada la pieza (Cu y Pb).

Carbono, oxígeno y cloro se asocian a productos de corrosión de los metales que compositivos de la pieza, como carbonatos (malaquita, azurita, cerusita), óxidos (tenorita, cuprita, litargirio) y cloruros (atacamita, paratacamita), aunque el carbono también se puede asociar, como se ha demostrado en otros trabajos (Doménech-Carbó et al., 2019a) a compuestos orgánicos de tipo hidrocarburo y compuestos lipídicos y proteicos, los cuales forman complejos metálicos en la superficie de la moneda. Silíceo, fósforo y calcio se encuentran asociados a minerales arcillosos, calcíticos y compuestos apatíticos, elementos que informan de la procedencia de las monedas ya que las tierras cuentan con dichos elementos en su composición.

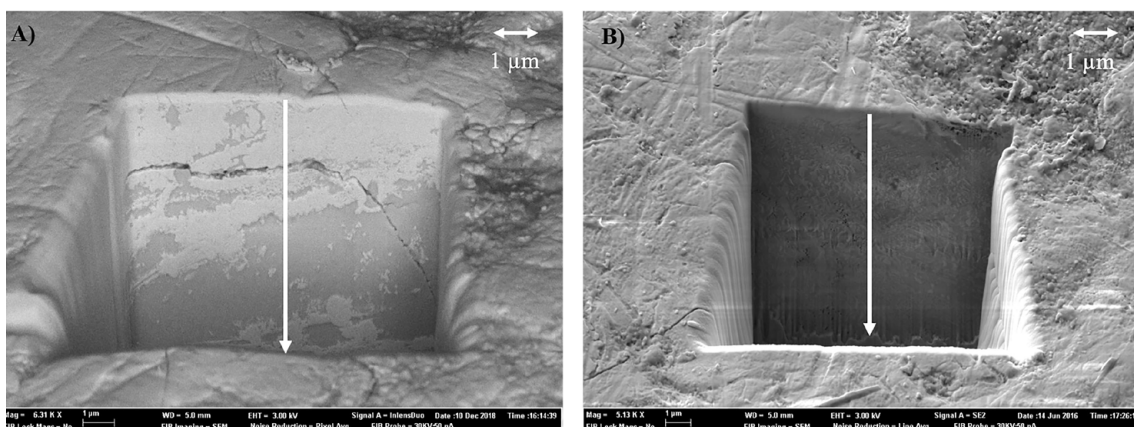


Figura 3. Imágenes en electrones secundarios de las trincheras practicadas en las monedas de la ceca de Cástulo: A) 25654 y B) 29633.

Tabla 2. Composiciones elementales expresadas como porcentaje en masa (wt%) y profundidad de penetración de cada uno de ellos de la trinchera practicada en la moneda de Cástulo con referencia 25654.

µm/wt%	C	O	Si	P	Cl	Ca	Cu	Pb
0	12,52	10,65	0	3,14	2,24	2,84	7,02	61,59
0,846	0	0	2,08	4,53	2,47	3,84	11,05	76,03
1,692	0	5,24	3,45	3,12	0	3,06	23,89	61,24
2,537	0	0	3,72	3,49	0	3,2	26,34	63,25
3,383	0	4,17	3,94	2,63	0	2,54	38,9	47,82
4,229	7,08	7,49	3,44	2,64	0	0	28,28	51,07
5,075	0	6,16	5,49	0	0	0	56,74	31,6
5,920	0	3,26	4,32	0	0	0	92,42	0
6,766	0	5,3	3,27	0	0	0	66,48	24,95
7,612	0	5	5,03	0	0	2,9	59,99	27,08

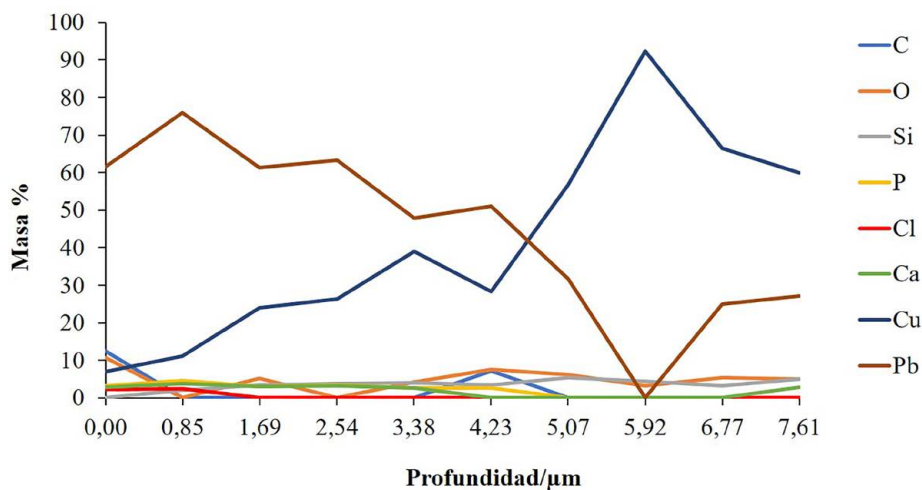


Figura 4. Perfil de profundidad realizado en la trinchera de la moneda 25654.

