

DATACIÓN DE PIEZAS  
ARQUEOLÓGICAS DE HIERRO,  
MEDIANTE DIFUSIÓN, APLICANDO  
EL MODELO DE MATANO

• *Angel García Abajo* •

# RESUMEN

En las piezas arqueológicas de hierro que han permanecido enterradas la capa de óxido externa contiene gran número de partículas procedentes del medio (Otero, 1997; González, 1984). Mediante un análisis realizado con microsonda electrónica, se observa que en el óxido próximo a una inclusión silicatada la concentración de silicio es anómalamente alta y que la concentración de hierro dentro del silicato mineral es mayor en el borde. Esto sugiere la posibilidad de que se produzca fenómenos de difusión entre el óxido y el silicato, similares a los de otros materiales estudiados mediante el modelo de Matano. Como la difusión es una función, entre otros factores, del tiempo se ha intentado en este trabajo datar piezas arqueológicas aplicando el modelo de Matano de difusión.

## · DATACIÓN DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS DE HIERRO ·

El modelo de Boltzmann-Matano es un prototipo matemático surgido a principios del siglo XX, para determinar el coeficiente interdifusional  $D$ . Este modelo permite calcular el coeficiente interdifusional en función exclusivamente de la concentración, en el caso de una distribución inicial continua, es decir, sólo es aplicable si existen regiones lo suficientemente aisladas de la zona de difusión que no se encuentren afectadas por este fenómeno (Reed-Hill, 1980; Bokshtein, 1980).

En este caso cualquier plano de la muestra con una concentración dada se mueve durante la difusión, de manera que la coordenada  $X$  (posición), es proporcional al tiempo de difusión.

La figura 1, muestra una curva típica del método de Matano, en la cual se representa la concentración frente a la distancia. En las curvas se aprecia cuál es la distribución de concentración de dos sustancias. Así para una concentración arbitraria a temperatura constante la distancia  $x$  será igual a  $\sqrt{t}$  (tiempo), es decir, la distancia de una concentración dada a un plano conocido como intercara de Matano corresponde a aquel plano en el que las áreas bajo la curva  $c(x)$ , a la derecha e izquierda, de la gráfica son iguales y por el cual pasan corrientes iguales de sustancia en direcciones opuestas (Reed-Hill, 1980) (figura 1).

En el caso de las muestras arqueológicas estudiadas la difusión por realizarse a temperatura ambiente es extremadamente lenta y además, se considera a dicha temperatura constante al ser el intervalo de fluctuación muy pequeño y cíclico. Sin embargo, dado que estas piezas han permanecido enterradas durante un periodo muy largo de tiempo los fenómenos son apreciables mediante la utilización de una microsonda electrónica.

El modelo de Matano, permite determinar el coeficiente interdifusional de manera gráfica al representar la concentración frente a la distancia, mediante la fórmula:

$$D = -(1/2 t) (\text{área curva/pendiente}) \quad (1)$$

En donde  $D$  es el coeficiente interdifusional en función de la concentración,  $t$  es el tiempo (expresado en segundos) y el área y la pendiente de la curva se refieren a un punto de concentración  $C_x$ , (figura 1).

El modelo de Matano es ampliamente utilizado para la determinación experimental del coeficiente interdifusional  $D$  de muchos materiales mediante análisis de microsonda; sin embargo, este método sólo se ha mostrado efectivo si se aplica entre valores de concentración de uno de los componentes principales entre el 20 y el 80 %; es decir, en la zona de viraje de la curva, ya que los valores fuera del intervalo el resultado del cálculo del coeficiente interdifusional va acompañado de un margen de error muy grande (Reed-Hill, 1980; Bokshtein, 1980).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Tras la preparación de la muestra se deben seleccionar las inclusiones adecuadas para el estudio, eligiendo cuarzos de tamaño apropiado y "aislados" (figura 6). Una vez elegida la inclusión se realiza el análisis de composición mediante microsonda electrónica a lo largo de un eje tomando como inicio y final puntos en que la concentración de silicio esté estabilizada y realizando análisis a determinada distancia (figura 2). Los elementos elegidos para analizar fueron el hierro y el silicio además de otra serie de elementos minoritarios. En el presente trabajo se hicieron mediciones a diferentes distancias con el fin de estudiar como podía influir tal factor en los cálculos posteriores, y determinar así, cual es la distancia óptima de trabajo.

