

Aplicació d'anàlisi d'isòtops en la investigació arqueometal·lúrgica

Ignacio Montero Ruiz, Mark Hunt Ortiz

Introducció

Un dels principals problemes a resoldre en la investigació arqueometal·lúrgica és la qüestió de la procedència del metall amb el qual estan elaborats els objectes i la determinació dels tallers i les rutes de comercialització i distribució de les primeres matèries i dels productes metàl·lics. Els primers estudis basats en tècniques d'anàlisi elemental intentaven trobar resposta a aquesta pregunta a partir de la diferent presència d'elements minoritaris (1-0,1%) i traces (< 0,1%) en els metalls i aliatges. Així, els grans corpus d'anàlisi iniciades a partir de la dècada dels anys trenta del segle XX, i desenvolupades durant les dècades dels anys cinquanta i seixanta, tenien com a objectiu determinar aquests mecanismes de distribució, concebuts, a més, sota les premisses de l'arqueologia difusionista (MONTERO, 2002: 58). No obstant això, les expectatives s'anaren frustrant a mesura que augmentava el volum d'informació disponible i la discriminació d'àrees es feia inviable pel que fa a la fiabilitat per la presència d'impureses similars en zones geogràficament distintes i en períodes cronològics diferents. A més, els estudis tecnològics i experimentals realitzats als anys setanta confirmaven les transformacions que la composició química d'un metall sofria, des del seu origen mineral, en els processos de reducció i tractaments posteriors als quals podia veure's sotmès. D'aquesta manera, els estudis de composició van quedar descartats de manera general per a analitzar i discriminar la procedència dels metalls, encara que a una escala local o regional

puguin aportar en alguns casos dades d'interès sobre les característiques de les produccions metal·lúrgiques (MONTERO, 1998).

Les esperances per a afrontar amb èxit el tema de la procedència del metall van recaure, llavors, en les anàlisis d'isòtops de plom. Els principis en els quals es basen i les tècniques d'anàlisi havien estat desenvolupades inicialment per a l'estudi de les formacions geològiques minerals des de la dècada dels anys trenta del segle XX. No obstant això, no és fins a principis de la dècada dels anys seixanta que Robert H. Brill es planteja la possibilitat de la seva aplicació en material arqueològic. Entre 1963 i 1965 es van realitzar les primeres mesures sobre objectes de plom al Departament de Química del Laboratori Nacional de Brookhaven (EUA), dintre un projecte destinat a confirmar la viabilitat de discriminació de la procedència del plom (BRILL I WAMPLER, 1967). Entre els primers materials estudiats també hi havia alguns vidres i vidriats de ceràmica, materials en els quals el plom és part fonamental. L'espectre de metalls susceptibles d'estudi per isòtops de plom es va anar ampliant inicialment a monedes tant de bronze com de plata (BRILL I SHIELDS, 1972), per a acabar d'englobar tota la metal·lúrgia de base coure. De moment ha quedat al marge d'aquests estudis l'or, i en el cas del ferro existeixen problemes específics que han fet que fins al moment la seva aplicació no tingui resultats satisfactoris de discriminació a escala general (SCHWAB [*et al.*], 2006).

Des de finals de la dècada dels anys setanta del segle XX, Noel Gale comença la seva utilitza-



Figura 1. L'investigador Noel Gale, que impulsà i desenvolupà l'aplicació d'isòtops de plom a l'arqueologia des de la dècada dels anys setanta, continua actualment amb la investigació sobre la possible aplicació d'altres isòtops.

ció sistemàtica centrant-se principalment en els metalls de les cultures de la Mediterrània oriental i desenvolupant un ampli programa al llarg de diversos anys en col·laboració amb Sophia Stos-Gale, des de l'*Isotrache Laboratory* de la Universitat d'Oxford (GALE, 1978; GALE I STOS-GALE, 1981; 2002). A la dècada dels anys vuitanta els seus treballs van ser la principal referència per al posterior desenvolupament de la seva ocupació en la investigació arqueometal·lúrgica amb l'aparició d'altres laboratoris d'anàlisi, tant a Anglaterra i als EUA com en altres països d'Europa. Entre ells destaquen la Universitat de Bradford, l'Institut Max Planck de Heidelberg o la *Smithsonian Institution*. La generalització de laboratoris capaços d'abordar aquest tipus d'anàlisi ha permès la seva major aplicació i l'estudi en la metal·lúrgia d'altres regions del món. Als anys noranta i a principis del segle XXI una gran part dels treballs dedicats a la metal·lúrgia antiga ja inclouen anàlisi d'isòtops de plom.

A més, les anàlisis d'isòtops de plom són utilitzades en alguns estudis històrics sobre contaminació ambiental, i a través d'ells s'està estudiant l'impacte de la metal·lúrgia en les seves diferents etapes en l'àmbit mundial, especialment a través de les mostres recollides a Groenlàndia pel *North Greenland Ice Core Project* (ROSMAN [et al.], 1997).