Respecto a los elementos compositivos de la aleación empleada para la fabricación de la moneda, que en este caso son Cu y Pb, se puede observar en el perfil de profundidad que el cobre va incrementando en porcentaje conforme va aumentando la profundidad en la trinchera, mientras que con el plomo sucede lo contrario, en la superficie de la trinchera el porcentaje de dicho elemento aumenta. Esto sucede debido a la lixiviación del plomo, elemento no miscible con el cobre que queda localizado en fases intersticiales al retículo cristalino de cobre (Chase, 1994; Ingo et al., 2006; Doménech Carbó et al., 2019b).

En la figura 5 así como en la tabla 3 se puede observar la evolución de los elementos identificados en la trinchera practicada en la moneda 29633. Al igual que sucedía en la moneda anterior, se aprecian elementos exógenos a la moneda como O y Si. La presencia de Ga en algunas zonas donde se ha llevado a cabo microanálisis se debe a restos de iones del haz focalizado que han quedado fijados al metal en poros y/o microfisuras.

En esta moneda se ha podido identificar que la aleación original empleada para la fabricación ha sido una aleación ternaria de cobre, estaño y plomo. La máxima concentración de cobre se encuentra en la zona más profunda de la trinchera, mientras que las mayores concentraciones de estaño y plomo se encuentran en la zona más superficial de la sección.

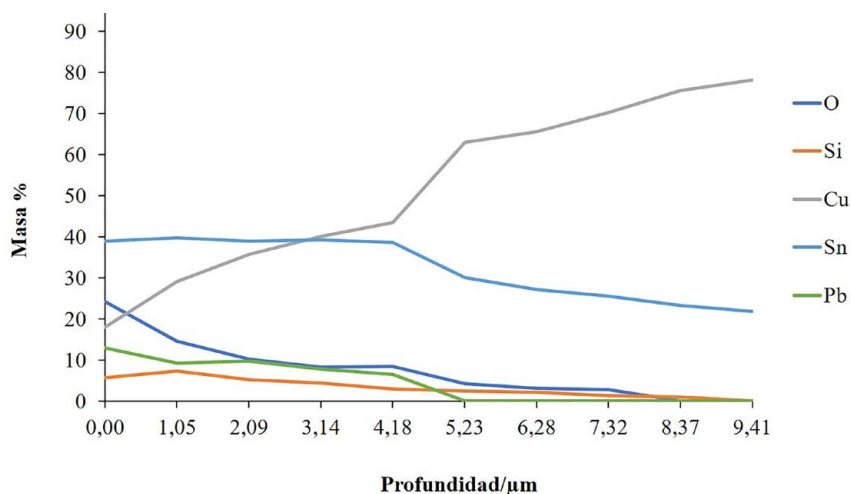


Figura 5. Perfil de profundidad realizado en la trinchera de la moneda 29633.

Tabla 3. Composiciones elementales expresadas como porcentaje en masa (wt%) y profundidad de penetración de cada uno de ellos de la trinchera practicada en la moneda acuñada en Cástulo con referencia 29633.

μm/wt%	O	Si	Cu	Ga	Sn	Pb
0	24,32	5,8	17,98	0	38,95	12,95
1,0458	14,61	7,33	29,08	0	39,73	9,24
2,0917	10,18	5,31	35,79	0	38,99	9,73
3,1375	8,37	4,4	40,16	0	39,2	7,87
4,1834	8,39	3,01	43,46	0	38,55	6,6
5,2292	4,35	2,56	63,03	0	30,06	0
6,275	3,17	2,13	65,61	1,84	27,25	0
7,3209	2,79	1,4	70,21	0	25,61	0
8,3667	0	1,03	75,61	0	23,36	0
9,4126	0	0	78,17	0	21,83	0

En otros estudios composicionales realizados en monedas procedentes de esta misma ceca se han podido atestiguar piezas acuñadas en una aleación de Cu y Pb en las que el Sn no aparece, o únicamente se puede encontrar en porcentajes muy residuales. Parrado analiza cuarenta y nueve monedas de la ceca de Cástulo y los valores que se obtienen para el Sn varían entre el 0-2,99%, contando dieciséis de las piezas con el 0,01% (1988: 72); Ripollès y Abascal analizan una de las monedas perteneciente a las series más antiguas de la ceca donde no aparece Sn (1995: 136); otros trabajos reportan no sólo la ausencia de Sn, sino la elevación de los valores de Cu en una de las piezas hasta llegar al 95,82% de éste metal (Abascal et al., 1998: 2) o revelaron acuñaciones en aleaciones binarias de Cu-Pb (Chaves Tristán, et al., 2005: 489).