Con los datos obtenidos se representa gráficamente la concentración de silicio-distancia. El resultado es una curva sigmoideal asimétrica ajustada mediante el programa matemático (figura 4).

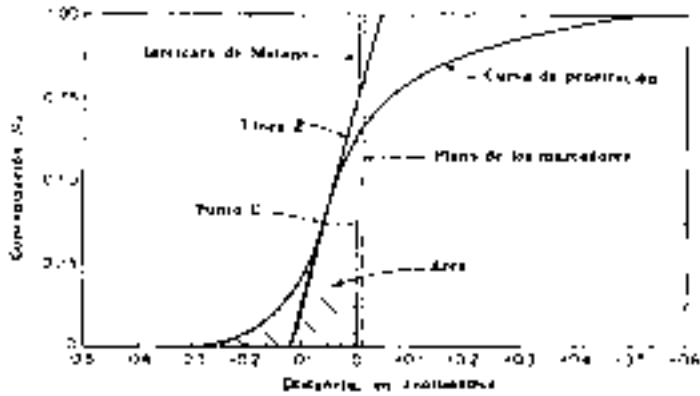


FIGURA 1. Curva típica de matano para determinar el coeficiente interdifusional, en la que se representa la concentración frente a la distancia



FIGURA 2. Esquema de la técnica de análisis utilizada para la obtención de los datos experimentales.

Para conocer la difusividad del sistema, silicio-hierro, se recurrió en primer lugar, a la medición de ésta variable en muestras de edad conocida (muestras patrón); para ello se necesitaron piezas arqueológicas cuya edad estimada fuera totalmente fiable y precisa, eligiendo dos muestras procedentes de las excavaciones de Numancia, España.

Una vez obtenidos los valores se aplicó la fórmula 1 obteniendo así los correspondientes valores de D para cada concentración construyendo con estos la gráfica que representa el coeficiente interdifusional D, frente a la concentración obtenidos una función polinómica de segundo grado que permite conocer D, para una determinada concentración.

Para fijar la edad de una pieza aplicando la fórmula 1 se estableció la intercara de Matano y a continuación se calcularon para varios puntos de la curva sigmoideal que se encontraban comprendidos entre el 20 y el 80 % de concentración de silicio las áreas, tomando como límites de integración los valores en los que se estabiliza la concentración de silicio a ambos lados de la curva y las pendientes, en dichos puntos y mediante la curva de las muestras patrón

se obtuvieron los valores del coeficiente interdifusional en dichos puntos.

Con los valores de pendiente, difusividad y área en cada punto se representa gráficamente D frente al cociente del área entre la pendiente, que llamaremos Z, así tenemos a partir de la ecuación 1 que:

$$D = -(1/2 t) (\text{área/pendiente}) \quad (1)$$

$$Z = \text{área/pendiente} \quad (2)$$

$$D = -(1/2 t) Z \quad (3)$$

Esto es una ecuación polinómica de primer grado en la que D, es función de Z y el tiempo una constante de tal forma que la representación gráfica D-Z, da lugar a una recta la cual se ajusta por mínimos cuadrados (Figura 5).