Principis en els quals es basen les anàlisis

El plom està constituït per quatre isòtops¹ que, excepte en un cas, són resultat de la desintegració dels elements radioactius. Les sèries de transformació d'aquests elements radioactius acaben en isòtops estables de plom, però el temps transcorregut en aquesta transformació és diferent per a cadascun d'ells a causa de la seva diferent «vida mitjana». Per això en el cas del plom, a diferència d'altres elements en els quals es manté sempre una proporció constant entre els isòtops, la proporció d'isòtops varia fonamentalment segons la combinació de dos factors: l'edat del dipòsit, ja que, com s'ha indicat, els temps de transformació de les tres sèries són diferents, i la quantitat original present de cadascun dels elements radioactius en el magma de formació de la mineralització, ja que a major quantitat d'àtoms d'un element es produeix un major nombre d'isòtops de plom finals en la seva sèrie de transformació. La tècnica d'isòtops de plom estableix la relació o proporció entre els isòtops Pb-208 (procedent del tori), Pb-207 (procedent de l'actini, que al seu torn procedeix del U-235), Pb-206 (procedent de l'urani 238) i

1. Un isòtop d'un element és un àtom que presenta el mateix nombre atòmic però diferent massa, a causa del fet que el nucli conté un nombre diferent de neutrons.

el Pb-204 (isòtop no radiogènic) (HUNT, 1998; SANTS ZALDUEGUI [et al.], 2003).

La relació establerta per a una mineralització no té un valor fix, sinó que presenta variacions producte de petites diferències de concentració en el dipòsit, i constitueix el que s'anomena *camp isotòpic*. La seva aplicació arqueològica es basa en el fet que ploms de diferents dipòsits presenten camps isotòpics diferenciats i en el fet que aquesta signatura isotòpica no s'altera en els processos metal·lúrgics, és a dir, no hi ha fraccionament en termes tècnics.

Des del principi també van ser reconegudes algunes limitacions per a identificar amb seguretat l'origen de la matèria primera utilitzada en un metall. Aquestes poden sintetitzar-se en tres punts (HUNT, 1997):

1. La barreja de ploms de diferent procedència com a conseqüència de pràctiques de reciclatge de metall. La reamortització de metall, és a dir, la refosa i barreja de metalls d'orígens diferents genera una relació isotòpica distinta de qualsevol de les mineralitzacions originals de procedència, de manera que queda més o menys pròxima a cadascuna d'elles segons la major o menor proporció de metall present en la barreja i de la major o menor quantitat de plom en la font d'origen, de forma que té més pes en el resultat final el que més aporta. El reciclatge de materials d'una única procedència no genera problemes, però la diversitat de proveïment no és una excepció en la metal·lúrgia antiga.

2. La discriminació real entre totes les possibles fonts de matèria primera, ja que existeixen encavallaments més o menys complets entre mineralitzacions formades en una zona concreta durant el mateix període geològic. A més, aquesta interpretació està condicionada per la informació geològica disponible. L'ocupació dels isòtops de plom requereix una investigació exhaustiva de les mineralitzacions existents en la zona d'estudi per a tenir la seguretat que la relació que s'estableix entre metall i matèria primera és correcta. Aquest treball significa un gran esforç, que resulta difícil de completar a curt termini, especialment en regions riques com la península Ibèrica.

3. L'existència de dipòsits anòmals, amb camps isotòpics amplis, que poden presentar dificultats interpretatives.

En general, s'accepta que el mètode té major grau de fiabilitat en el sentit negatiu; és a dir, si

una mostra no queda inclosa en l'interval establert per a una mineralització, es pot suposar que no procedeix d'ella.

A més d'aquestes limitacions, en la literatura científica d'aquestes últimes dècades s'han estat discutint diversos aspectes sobre l'obtenció i la fiabilitat de les dades, així com aspectes sobre la seva correcta interpretació. Els principals temes que estan o han estat sota discussió per a fixar la validesa de la tècnica en la identificació del mineral emprat en un metall són els següents:

- a) *El fraccionament*. És a dir, si la relació isotòpica es veu alterada durant els processos metal·lúrgics. A pesar dels estudis previs realitzats sobre el tema, l'equip de la Universitat de Bradford (BUDD [et al.], 1996) planteja la necessitat d'aclarir el tema. No obstant això, els seus dubtes han quedat buidats en noves publicacions de Gale i Stos-Gale (1996) i de Macfarlane (1999), on es justifica que no es produeix una evaporació significativa de plom durant la reducció del metall, ni en les successives foses, que pugui alterar aquestes relacions a causa d'una major facilitat d'evaporació dels isòtops lleugers. És un tema, no obstant això, que afecta la pròpia tècnica d'anàlisi, especialment en el procés d'ionització tèrmica de mesura, que ha de ser corregida mitjançant el control amb patrons.