Respecto a la aleación empleada para la moneda 29633, los elementos compositivos del cospel (Cu, Sn y Pb), también han sido identificados en otros análisis realizados con anterioridad en monedas de la ceca de Cástulo, aunque los porcentajes empleados de cada uno de ellos varían en las piezas estudiadas. Se puede decir que no hay una homogenización de su uso, como se puede observar en diferentes estudios (Ripollès y Abascal, 1995: 136; Abascal et al., 1998: 21). En otro trabajo se comprobó que únicamente siete de las diecisiete piezas analizadas estaban realizadas en la aleación ternaria de Cu-Sn-Pb con valores que oscilaban ente el 48-98,99%, 0-33% y el 0,49-15,8% (Chaves Tristán, et al., 2005: 489).

Gracias al estudio tipológico realizado y los datos obtenidos mediante los análisis químicos de Abascal et al. (1998) y de Chaves Tristán et al. (2005), se ha podido determinar que las acuñaciones más modernas utilizarían para la fabricación de las monedas una combinación de Cu y Pb, mientras que el uso de aleaciones ternarias sería más ocasional, lo que plantea la existencia de una variabilidad técnica en la producción de la ceca debida a factores difíciles de precisar por el momento.

Es posible concluir con que los porcentajes de metales obtenidos gracias a la realización de estos análisis están en concordancia con los porcentajes obtenidos en las investigaciones realizadas por otros autores en monedas de esta misma ceca.

Obulco

La figura 6 muestra las trincheras o secciones transversales realizadas en las monedas acuñadas en la ceca de Obulco. En la figura 6.A se observa la sección correspondiente a la moneda 25671, y la figura 6.B pertenece a la trinchera realizada en la moneda 41502. La trinchera de la moneda 25671 (figura 6.A) presenta una microfisura horizontal que recorre prácticamente toda la trinchera a una profundidad de 1-0,5 μm . Por

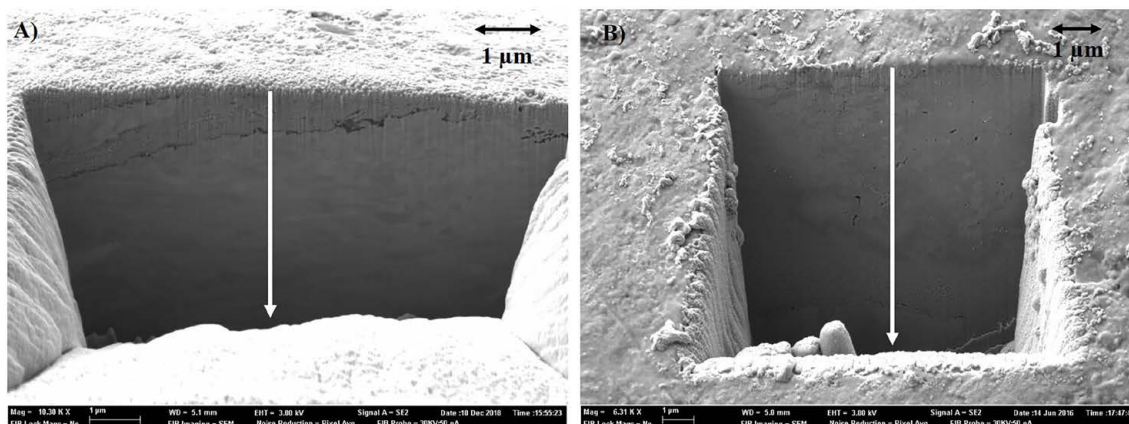


Figura 6. Imágenes en electrones secundarios de las trincheras practicadas en las monedas de la ceca de Obulco: A) 25671 y B) 41502.

encima de esta microfisura es posible apreciar la capa de corrosión, que apenas cuenta con unos pocos μm de espesor. En la zona a más profundidad se puede observar la textura granular de las aleaciones de cobre que exhibe una elongación paralela a la superficie característica de los procesos de acuñación mediante martillo (Doménech Carbó et al., 2019b). En la moneda 41502 la trinchera presenta microporosidad y una capa superficial de depósitos más delgada. También se puede observar la morfología granular de la aleación metálica en la zona más profunda de la trinchera.

Las composiciones elementales obtenidas mediante el microanálisis de las monedas 25671 y 41502 se muestran en las tablas 4 y 5 respectivamente, y la evolución de los elementos a lo largo de la trinchera se ilustra en las figuras 7 y 8.

Los elementos exógenos identificados corresponden a C, O y Cl, elementos también presentes en los análisis realizados en las monedas de Cástulo y los cuales se asocian a los mismos compuestos que los descritos en la sección anterior.

Respecto a la composición de las aleaciones, la moneda 25671 está fabricada empleando un bronce binario, una aleación de cobre y estaño, mientras que la moneda 41502 está compuesta por un bronce ternario al que además de cobre y estaño se le ha adicionado plomo. En ambas trincheras el cobre se encuentra en mayor proporción en las zonas más internas de la sección, mientras que el estaño y el plomo exhiben porcentajes más altos en las zonas más superficiales de las monedas debido a los procesos de lixiviación.