La derivada de la recta será: la inversa del doble del tiempo y el error en la pendiente será el error de la estimación el tiempo.

$$dD / dZ = (1/2 t) \quad (4)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se procedió a determinar la curva D-concentración a partir de las muestras patrón, para ello se realizó el análisis mediante microsonda electrónica en dos muestras procedente del yacimiento arqueológico de Numancia (Soria, España). Para ello se realizaron en cada muestra 24 análisis puntuales a una distancia entre sí de 2 micras. La representación gráfica de los datos generó la curva sigmoïdal de la figura 3; una vez ajustada la curva sigmoïdal a una curva teórica se tomaron los valores de 15 puntos de la curva de ajuste teórica, y se calculó el valor de difusividad en cada punto, teniendo en cuenta que la pieza estaba datada en el año 133 A.C. (González, 1979). La representación gráfica de los valores de difusividad (D)-concentración en cada uno de los puntos resultó una curva ajustada a la función polinómica de segundo grado (figura 3) (regresión: 0,99595), cuya ecuación es:

$$D = 3,06099 \cdot 10^{-19} - 3,51127 \cdot 10^{-19} \cdot (\text{conc Si}) + 2,85958 \cdot 10^{-19} \cdot (\text{conc Si})^2$$

La ecuación permite conocer el valor de una difusividad para una concentración dada. Una vez hallada ésta se realizaron ensayos de composición puntual en varias muestras con el fin de determinar su antigüedad; en alguno de los casos se realizaron dos ensayos en la misma pieza, (Córdoba 1 y 2), mientras en otros, se recrearon en dos piezas diferentes procedentes del mismo yacimiento (Cádiz A y B). Las muestras elegidas así como la distancia entre análisis y el número de análisis realizados se muestran en la tabla 1.

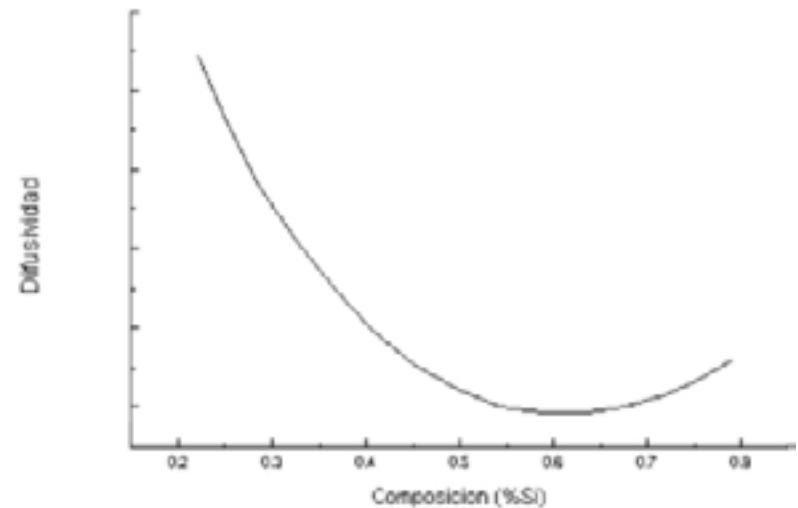


FIGURA 3. Curva Coeficiente interdifusional-concentración, obtenida a partir de los análisis realizados sobre las muestras patrón.