- b) *Delimitació dels camps isotòpics*. Són diversos els aspectes debatuts. En primer lloc, cal determinar el nombre de mostres necessari per a caracteritzar una mineralització de manera fiable. En general s'ha acceptat que un nombre de vint mostres geològiques podria caracteritzar i recollir la variació isotòpica, però en la majoria dels casos els mostres solen ser més reduïts. Recentment Baxter [et al.] (2000) argumenten a favor d'un major nombre de mostres de referència (fins a quaranta), atès que no sempre es dona una distribució normal dintre un camp isotòpic. A més, en segon lloc, falta determinar com es pot realitzar un mostreig representatiu de les diferents zones d'una mina. En tercer lloc, es discuteix la validesa de la caracterització dels dipòsits de coure a través únicament de mostres de galena, sulfur de plom, que apareixen en paragènesi. Encara que teòricament no sol haver-hi diferències entre les galenes i els minerals de coure associats, seria preferible treballar amb minerals de coure, ja que existeixen alguns casos

anòmals, fins i tot de variació entre les formacions primàries i secundàries d'un dipòsit. En alguns casos la mineralització de coure pot ser distinta en edat i composició que una de plom-zinc pròxima a ella, amb un resultat isotòpic diferent, com passa en el cas de Great Orme. Per això és important determinar la zonació i la paragènesi de tota mineralització (IXER, 1999: 44).

c) *Anomalies en els camps isotòpics.* En algunes mineralitzacions apareixen valors de distribució amplis i caòtics, que impedeixen definir un camp isotòpic concret, com a conseqüència de la presència d'elements radioactius. També s'han detectat dipòsits minerals amb diverses fases genètiques de formació que poden proporcionar dos o tres camps per a una mateixa mina. Aquestes circumstàncies no són tan excepcionals com inicialment es creia, ja que s'han constatat anomalies radiogèniques en mines amb explotació prehistòrica, com Great Orme (Gal·les) o Mount Gabriel (Irlanda) (ROHL I NEEDHAM, 1998: 33-34), i diverses fases genètiques s'han detectat també en les mines Ross Island (Irlanda) o Cala, a la província de Huelva (HUNT, 2003).

d) *Representació gràfica.* Un problema afegit a la delimitació de camps isotòpics és la manera de representar-los gràficament. Existeixen diferents combinacions de ràtios entre els isòtops, però habitualment es calculen les ràtios dels isòtops $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Es trien aquelles que presenten major discriminació, per a generar els gràfics, i aquestes solen ser en arqueologia les rà-

tios basades en l'isòtop de referència ^{206}Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), mentre que en geologia se sol usar l'isòtop ^{204}Pb com a referència (SANTS ZALDUEGUI [*et al.*], 2003: 31-32). Amb aquestes ràtios, qualsevol anàlisi ocupa una posició dintre un espai tridimensional. La forma de delimitar la distribució real d'un dipòsit mineral es fa mitjançant el·lipses en una doble representació bidimensional. Aquesta lectura plana pot mostrar encavallaments que amb una perspectiva rodada no ho són i per això s'ha debatut el fet de si és la forma més adequada de presentar les dades. S'han fet alguns intents mitjançant anàlisis discriminants, amb bons resultats, malgrat que encara no s'ha acceptat de manera generalitzada, ja que es considera que l'anàlisi discriminant és útil quan es treballa amb un ampli nombre de variables, mentre que les dades isotòpiques configuren únicament tres dimensions (ROHL I NEDHAMM, 1998: 35).

e) *Influència dels elements aliats.* L'estany no constitueix, en principi, un problema en els aliatges de base coure, perquè la quantitat de plom que aporta al metall és significativament petita, entorn d'una centèsima part del contingut en el coure, per la qual cosa la distorsió que genera en la relació isotòpica és mínima, i queda dintre els marges d'error de la pròpia tècnica. El cas del plom en els aliatges ternaris és diferent, ja que la quantitat afegida de plom és molt superior a la que normalment conté el coure, per la qual cosa en percentatges superiors al 3% de Pb els isòtops indiquen preferentment l'origen del plom aliat.

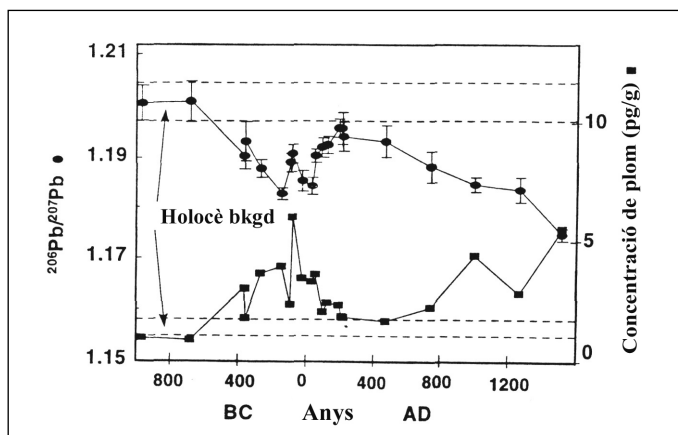


Figura 2. Reconstrucció de contaminació històrica obtinguda dels sediments polars segons Rosman [*et al.*] (1997: fig. 1). Canvis en la concentració de plom (corba inferior) i canvis en l'origen del plom segons la ràtio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (corba superior).

La investigació a la península Ibèrica

L'aplicació de les anàlisis d'isòtops de plom a la investigació arqueometal·lúrgica de la península Ibèrica ha començat amb cert retard i ha depès de la col·laboració amb laboratoris estrangers. Encara que la primera anàlisi publicada data de 1985 en escòries de plata de Riu Tinto (CRADDOCK [et al.], 1985), no es plantegen els primers estudis de major abast fins ben entrada la dècada dels anys noranta del segle XX. Curiosament la seva aplicació en el camp geològic tampoc no va tenir gran desenvolupament, per la qual cosa el marc comparatiu per a les mostres arqueològiques era molt reduït i exigiria un esforç inicial complementari de caracterització de les mineralitzacions de referència.²

El primer intent de treballar amb materials peninsulars parteix del Projecte Gates, al sud-est peninsular, en col·laboració amb l'*Isotracc Laboratory* d'Oxford. Els resultats d'isòtops de plom es componen de 30 mostres d'objectes i 58 de minerals de 9 procedències (STOS-GALE [et al.], 1995; STOS-GALE [et al.], 1999; STOS-GALE, 2001).