Tabla 4. Composiciones elementales expresadas como porcentaje en masa (wt%) y profundidad de penetración de cada uno de ellos de la trinchera practicada en la moneda acuñada en Obulco con referencia 25671.

$\mu\text{m}/\text{wt}\%$	C	O	Cl	Cu	Sn
0	9,99	6,72	2,39	80,9	0
0,560	6,19	2,07	1,04	90,7	0
1,120	2,35	1,31	2,61	89,12	4,61
1,680	2,75	0	1,11	96,15	0
2,241	0	0	0	97,9	2,1
2,801	0	0	0	100	0
3,361	0	0	0	100	0
3,921	0	0	0	100	0
4,481	0	0	0	100	0
5,041	0	0	0	100	0

Tabla 5. Composiciones elementales expresadas como porcentaje en masa (wt%) y profundidad de penetración de cada uno de ellos de la trinchera practicada en la moneda acuñada en Obulco con referencia 41502.

$\mu\text{m}/\text{wt}\%$	C	O	Cl	Cu	Sn	Pb
0	8,04	9,33	4,17	75,22	3,23	0
1,083	4,54	7,33	3,48	77,97	2,66	4,02
2,166	2,38	2,77	5,44	89,41	0	0
3,249	0	0,9	4,74	94,37	0	0
4,332	0	0	8,93	91,07	0	0
5,415	0	0	7,93	92,07	0	0
6,498	0	0	4,84	95,16	0	0
7,581	0	0	3,02	96,98	0	0
8,664	0	0	0,73	99,27	0	0
9,747	0	0	0	100	0	0

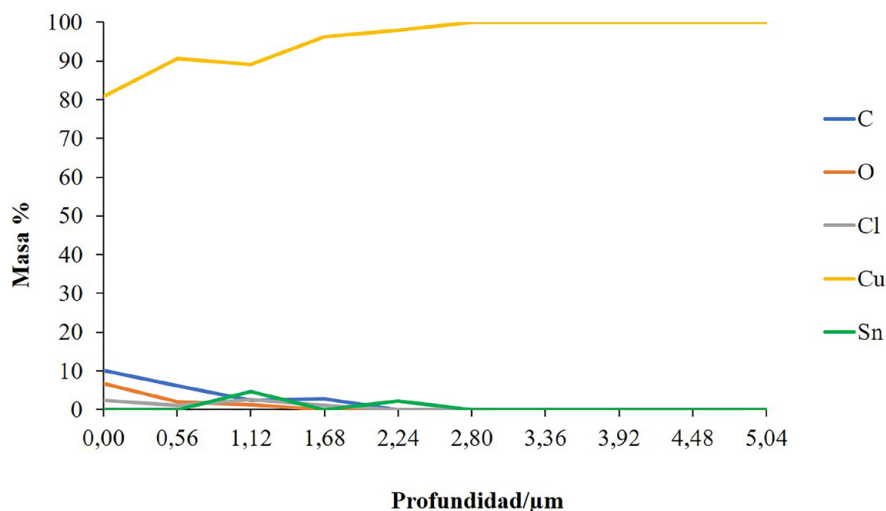


Figura 7. Perfil de profundidad realizado en la trinchera de la moneda 25671.

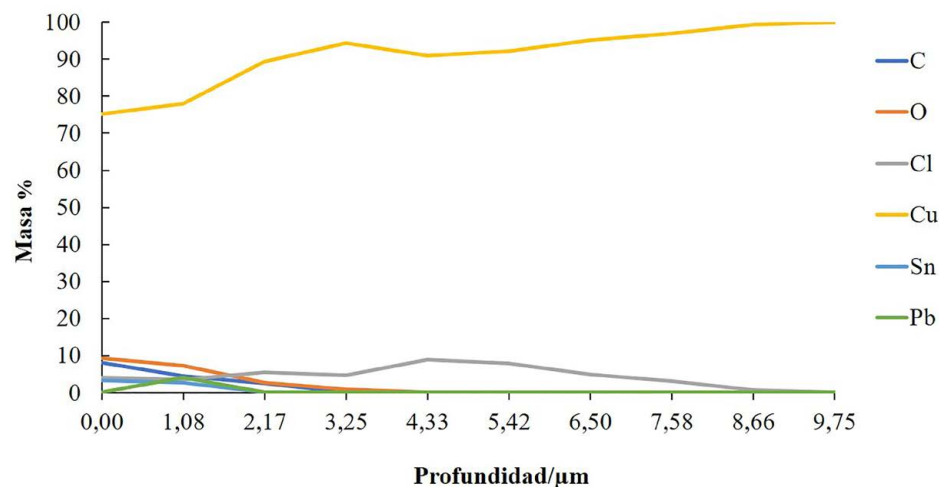


Figura 8. Perfil de profundidad realizado en la trinchera de la moneda 41502.

