Acta I

POSIBILIDADES DE APLICACIÓN DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS-X AL ANÁLISIS TOPO-NOLÓGICO DEL PAPEL ANTIGUO

José Sánchez Real

RESUMEN

La Fluorescencia de Rayos-X Dispersiva en Energía (EDXRF) es una técnica analítica no destructiva y no agresiva que no precisa de toma de muestra. A estas ventajas se suman las del equipo desarrollado por la Unidad de Arqueometría del ICMUV: facilidad de operación y portabilidad, que permiten obtener resultados analíticos "in situ" y en tiempo real.

En este trabajo presentamos las posibilidades de aplicación de la EDXRF en el análisis, caracterización e identificación de los elementos químicos presentes en la carga o relleno del papel y su posible correlación con otras variables como procedencia, época, vías de comercialización, etc.

INTRODUCCIÓN

Si un hecho merece ser integrado en la Historia, hay que situarlo en el espacio y el tiempo de la forma más concreta posible, con números, coordenadas y fechas. Hay que medirlo, operación esta que en muchas ocasiones no es lo rigurosa que se quisiera, por lo que con frecuencia el trabajo no deja de ser cualitativo.

En el caso del papel sus características han permitido que sea posible establecer una relación entre algunos de sus elementos y el tiempo, y así hoy día se puede fechar un papel y conocer su origen con cierta precisión gracias a la filigrana o marca de agua. Por otra parte el paso de la fabricación artesana manual a hacerlo a máquina, de discontinuo a continuo, de papel para escribir a papel para imprimir, etc., quedó reflejado en la textura del papel. No es este el momento de hacer un planteamiento general de la cuestión pero no hay duda que la naturaleza y características de estos elementos dejaron huella.

Son variados los trabajos en los que, empleando diversas técnicas analíticas, se ha estudiado la composición de las tintas empleadas, el tipo de papel, e incluso se ha establecido sin ambigüedades la cronología de diversos escritos y anotaciones de los documentos (Kusko et al. 1984). Dentro de este tipo de estudios, la fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF) ofrece interesantes posibilidades para determinar qué elementos están presentes en papel y tinta, los elementos añadidos durante el proceso de manufacturación, los añadidos por el usuario y los asociados a las alteraciones sufridas por agentes externos(Carriveau y Shelley, 1982).

La Unidad de Arqueometría del ICMUV ya ha aplicado con éxito la EDXRF al estudio e identificación de alteraciones en muestras de papel (Ferrero et al., 1997). La ventaja más importante de estos análisis radica en que no son destructivos para la muestra analizada y en la rapidez de obtención de resultados, el equipo disponible presenta la ventaja adi-

cional de ser un módulo portátil que permite realizar los análisis "in situ" en el lugar de ubicación de las muestras de papel.

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El equipo de EDXRF está integrado por una fuente de rayos-X de 50 kV de voltaje máximo y 1 mA de intensidad máxima que produce un flujo de rayos-X procedente de un ánodo de Rodio. Los rayos-X característicos emitidos en una dirección determinada por la muestra, que ha sido excitada por el flujo incidente, son colectados por un detector de Si-pin de 300 eV de resolución (FWHM a 5.9 keV) refrigerado por efecto Peltier. La señal electrónica procedente del detector es procesada y dirigida a un analizador multicanal dispuesto en un PC portátil (Figura 1).

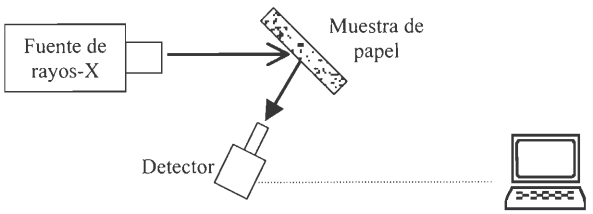

Figura 1.- Esquema del dispositivo experimental de EDXRF. El haz incidente (→) procedente del tubo de rayos-X induce transiciones electrónicas en los elementos de la muestra que producen un haz de rayos-X característicos (➔) que son emitidos por la muestra. Este haz es detectado y procesado para su análisis.

A la salida de la fuente se hace pasar el haz por un colimador de metacrilato con abertura de 5 mm para delimitar con exactitud la zona de irradiación. El conjunto fuente-detector está integrado en un dispositivo mecánico sobre un trípode que lo convierte en un equipo modular transportable de reducidas dimensiones y de fácil operación.

METODOLOGÍA

En una primera aproximación se pueden reducir a tres los elementos internos que constituyen lo que hoy entendemos por papel, diferenciados por su naturaleza de los que podríamos llamar elementos externos como podría ser el tamaño de la hoja.