El segon grup d'anàlisis procedeix del sud-oest, dintre els treballs realitzats per Mark Hunt (2003), també a l'*Isotracc Laboratory* d'Oxford i presentats en la seva tesi doctoral defensada a la Universitat de Sevilla l'any 1998. La tesi de Hunt (2003) aporta 95 anàlisis de materials arqueològics (52 d'elles dedicades al tema de la plata en el bronze final i període orientalitzant) i 62 de minerals de la zona.

Un altre conjunt de materials estudiat va ser el de les coves sepulcral de l'illa de Menorca. En aquest cas, es tracta exclusivament de 30 anàlisis de peces de metall dels aixovars de tres coves sepulcral realitzades també a Oxford, però sense aportació de dades sobre les mineralitzacions de coure de les Illes Balears (STOS-GALE, 1999).

És en aquests moments finals del segle XX i d'inicis del XXI quan altres grups d'investigació comencen a utilitzar aquesta tècnica, i s'amplia el seu ús gràcies a l'arrencada del Servei de Geocronologia i Geoquímica Isotòpica de la Uni-

versitat del País Basc.³ Malgrat que la majoria d'aquests resultats encara no estan disponibles per les dilacions en la publicació de revistes i congressos científics, és perceptible l'interès creixent en la seva utilització a la metal·lúrgia de diferents èpoques. Així, per al calcolític s'han iniciat les investigacions del jaciment de Zambujal (Portugal) sota la direcció de Miguel Kunst, del jaciment de San Blas (Cheles) dirigit per Víctor Hurtado, o del jaciment de Cabezo Jurélas i altres jaciments de Huelva sota la direcció de Francisco Nocete (SÁEZ [et al.], 2004). Les anàlisis en aquests projectes s'han realitzat en diferents laboratoris. Per al bronze final s'han ampliat les dades obtingudes per Hunt sobre la Ria de Huelva (MONTERO [et al.], 2006), i s'estan estudiant materials de jaciments com El Carambolo. Amb relació a materials o minerals peninsulars, poden citar-se també els treballs sobre lingots de plom d'època romana localitzats en diversos pecis (TRINCHERINI [et al.], 2001).

Finalment hem de fer referència al projecte coordinat «Plata preromana a Catalunya»,⁴ en el qual la caracterització per isòtops de plom d'objectes de plata i plom constitueix un dels eixos principals de la investigació.

Paral·lelament, les referències geològiques comparatives també s'han incrementat amb les publicacions de Tornos i Chiarada (2004) per a les mineralitzacions d'Óssa Morena, de Santos Zalduegui [et al.] (2004), per a la Vall de l'Alcúdia, de Linares i Los Pedroches, de Canals i Cardellach (1997), per a les serralades costaneres catalanes, o de Marcoux (1997) per a la Feixa Pirítica.

3. Encara que el Servei funciona des de l'any 1997, fins al 2001 no es van començar a fer anàlisis isotòpiques de Pb en galenes i mostres arqueològiques mitjançant TIMS. El servei ofereix, a més, altres tècniques d'anàlisi, com anàlisis elementals mitjançant espectrometria de masses amb font de plasma (ICP-MS).

4. El projecte, subvencionat pel Ministeri d'Educació i Ciència (HUM2004-04861-C03) i la coordinadora del qual és Núria Rafel de la Universitat de Lleida, es va iniciar el dia 13 de desembre de 2004 i finalitzarà l'any 2007. Les anàlisis d'isòtops de plom es realitzen al laboratori de la Universitat del País Basc, i en el moment de redactar aquest treball disposa de 36 mostres geològiques i de 40 d'arqueològiques ja analitzades.

2. Són escasses les dades anteriors a l'any 1990. Entre elles es poden citar les anàlisis de minerals de la zona de Cartagena (GRAESER I FRIEDREICH, 1970).

Noves línies d'investigació

A l'última dècada han començat algunes investigacions orientades a determinar la viabilitat de l'aplicació d'anàlisi d'isòtops de coure, zinc i estany. Malgrat que encara som en una situació preliminar, els resultats assenyalen expectatives favorables per a abordar determinats aspectes de

la producció metal·lúrgica, ja sigui de manera separada o amb informació combinada amb els isòtops de plom. Aquestes possibilitats s'han obert gràcies al desenvolupament de tècniques d'anàlisi de major precisió.