## · DATACIÓN DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS DE HIERRO ·

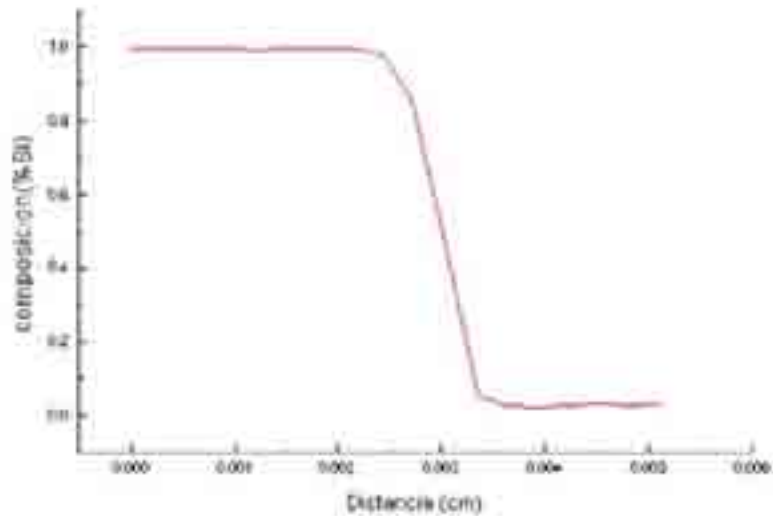


FIGURA 4. Curva concentración-distancia de una de las muestras estudiadas

NOMBRE	TIPO DE MUESTRA	NUMERO DE ANALISIS PUNTUALES	DISTANCIA ENTRE ANALISIS (MICRAS)	TIPO DE YACIMIENTO
CORDOBA 1	CLAVO	12	4	POBLADO MINERO
CORDOBA1	CLAVO	21	4	POBLADO MINERO
CADIZ A	FLECHA	13	4	CASTILLO
CADIZ B	FLECHA	18	2	CASTILLO
MIJANGOSA	CLAVO	17	5	NECRÓPOLIS
MIJANGOS B.	PUNZÓN	13	2	NECRÓPOLIS
BURGOS A	BARRA	10	3	NUCLEO URBANO

TABLA 1. Cuadro en que se indican las muestras estudiadas, su tipología, el número de análisis puntuales que se realizaron mediante la microsonda electrónica, la distancia entre análisis puntuales y el tipo de yacimiento arqueológico de donde proceden. El nombre de la muestra indica el lugar de procedencia, detrás del mismo se coloca una letra si son muestras diferentes y un número si se han realizado análisis diferentes en la misma pieza.



## · DATACIÓN DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS DE HIERRO ·

Una vez determinada la concentración de silicio en función de la distancia se realizó la gráfica y a su ajuste. A partir de la curva teórica se calculó primero la intercara de Matano, así como las áreas y las pendientes para varios puntos cuyas concentraciones de Si se encontraban entre el 20 y el 80 %.

Por otro lado, se calcularon también los valores de difusividad para cada uno de estos puntos a partir de la gráfica obtenida mediante las muestras patrón. Con estos valores se procedió a realizar la representación gráfica de la recta D-Z. La pendiente de esta recta es la inversa del doble del tiempo (figura5).

En la tabla 2, se muestran los resultados de las pendientes de la recta de regresión. La regresión, así como la edad final calculada, el error y la datación inicial que de dichas piezas habían elaborado los arqueólogos responsables de cada yacimiento.

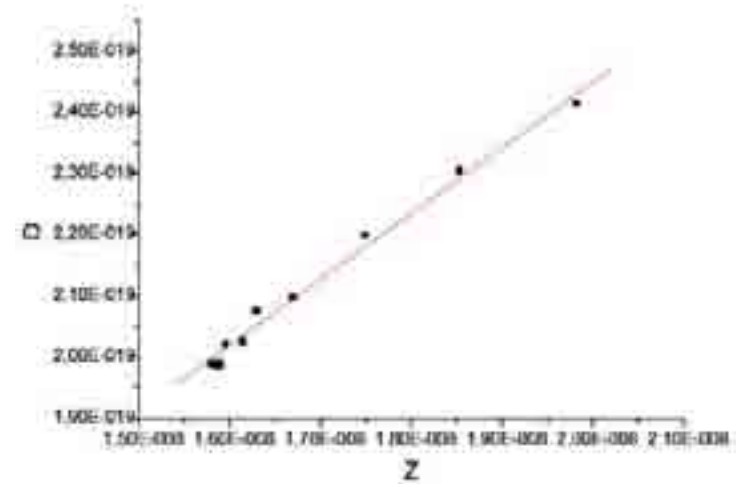


FIGURA 5. Recta de regresión de la gráfica Coeficiente interdifusional-Z (area/pendiente) de una de las piezas estudiadas. La pendiente de la recta es  $1/2t$ .