Gracias a los análisis llevados a cabo por diferentes investigadores con anterioridad en piezas de la ceca de Obulco se ha podido reportar que se empleó en la acuñación de piezas principalmente una aleación binaria de Cu y Pb. Parrado analiza 21 monedas de la ceca de Obulco en las que la gran mayoría (19) han sido fabricadas en aleaciones ternarias, aunque si bien es cierto, el Sn se presenta en todas ellas en un porcentaje muy bajo, siendo el más alto 1,30% (1988: 80). En los trabajos de Ripollès y Abascal (1995: 136) y Abascal et al. (1998: 22), se pone de manifiesto que las monedas analizadas pertenecientes a la ceca de Cástulo cuentan con una presencia muy baja de Sn e incluso su ausencia, y que el Pb se encuentra aleado con el Cu en determinados casos en altos porcentajes, pudiendo llegar incluso al 14%. El trabajo de Chaves Tristán (2005: 490), revela que en la mayoría de las piezas sí que aparecen como elementos compositivos del cospel tanto Sn como Pb (en seis de diez de las analizadas), aunque ambos en cantidades muy bajas, el Sn se encuentra en porcentajes que van desde el 0 al 0,18%, y el Pb de 0,69 al 11,1%.

En los porcentajes composicionales obtenidos en esta investigación en las dos monedas analizadas se ha identificado Sn, aunque únicamente en determinados puntos del perfil de profundidad. Respecto al Pb se identifica en la moneda 41502, pero solamente en el microanálisis realizado a 1,083 μm. Con las publicaciones citadas anteriormente coinciden en que el contenido de Cu es muy alto en las dos monedas.

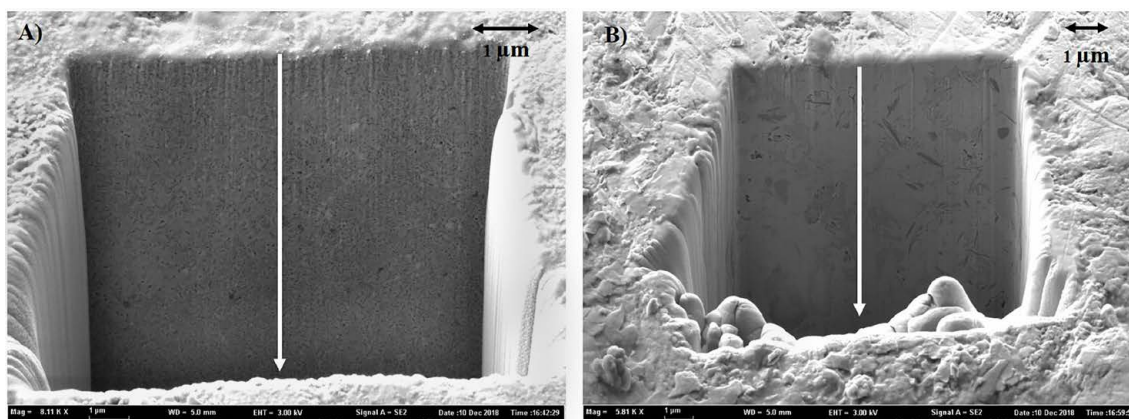


Figura 9. Imágenes en electrones secundarios de las trincheras practicadas en las monedas de la ceca de Iltirta: A) 41868 y B) 42127.

Iltirta

En la figura 9 se pueden observar las trincheras realizadas en las monedas de Iltirta. La figura 9.A corresponde a la moneda 41868 y la figura 9.B a la moneda 42127. La capa superficial de depósitos y corrosión en ambas monedas es prácticamente inapreciable. El núcleo metálico que compone la moneda 41868 cuenta con una porosidad uniforme a escala nanoscópica, mientras que la moneda 42127 presenta una textura granular característica de la aleación.

Los resultados obtenidos del microanálisis de rayos X realizado en ambas trincheras se pueden observar en la tabla 6 y figura 10, que corresponden a la moneda 41868, y en la tabla 7 y figura 11, correspondientes a la moneda 42127. Muchos de los elementos exógenos a las monedas identificados son comunes en los análisis de ambas monedas, como por ejemplo C y O, asociado a productos de corrosión o a complejos de naturaleza orgánica; Si, asociado a la presencia de tierras que han podido quedarse adheridas en superficie debido al tiempo que han estado depositadas en la tierra; Ca, asociado a depósitos calcínicos, y también se reconoce la presencia de Ga en zonas donde los iones hayan podido quedarse adheridos debido al haz empleado para la realización de la trinchera. En el análisis realizado en la moneda 42127 (tabla 7 y figura 11) también se ha podido detectar S, asociado al entorno ambiental al que ha estado sometida la moneda durante y después de su hallazgo y que, en combinación con otro elemento químico, ha podido formar

Tabla 6. Composiciones elementales expresadas como porcentaje en masa (wt%) y profundidad de penetración de cada uno de ellos de la trinchera practicada en la moneda acuñada en Iltirta con referencia 41868.