L'any 1995 Budd i altres autors plantejaven la possibilitat que el fraccionament de l'estany durant els processos de refosa de metalls de

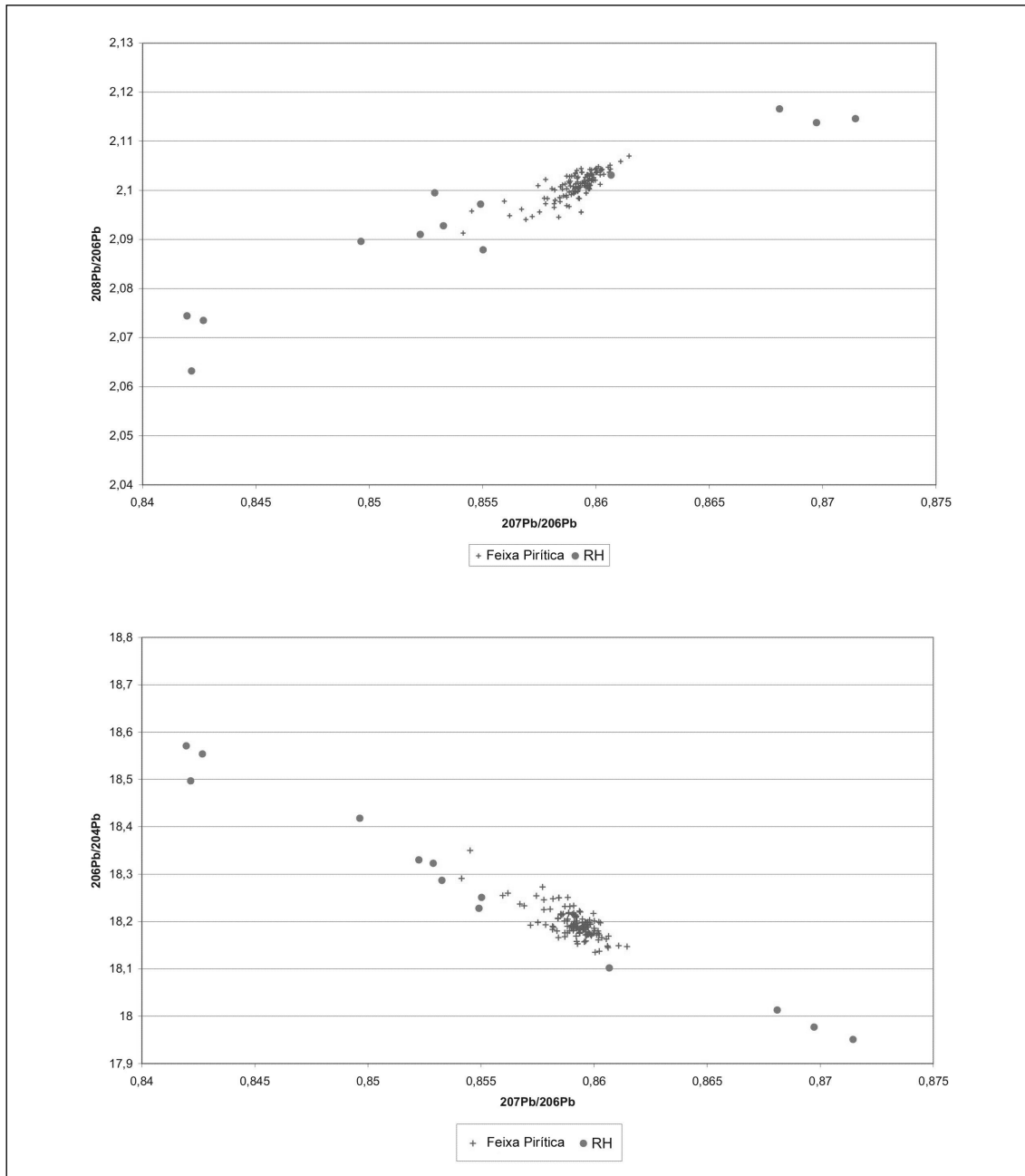


Figura 3. Representació en gràfics bidimensionals, habituals en els estudis arqueològics. A la figura es mostren els resultats dels objectes analitzats del *Depòsit de la Ría de Huelva* amb relació a les dades de la mineralització de la Feixa Píritica, i s'observa la falta de coincidència en ambdós gràfics, fet que permet deduir que cap d'aquests objectes utilitzà metall procedent d'aquests dipòsits minerals.

bronze fos significatiu, dada que permetria identificar metalls reciclats. Aquesta identificació permetria, al seu torn, orientar el mostreig d'isòtops de plom eliminant mostres amb potencial barreja de metalls de diferent origen. No obstant això, l'estudi de Gale (1997) va semblar demostrar que l'estany no sofria fraccionament durant els processos metal·lúrgics, de manera que invalidava el plantejament anterior, però obria les portes a la seva possible utilització en l'estudi de la procedència de l'estany, tema clau en la metal·lúrgia del Pròxim Orient i d'Europa.

A pesar de ser l'element amb major nombre d'isòtops estables (10) i amb major diferència de massa (^{112}Sn a ^{124}Sn), es creia que les seves ràtios eren constants en la naturalesa. No obstant això, els primers treballs que s'han realitzat emprant espectròmetres de massa més precisos (MC-ICPMS) semblen apuntar que existeixen petites variacions naturals, encara que és necessari determinar fins a quin punt té caràcter discriminatori sobre l'origen d'aquest metall i quina escala geogràfica. El treball de Begemann [*et al.*] (1999) indicava una clara separació entre els bronzes centreeuropeus i els d'Anatòlia. Per altra banda, Gale i Stos-Gale (2002: 291-297) mostraven l'existència de variacions en els isòtops d'estany de diferents dipòsits minerals i algunes diferències en els lingots de l'Egeu analitzats. Per tant, aquests primers resultats obren una línia que en els pròxims anys haurà de precisar la seva aplicabilitat als materials arqueològics, els procediments analítics a seguir i les circumstàncies que produeixen el fraccionament.