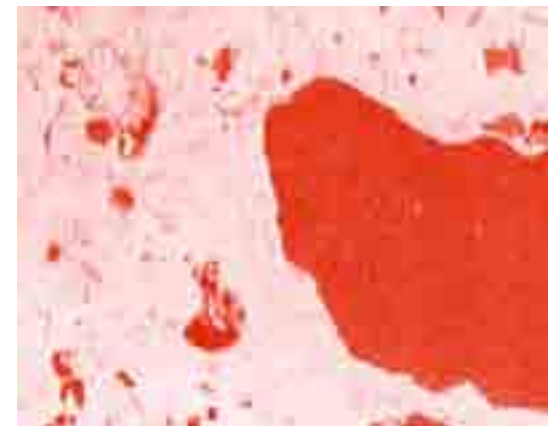


FIGURA 6. Imagen realizada mediante MEB de un cuarzo atrapado por la capa de óxido utilizado para realizar los análisis mediante microsonda electrónica.

NOMBRE	REGRESION	PENDIENTE	EDAD CALCULADA	EROR +/- (años)	EDAD ESTIMADA (años)
CORDOBA 1	0,9948	1,07543E-11	1474	50	2000-1500
CORDOBA2	0,98734	1,12721E-11	1407	100	2000-1500
CADIZ A	0,99315	1,93153E-11	821	90	900-800
CADIZ B	0,9934	1,91218e-11	829	60	900-800
MIJANGOSA	0,99192	1,63015E-11	972	90	1600-1500
MIJANGOS B	0,99319	1,67738E-11	945	35	1600-1500
BURGOS A	0,99082	1,04768E-11	1513	50	1600-1500

TABLA 2. Valores de regresión de las rectas Coeficiente interdifusional-Z, Pendiente de dichas rectas y edad estimada en años, así como el error de cada una de las muestras estudiadas. Se indica también la edad atribuida a cada muestra por los arqueólogos responsables de cada una de las excavaciones.

## CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos caben las siguientes observaciones y conclusiones:

- Al tratarse de un método nuevo se han variado las condiciones de medición de los datos experimentales llegando a la conclusión de que se mejora la precisión a medida que se reduce la distancia entre los "pinchazos", siendo la distancia óptima de medición de 2/3 micras, reduciéndose el error cuanto menor es el intervalo de distancia, al quedar mejor definida la curva.
- El error cometido se encuentra entre el 4 y el 10%, por lo que los tiempos estimados se consideran lo suficientemente significativos y fiables.
- Se puede hablar de resultados consistentes ya que los ensayos duplicados en una misma pieza, como los realizados en piezas diferentes generan resultados similares.
- Sería aconsejable, para reducir el error y hacer mas preciso el sistema, delimitar mejor la curva

interdifusión-concentración utilizando un mayor número de muestras patrón.

- La edad obtenida es la que tiene la pieza desde el momento de su enterramiento y no desde el de su fabricación.
- En los caso de las muestras procedentes de Córdoba, Burgos y de Cádiz la datación estimada por este método coincide con la de los arqueólogos, mientras que en las piezas procedentes de Burgos (Mijangos) hay cierto desfase.
- El número de piezas estudiado aún no es significativo como para validar el método de datación, sin embargo, los resultados parecen tener un fundamento lo suficientemente sólido para continuar la investigación.
- Las ventajas de éste modelo de datación son su sencillez y el carácter semidestructivo, al afectar sólo a la parte exterior de la pieza metálica que se elimina en los procesos de restauración.

## BIBLIOGRAFÍA

### BOKSHTEIN, B.S.

1980 *Difusión en metales*. Ed. Mir, Moscú.

### GONZÁLEZ FERNÁNDEZ J.A. Y OTROS

1984 *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. Consejo Superior de investigaciones científicas, CENIM. Madrid.

1979 *Historia de España*. Ed. EDAF. Madrid

### OTERO HUERTA E.

1997 *Corrosión y degradación de materiales*. Ed. Síntesis. Madrid.

### REED-HILL.

1980 *Principios de la metalurgia física*. Ed. Continental, México.