µm/wt%	C	O	Si	Ca	Cu	Ga	Sn	Pb
0	12,02	19,15	3,14	0	18,12	0	37,29	10,28
0,892	7,04	12,39	2,73	0	23,95	1,36	43,57	8,96
1,784	3,72	7,61	1,84	2,5	35,46	0	39,94	8,95
2,676	3,34	4,43	1,98	0	35,31	0	45,86	9,09
3,568	3,26	4,63	1,26	0	36,85	0,98	46,09	6,93
4,460	2,14	4,61	1,03	0	37,43	0	47,85	6,94
5,352	3,12	4,31	1,14	0	46,41	0,85	44,16	0
6,244	3,96	5,5	1,52	0	40,09	4,16	44,77	0
7,136	4,49	8,33	0,9	0	33,84	4,04	42,48	5,92
8,027	2,86	7,62	1,27	0	44,34	0	43,91	0

Tabla 7. Composiciones elementales expresadas como porcentaje en masa (wt%) y profundidad de penetración de cada uno de ellos de la trinchera practicada en la moneda acuñada en Iltirta con referencia 42127.

$\mu\text{m}/\text{wt}\%$	C	O	Si	S	Cl	Ca	Cu	Ga
0	9,96	3,59	0,57	17,03	0,86	0	65,85	2,13
0,973	3,36	2,29	0,84	14,61	0,86	0	76,68	1,36
1,947	2,54	1,81	0,86	9,93	1,14	0,73	80,84	2,15
2,920	1,66	2,07	0,72	7,39	0,84	0	85,41	1,92
3,893	1,85	1,48	0,41	7,58	0,77	0,76	86,49	0,66
4,867	2,09	1,45	0	9,18	0,52	0,72	85,3	0,74
5,840	1,75	2,28	4,71	0	0,81	0	88,6	1,85
6,813	0	1,78	0	3,32	1,77	0	92,61	0,52
7,787	1,4	2,02	0	4,37	1,08	0	89	2,12
8,760	4,67	2,31	0,6	7,07	0	1,2	79,3	4,85

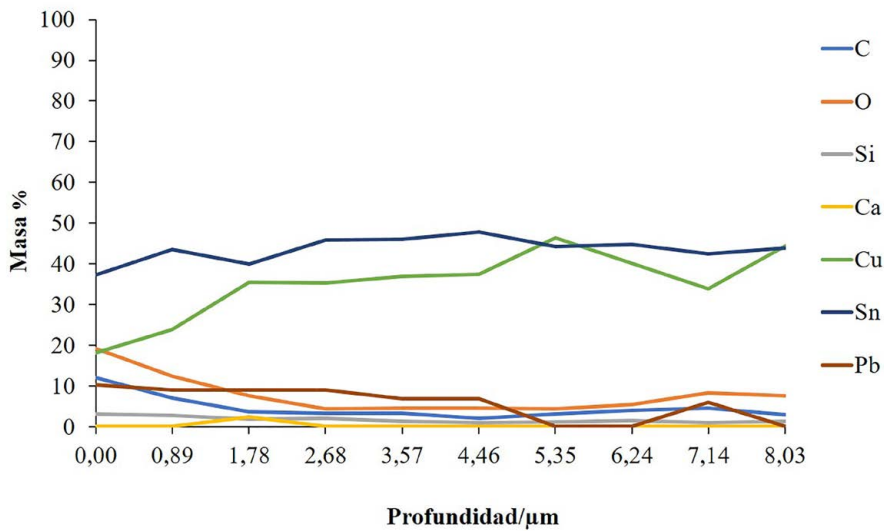


Figura 10. Perfil de profundidad realizado en la trinchera de la moneda 41686.

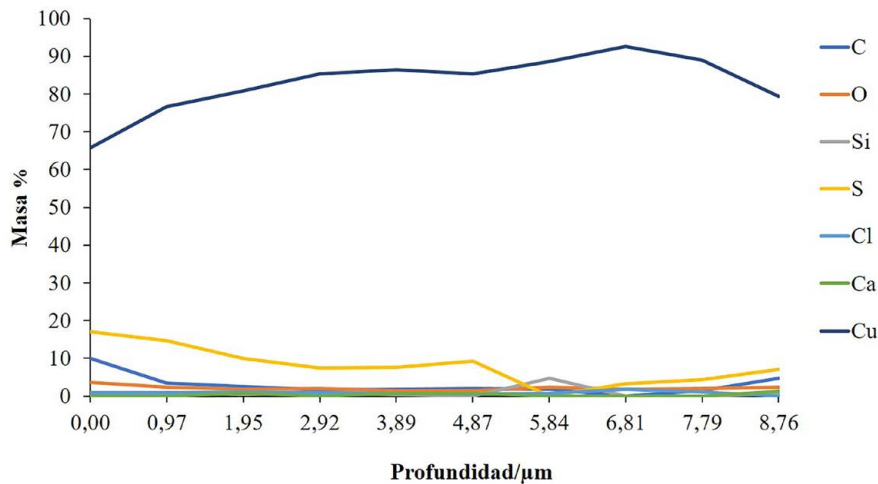


Figura 11. Perfil de profundidad realizado en la trinchera de la moneda 42127.