En el cas dels isòtops de coure (^{63}Cu i ^{65}Cu) la seva variació natural també ha començat a ser investigada recentment, igual que el seu possible fraccionament en el procés metal·lúrgic (GALE [*et al.*], 1999). Els resultats assenyalen la seva potencialitat de futur en estudis de procedència i les primeres anàlisis sobre material arqueològic (lingots tipus pell de bou de la Mediterrània) mostren diferències en la seva signatura isotòpica.

Pot esmentar-se un últim grup d'anàlisis d'isòtops: es tracta de l'osmi i la seva aplicació se centra en l'or. L'osmi apareix vinculat a les inclusions dels elements del grup del platí en l'or. L'única referència que coneixem (JUNK, 2001)

de la seva aplicació és un estudi sobre monedes cèltiques.

Totes aquestes noves aplicacions estan a l'espera de confirmar la seva potencialitat i d'acumular la informació suficient per a permetre valorar correctament el significat de les diferències de signatures amb relació al problema arqueològic de la procedència del metall utilitzat en la metal·lúrgia antiga. Probablement la seva aplicació en conjunció amb les anàlisis ja consolidades d'isòtops de plom ofereixen una via adequada per a resoldre les qüestions encara pendents.

Abstract

Application of Isotopic analysis in archaeometallurgy research

Isotopic analysis of archaeological metals plays a key role in provenance and trade/exchange studies. These analytical techniques were developed originally in the field of Earth Sciences for the study of rocks and minerals, but since the 60s of the XX century have also been used for the analysis of many ancient materials (metals, glass and glazed pottery). Of particular interest for tracing the provenance of metals is lead (Pb). Depending on age, type and geochemical composition of the ore source, different isotopic compositions are found. Due to isotopic ratios not changing through the metallurgical processes (smelting and melting), the isotopic fingerprint of one metal can be linked with the ore sources. Recent investigations with Cu, Sn and Os isotopes provide new paths for the study of the metals provenance.

Resumen

Aplicación de análisis de isótopos en la investigación arqueometalúrgica

Los análisis de isótopos de los metales arqueológicos juegan un papel importante en los estudios de procedencia y comercio/intercambio. Estas técnicas analíticas fueron desarrolladas originalmente en el campo de las Ciencias de la Tierra para el estudio de rocas y minerales, pero desde los años sesenta del siglo pasado han sido también utilizadas para el estudio de muchos materiales antiguos (metales, cristal y cerámicas vi-

driadas). El plomo (Pb) es de particular interés para trazar la procedencia de los metales. Dependiendo de su edad, tipo y composición geoquímica de su origen, se pueden encontrar diferentes composiciones isotópicas. Ya que los ratios de isótopos permanecen invariables a través de los procesos metalúrgicos (fundición y fusión), la huella digital isotópica de un metal puede relacionarse con la fuente del mineral. Las investigaciones recientes con isótopos de Cu, Sn y Os proporcionan nuevos caminos para el estudio de la procedencia de los metales.