Los tres elementos internos son: el referente a la naturaleza de la materia base que es la fibra (vegetal, animal, artificial); el referente al aglutinante (goma, resina, cola); y el homogeneizante -relleno o carga- de naturaleza mineral (alúmina, baritina, bauxita, calcita, caolín, sepiolita, talco, teso) insolubles y fáciles de reducir a polvo fino. En este último referente podrían incluirse los pigmentos.

Por otra parte, el hecho de que una especie mineral no sea un compuesto químicamente puro y pueda estar acompañado de unas impurezas que son características del yacimiento del que procede el mineral, permitiría por el uno conocer el otro. Mediante esta metodología se está intentando localizar los yacimientos de hematites roja utilizados como pigmento de la cerámica ibérica y relacionarlos con los emplazamientos o poblados ibéricos que los utilizaron (Sánchez Real, 1979).

Si irradiamos una muestra de papel con el haz de rayos-X procedente de la fuente, el análisis de los rayos-X emitidos por la muestra nos mostrará las señales de los átomos que recibieron la radiación inicial, lo cual, a su vez, aportará información sobre los elementos que integran los compuestos químicos de naturaleza inorgánica que están en la base, aglutinante y carga del papel. Mientras que la base y el aglutinante son compuestos orgánicos que no pueden ser identificados por la EDXRF, la carga está formada por compuestos inorgánicos de cuyos espectros de fluorescencia podremos obtener información cualitativa, y bajo ciertas condiciones cuantitativa, de los elementos presentes.

En nuestra metodología partimos de la premisa lógica de que los fabricantes de papel de una zona determinada hayan utilizado como carga el mineral del yacimiento más cercano. Es más, durante un cierto tiempo el fabricante de un lugar, salvo fuerza mayor, utilizará siempre el mismo mineral. Por lo tanto, los análisis de fluorescencia podrían ayudar a conocer de que zona y de que tiempo es un papel determinado. Hay que decir que estos datos y conclusiones deberán compararse y complementarse, a posteriori, con otras técnicas analíticas (de las cuales la Unidad de Arqueometría del ICMUV posee una amplia gama) y otros estudios como puede ser el del uso de las filigranas.

Por último, queremos señalar que el análisis de papel por medio de fluorescencia de rayos-X hace tiempo que está siendo utilizado como inestimable auxiliar. En este sentido, queremos reseñar los trabajos realizados por Ferrero et al. (1997) para conocer las alteraciones sufridas por el papel y así orientar su conservación y restauración, a partir de los análisis efectuados directamente sobre el papel sin tomar muestras. Y los trabajos de Sistach (1997) en el que sobre pequeñas muestras de papel realiza microanálisis de fluorescencia mediante microscopía electrónica con objeto de identificar el pigmento usado para colorear el papel una vez fabricado.

CONCLUSIONES

Proponemos por primera vez analizar por fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF) la carga o relleno del papel para conocer su naturaleza y buscar las relaciones que puedan existir entre papeles de distintos centros fabriles y de diferentes épocas, y abrir de esta forma un nuevo camino a la investigación. La metodología de trabajo consistiría en los análisis de fluorescencia de los papeles de archivos bien documentados, y por otro lado, una vez identificada la carga o relleno localizar los yacimientos minerales más cercanos a los emplazamientos de los molinos papeleros para tratar de establecer la procedencia del mineral utilizado en la carga. Se empezaría a trabajar con papeles de una misma zona a lo largo de unos siglos, y con papeles coetáneos pero de zonas distintas y distantes

Como conclusión podemos afirmar que se trata de un proyecto multidisciplinar que integraría a historiadores del papel, archiveros, físicos y geólogos, y cuyas conclusiones pueden ser trascendentales para la historia del papel.

José Sánchez Real

BIBLIOGRAFÍA

Carriveau, G.W. y Shelley, M.. **A study of Rembrandt drawings using X-ray fluorescence.** *Nucl. Instr. and Meth., 193(1982)297-301.*

Ferrero J.L.; Roldán C., Vergara, J. **Identificación por fluorescencia de rayos-X de alteraciones en muestras de papel.** *II Congreso Nacional de Arqueometría, Zaragoza 16-19 Septiembre de 1997.*

Kusko, B.H.; Cahill, T.A.; Elred, R.A.; Swab, R.N. *Nucl. Instr. and Meth. B3(1984)689.*

Sánchez Real, J. **Análisis del pigmento de la cerámica ibérica de Fonscaldes (Tarragona).** *Butlletí Arqueologic V, 1 (1979) 3-10.*

Sistach, C. **El papel árabe en la Corona de Aragón.** *II Congreso Nacional de Historia del Papel en España. Cuenca, 1997.*