Tabla 8. Clasificación composicional de las monedas estudiadas en función de los elementos empleados para su fabricación.

		Cu	Cu+Sn	Cu+Pb	Cu+Sn+Pb
Cástulo	25654			x	
	29633				x
Obulco	25671		x		
	41502				x
Iltirta	41686				x
	42127	x			

sulfuros o sulfatos, y Cl, elemento que, como se ha podido comprobar en el resto de los análisis, aparece con frecuencia en el estudio de este tipo de objetos arqueológicos formando oxiclорuros y cloruros de Cu y Pb, principalmente..

Respecto a los elementos que constituyen la aleación empleada para la fabricación de las monedas, se ha podido comprobar que la moneda 41686 está realizada en una aleación ternaria de cobre, estaño y plomo, mientras que en la moneda 42127 el único elemento químico identificado para la elaboración de la pieza numismática ha sido el cobre.

En los análisis publicados en otras investigaciones en los que se examinan monedas de esta ceca, como en Ripollès y Abascal, 1995:144 y Abascal et al., 1998:29, se determina que Iltirta acuña en aleaciones ternarias (Cu, Sn y Pb) y con porcentajes similares en todas las monedas de cada uno de los elementos, que van del 85,98-82,42% para el Cu, del 4,99-2,39% para el Sn y del 10,87-7,13% para el Pb, mientras que, en los análisis presentados por Montero et al., 2011:206, también se identifica la aleación ternaria, pero con porcentajes de Sn (*ca.* 9%) y de Pb mayores (*ca.* 20%).

En las monedas analizadas en el presente estudio se puede observar cómo en la moneda 41686 el porcentaje de Pb es parecido al presentado en las dos primeras publicaciones, sin embargo, el porcentaje de Sn es mucho mayor, mientras que en la moneda 42127 únicamente se ha identificado Cu como elemento composicional del cospel.

En la tabla 8 se presenta la clasificación composicional de las seis monedas estudiadas en función de los elementos químicos empleados para su fabricación. Se comprueba que hay una moneda de las acuñadas en la ceca de Iltirta (42127) en la que únicamente se empleó cobre, una moneda de Obulco (25671) que ha sido fabricada con una aleación binaria de cobre y estaño, y una moneda de Cástulo (25654) realizada con cobre y plomo. Finalmente, uno de los ejemplares de cada ceca, ha sido manufacturado con una aleación ternaria de cobre, estaño y plomo (29633, 41502, 41686).

CONCLUSIONES

La nueva metodología nanoinvasiva propuesta es una herramienta muy útil para el análisis elemental de monedas, ya que es posible identificar los elementos presentes en la composición de las monedas en superficie y observar la evolución de éstos en la sección transversal realizada en las piezas.

A diferencia de métodos convencionales normalmente empleados en el análisis de objetos numismáticos, como pueden ser las técnicas de SEM-EDX o FRX, en los que únicamente es posible realizar análisis de la superficie de las monedas y por lo tanto de las capas más superficiales, gracias a la técnica FIB-FESEM-EDX, se puede realizar análisis en profundidad.

Se ha podido comprobar que el porcentaje de elementos exógenos es mucho mayor en la zona más superficial de las monedas, al igual que sucede con determinados elementos compositivos de las aleaciones, como el Sn o el Pb, los cuales al lixivarse migran hacia la superficie.

Respecto a la composición de las monedas se concluye que los procesos de manufactura empleados en su fabricación fueron muy diferentes encontrándose diferentes tipos de aleación en todos los yacimientos.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación está financiada con el proyecto I+D: CTQ2014-53736-C3 cofinanciado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (ERDF) y la Agencia Estatal de Investigación (AEI). Las autoras agradecen al Museu de Prehistòria de València, a Manuel Gozalbes, conservador de dicho museo, y a Manuel Planes, José Luis Moya y Alicia Nuez, técnicos del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València.