Referències bibliogràfiques

- BAXTER, M. J.; BEARDAH, C. C.; WESTWOOD, S. (2000). «Sample size and related issues in the analysis of lead isotope date». *Journal of Archaeological Science*, 27, p. 973-980.
- BRILL, R. H.; WAMPLER, J. M. (1967). «Isotope studies of ancient lead». *American Journal of Archaeology*, 71, p. 63-77.
- BRILL, R. H.; SHIELDS, W. R. (1972). «Lead Isotope Studies of Ancient Coins.» Dins: HALL, E. T.; METCALF, D. M. (ed.). *Methods of Chemical and Metallurgical Investigations of Ancient Coinage*. London: Royal Numismatic Society, Special Publication 8, p. 279-303.
- BRILL, R. H.; SHIELDS, W. R.; WAMPLER, J. M. (1973). «New Directions in Lead Isotope Research.» Dins: YOUNG, W. J. (ed.). *Application of Science in Examination of Works of Art*. Boston: Museum of Fine Arts, p. 73-83.
- BUDD, P.; HAGGERTY, R.; POLLARD, A. M.; SCAIFE, B.; THOMAS, R. G. (1995). «New heavy Isotope studies in Archaeology». *Israel Journal of Chemistry*, 35(2), p. 125-139.
- BUDD, P.; HAGGERTY, R.; POLLARD, A. M.; SCAIFE, B.; THOMAS, R. G. (1996). «Rethinking the quest for provenance». *Antiquity*, 70, p. 168-174.
- CANALS, A.; CARDELLACH, E. (1997). «Ore lead and sulphur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain)». *Mineralium Deposita*, 32, p. 243-249.
- CRADDOCK, P. T.; FREESTONE, I. C.; GALE, N. H.; MEEKS, N. D.; ROTHENBERG, B.; TITE, M. S. (1985). «The investigation of a small heap of silver smelting debris from Río Tinto, Huelva, Spain». Dins: CRADDOCK, P. T.; HUGHES, M. J. (ed.). *Furnaces and smelting technology in antiquity*. British Museum occasional Papers, 48, p. 199-217.
- GALE, N. H. (1978). «Lead isotopes and Aegean metallurgy». *Thera and the Aegean World I*. Thera and the Aegean World, London, p. 529-545.
- GALE, N. H. (1997). «The isotopic composition of tin in some ancient metals and the recycling problem in metal provenancing». *Archaeometry*, 39, p. 71-82.
- GALE, N. H.; STOS-GALE, Z. A. (1981). «Cycladic lead and silver metallurgy». *The Annual of the British School at Athens*, 76, p. 169-224.
- GALE, N. H.; STOS-GALE, Z. (1996). «Lead isotope methodology: the possible fractionation of lead isotope compositions during metallurgical processes». Dins: DEMIRCI, S.; ÖZER, A. M.; SUMMERS, G. D. (ed.). *ARCHAEOLOGY 94. 29th International Symposium on Archaeometry*. Ankara, p. 287-299.
- GALE, N. H.; STOS-GALE, Z. A. (2002). «Archaeometallurgical research in the Aegean». Dins: BARTELHEIM, M.; PERNICKA, E.; KRAUSE, R. (ed.). *The beginnings of metallurgy in the Old World*. Forschungen zur Archäometrie und Altertumswissenschaft, 1, p. 277-302. Verlag Marie Leidorf GmbH, Leidorf.
- GALE, N. H.; WOODHEAD, A. P.; STOS-GALE, Z. A.; WALDER, A.; BOWEN, I. (1999). «Natural variations detected in the isotopic composition of copper: possible applications to archaeology and geochemistry». *International Journal of Mass Spectrometry*, 184(1), p. 1-9.
- GRAESER, S.; FRIEDRICH, G. (1970). «Zur frage der altstellung und genese der blei-zink vorkommen der Sierra de Cartagena in Sapnien». *Mineralium Deposita*, 5 (4), p. 365-374.
- HUNT ORTIZ, M. A. (1998). «Análisis de isótopos de plomo aplicado a la arqueología». Dins: FERNÁNDEZ-MANZANO, J.; SARABIA, F. J. *Arqueometalurgia del bronce. Introducción a la metodología de trabajo*. Studia Archaeologica, 86. Valladolid: Universidad de Valladolid, p. 99-108.
- HUNT ORTIZ, M. A. (2003). *Prehistoric Mining and Metallurgy in South West Iberian Peninsula*. BAR, International Series, 1188. Oxford: Archaeopress.
- IXER, R. A. (1999). «The role of ore geology and ores in the archaeological provenancing of metals». Dins: YOUNG, S. M.; POLLARD, A. M.; BUDD, P.; IXER, R. A. (ed.). *Metals in Antiquity*. BAR International Series, 792, p. 43-52.
- JUNK, S.A. (2001). «Ancient artefacts and modern analytical techniques. Useful of laser ablation ICP-MS demonstrated with ancient gold coins». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 181, p. 723-727.
- MACFARLANE, A. (1999). «The lead isotope method for tracing the sources of metal in archaeological artefacts: strengths, weaknesses and applications in the western hemisphere». Dins: YOUNG, S. M.; POLLARD, A. M.; BUDD, P.; IXER, R. A. (ed.). *Metals in Antiquity*. BAR International Series, 792, p. 310-316.
- MARCOUX, E. (1997). «Lead Isotope Systematics of the Giant Massive Sulphide Deposits in the Iberian Pyrite Belt». *Mineralium Deposita*, 33, p. 45-58.
- MONTERO RUIZ, I. (1998). «Aprovechamiento de recursos minerales y comercialización de objetos metálicos: una perspectiva analítica». Dins: DELIBES, G. (coord.): *Minerales y metales en la prehistoria reciente. Algunos testimonios de su explotación y laboreo en la Península Ibérica*. Studia Archaeologica, 88. Valladolid: Universidad de Valladolid, p. 199-225.

- MONTERO RUIZ, I. (2002). «Metal y circulación de bienes en la Prehistoria Reciente». *Cypsela*, 14, p. 55-68.
- MONTERO RUIZ, I.; HUNT ORTIZ, M. A.; SANTOS ZALDUEGUI, J. F. (2006). «El depósito de la Ría de Huelva: procedencia del metal a través de los resultados de análisis de isótopos de plomo».
- NOCETE, F. (coord.). 2004. *Odiel: proyecto de investigación arqueológica para el análisis del origen de la desigualdad social en el suroeste de la península Ibérica*. Sevilla: Junta de Andalucía. Consejería de Cultura.
- ROHL, B.; NEEDHAM, S. (1998). *The circulation of metal in the British Bronze Age: the application of lead isotope analysis*. British Museum Occasional Paper, 102.
- ROSMAN, K. J. R.; CHISHOLM, W.; HONG, S. M.; CANDLONE, J.-P.; BOUTRON, C. F. (1997). «Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 BC to AD 300». *Environmental Science and Technology*, 31, p. 3413-3416.
- SÁEZ, R.; NOCETE, F.; CAMALICH, M. D. (2004). «La captación de materias primas para la metalurgia de Cabezó Juré». Dins: NOCETE, F. (coord.). 2004: *Odiel: proyecto de investigación arqueológica para el análisis del origen de la desigualdad social en el suroeste de la península Ibérica*. Sevilla: Junta de Andalucía. Consejería de Cultura, p. 265-269.
- SANTOS ZALDUEGUI, J. F.; GARCÍA DE MADINABEITIA, S.; GIL IBARGUCHI, J. I.; PALERO, F. (2004). «A Lead Isotope Database: The Los Pedroches-Alcudia Area (Spain): Implications for Archaeometallurgical Connections Across Southwestern and Southeastern Iberia». *Archaeometry*, 46(4), p. 625-634.
- SANTOS ZALDUEGUI, J. F.; GARCÍA DE MADINABEITIA, S.; GIL IBARGUCHI, J. I.; SÁEZ, R. (2003). «Los isótopos de plomo en arqueología: metodología analítica y ejemplos de aplicación». Dins: FELIU, J. M. [et al.] (ed.). *Avances en arqueometría 2003*. Cádiz: Universidad de Cádiz, p. 25-34.
- SCHWAB, R.; HEGER, D.; HÖPPNER, B.; PERNICKA, E. (2006). «The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach». *Archaeometry*, 48(3), p. 433-452.
- STOS-GALE, Z. (1999). «Informe sobre los análisis de artefactos metálicos de la Cova es Càrritx, Es Forat de Ses Artiges y la Cova des Mussol». Dins: LULL, V.; MICÓ, R.; RIHUETE, C.; RISCH, R. *Ideología y sociedad en la Prehistoria de Menorca. La cova des Càrritx y la cova des Mussol*. Consell Insular de Menorca, p. 643-650.
- STOS-GALE, S. (2001). «The development of spanish metallurgy and copper circulation in prehistoric southern Spain». Dins: GÓMEZ TUBIO, B.; RESPALDIZA, M. A.; PARDO, M. L. (ed.). *III Congreso Nacional de Arqueometría*. Universidad de Sevilla: 445-456.
- STOS-GALE, Z. A.; GALE, N. H.; HOUGHTON, J.; SPEAKMAN, R. (1995). «Lead Isotope data from the Isotrache Laboratory, Oxford: Archaeometry Data Base 1, Ores from the Western Mediterranean». *Archaeometry*, 37(2), p. 407-415.
- STOS-GALE, Z.; HUNT, M.; GALE, N. H. (1999). «Análisis elemental y de isótopos de plomo de objetos metálicos de Gatas». Dins: CASTRO, P.; CHAPMAN, R. W.; GILI, S.; LULL, V.; MICÓ, R.; RIHUETE, C.; RISCH, R.; SANAHUJA, M. E. *Proyecto Gatas 2. La dinámica arqueológica de la ocupación prehistórica*. Arqueología Monografías. Junta de Andalucía: 347-358.
- TORNOS, R.; CHIARADIA, M. (2004). «Plumbotectonic Evolution of the Ossa Morena Zone: Iberian Peninsula: Tracing the Influence of Mantle-Crust Interaction in Ore-Forming Processes». *Economic Geology*, 99, p. 965-985
- TRINCHERINI, P. R.; BARBERO, P.; QUARATI, P.; DOMERGUE, C.; LONG, L. (2001). «Where do the lead ingots of the Saintes-Maries-de-La-Mer wreck come from? Archaeology compared with Physics». *Archaeometry*, 43(3), p. 393-406.
- Ignacio MONTERO RUIZ és doctor en Geografia i Història (Prehistòria) per la Universitat Complutense de Madrid amb la tesi *Estudio arqueometalúrgico en el Sudeste de la Península Ibérica*, dirigida pel Dr. Manuel Fernández-Miranda. Actualment és Científic Titular a l'*Instituto de Historia* del CSIC. Des de 1986 treballa en el *Programa Arqueometalurgia de la Península Ibérica*, del qual és responsable des de l'any 2001 i que actualment disposa d'una base de dades propera a les 20.000 anàlisis de materials arqueològics de distintes etapes. En la seva activitat hi ha la realització d'anàlisis elementals mitjançant la tècnica d'espectrometria per fluorescència de raigs X. Actualment és investigador principal del subprojecte *Caracterización analítica de la producción metalúrgica protohistórica de plata en Cataluña* (HUM2004-04861-C03-02), dins el projecte *Plata prerromana en Cataluña* coordinat per la Dra. Núria Rafel de la Universitat de Lleida, en el qual la investigació amb isòtops de plom és part fonamental.
- Mark A. HUNT ORTIZ. *Master of Science* (Arqueometal·lúrgia) per l'*Institute of Archaeology*, de la Universitat de Londres, i doctor en Història per la Universitat de Sevilla, ha estat investigador visitant a l'*Isotrache Laboratory, Nuclear Physics Department, University of Oxford*, i a la *Smithsonian Institution* (Washington, D.C.). Actualment és investigador contractat al Departament de Prehistòria i Arqueologia de la Universitat de Sevilla i participa en diversos projectes nacionals i autonòmics relacionats amb l'aplicació de tècniques analítiques i la investigació de la mineria i la metal·lúrgia prehistòriques a la península Ibèrica.