BIBLIOGRAFÍA

- ALFARO ASINS, C.; MARCOS ALONSO, C.; OTERO MORÁN, P. y GRAÑEDA MIÑÓN, P. (2009): *Diccionario de Numismática*. Secretaría General Técnica, Centro de Publicaciones, Ministerio de Cultura, Madrid.
- ABASCAL, J.M.; RIPOLLÈS, P.P. y GOZALBES, M. (1996): "Varia Metallica (I): Anàlisi de monedes antigues, medievals i modernes". *Acta Numismàtica*, 26, p. 17-51.
- AGER, F.J.; GÓMEZ-TUBÍO, B.; PAÚL, A.; GÓMEZ-MORÓN, A.; SCRIVANO, S.; ORTEGA-FELIU, I. y RESPALDIZA, M.A. (2016): "Combining XRF and GRT for the analysis of ancient silver coins". *Microchemical Journal*, 126, p. 149-159.
- ÁLVAREZ-ROMERO, C y DOMÉNECH CARBÓ, M.T. (2016-2017): "Aplicación de la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizados-microanálisis de rayos X a colecciones numismáticas". *Arché. Publicación del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la UPV*, 11-12, p. 65-70.
- ÁLVAREZ ROMERO, C.; DOMÉNECH CARBÓ, A.; DOMÉNECH CARBÓ, M.T.; PASÍES OVIEDO, T. y BUENDÍA ORTUÑO, M. (2017): "Estudio arqueométrico de maravedís de Felipe IV (1660-1664)". *Sagvntvm-Papeles del Laboratorio de Arqueología de Valencia*, 49, p. 235-239.
- BELTRÁN MARTÍNEZ, A. (1983): *La moneda. Una introducción a la numismática*. Fundación para el fomento de los estudios numismáticos (FONUMIS), Madrid.
- CHAVES TRISTÁN, F.; OTERO MORÁN, P. y GÓMEZ TUBÍO, B. (2005): "Los hallazgos monetales del poblado minero de La Loba (Fuenteobejuna, Córdoba). Análisis metalográficos". *XIII Congreso Internacional de Numismática (Madrid, 2003)*. Madrid, p. 487-496.
- CHASE, W.T. (1994): "Chinese bronzes: casting, finishing, patination and corrosion". En D. A. Scott, J. Podany y B. Considine (eds.): *Ancient Historic Metals*. The Getty Conservation Institute, London, p. 86-117.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; ÁLVAREZ-ROMERO, C.; MONTOYA, N.; PASÍES-OVIEDO, T. y BUENDÍA-ORTUÑO, M. (2017): "Electrochemical characterization of coinage techniques the 17th century: The *maravedís* case". *Electroanalysis*, 29, p. 2008-2018.
- DOMÉNECH CARBÓ, M.T.; ÁLVAREZ ROMERO, C.; DOMÉNECH CARBÓ, A.; OSETE CORTINA, L. y MARTÍNEZ BAZÁN, M.L. (2019a): "Microchemical Surface analysis of historic copper-based coins by the combined use of FIB-FESEM-EDX, OM, FTIR spectroscopy and solid-state electrochemical techniques". *Microchemical Journal*, 148, p. 573-581.
- DOMÉNECH CARBÓ, A.; DOMÉNECH CARBÓ, M.T.; ÁLVAREZ ROMERO, C.; PASÍES, T. y BUENDIA, M. (2019b): "Screening of Iberian Coinage in the 2nd-1st BCE Period Using the Voltammetry of Immobilized Particles". *Electroanalysis*, 31, p. 1164-1173.
- INBERG, A.; ASHKENAZI, D.; COHEN, M.; IDAN, N. y CVIKEL, D. (2018): "Corrosion products and microstructure of copper alloy coins from the Byzantine-period Ma'agan Mikhael B shipwreck, Israel". *Microchemical Journal*, 143, p. 400-409.
- INGO, G.M.; PLESCIA, P.; ANGELINI, E.; RICCUCCI, C. y DE CARO, T. (2006): "Bronze roman mirrors: the secret of brightness". *Applied Physics A*, 83, 4, p. 661-615.
- MONTERO RUIZ, I.; ROVIRA LLORENS, S. y DOMÍNGUEZ ARRANZ, M.A. (2004): "Aportación a la composición metalográfica de las monedas hispanas. Análisis cuantitativos de monedas de la ceca de Bolskan/Osca". *Acta Numismática*, 34, p. 79-101.

- MONTERO RUIZ, I.; PÉREZ, A. y RABEL, N. (2011): “Sobre la procedencia de los metales de las primeras monedas del NE ibérico. Aplicación de análisis de isótopos de plomo”. *Anejos AEspA*, LVIII, p. 203-212.
- PARRADO CUESTA, M.S. (1988): *Composición y circulación de la moneda hispano-romana en la Meseta Norte*. Universidad de Valladolid, Serie Arte y Arqueología, 16, Valladolid.
- RIPOLLÈS, P.P y ABASCAL, J.M. (1995): “Metales y aleaciones en las acuñaciones antiguas de la Península Ibérica”. *Sagvntvm-Papeles del Laboratorio de Arqueología de Valencia*, 29, p. 131-155.
- RIPOLLÈS, P.P y ABASCAL, J.M. (1998): “Varia metallica (II): análisis de monedas antiguas”. *Acta Numismàtica*, 28, p. 33-52.
- RIPOLLÈS, P.P. (2005): “Las acuñaciones antiguas de la península Ibérica: dependencias e innovaciones”. *XIII Congreso Internacional de Numismática, vol. I*. Madrid, p. 187-208.
- VICO BELMONTE, A. y DE FRANCISCO OLMOS, J.M. (2016): *Introducción a la numismática*. Ediciones Paraninfo Universidad, S.A., Madrid.
- VILLARONGA, L. (1994): *Corpvs Nvmmvm Hispaniae Ante Avgvsti Aetatem*. José A. Herrero, S.A., Madrid.
- VILLARONGA, L. y BENAGES, J. (2011): *Ancient Coinage of the Iberian Peninsula. Greek/Punic/Iberian/Roman*. Societat Catalana d’Estudis Numismatics, Barcelona.