

# ANÁLISIS "IN SITU" DE PINTURAS RUPESTRES LEVANTINAS MEDIANTE EDXRF

## IN SITU ANALYSIS OF MEDITERRANEAN CAVE PAINTINGS BY EDXRF

C. Roldán<sup>1</sup>, S. Murcia-Mascarós<sup>1</sup>, J. Ferrero<sup>1</sup>, V. Villaverde<sup>2</sup>, R. Martínez<sup>3</sup>, P.M. Guillem<sup>3</sup> & E. López<sup>2</sup>

1. Instituto de Ciencia de Materiales de la Universidad de Valencia.
2. Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universidad de Valencia.
3. Museu de la Valltorta. Tirig, Castellón.

### RESUMEN

En este trabajo presentamos el análisis de la composición elemental de los pigmentos prehistóricos utilizados en las pinturas rupestres (~7000 a.C.) del abrigo IX de "La Saltadora" en Coves de Vinromà (Castellón) mediante espectroscopía EDXRF y mostramos las potencialidades de la técnica para realizar análisis no destructivos "in situ". Los análisis EDXRF han permitido identificar compuestos de manganeso en los pigmentos negros, y óxidos de hierro en los rojos y diseñar un protocolo de toma de muestras de los pigmentos para ser analizados mediante otras técnicas analíticas que aporten datos complementarios sobre su composición química, estructura y manufactura.

PALABRAS CLAVE: EDXRF, análisis "in situ", análisis no destructivos, pigmentos murales prehistóricos.

### ABSTRACT

Our aim in this research was to investigate the elemental composition of the prehistoric cave paintings (~7000 b.C.) located at the "La Saltadora" caves in Coves de Vinromà (Castellón, Spain) and to demonstrate the usefulness of portable EDXRF spectroscopy for in situ elemental analysis. Analysis of these red and black pigments by portable EDXRF shows the presence of iron and manganese compounds respectively and will facilitate future sampling decisions to use other analytical methods to obtain additional information about their chemical composition, structure and preparation techniques.

KEYWORDS: EDXRF, in situ analysis, non destructive analysis, prehistoric wall paintings.

### INTRODUCCIÓN

Las manifestaciones del arte prehistórico en forma de pinturas rupestres se encuentran, en la mayoría de los casos, en lugares de difícil acceso, lo que supone una severa restricción a los estudios analíticos que se pueden realizar "in situ". Uno de los objetivos del estudio de pigmentos prehistóricos es la identificación de la materia prima utilizada intentando determinar el modo de aplicación del pigmento sobre la roca y tratando de distinguir, entre las cargas mezcladas con el pigmento, las de origen natural o las añadidas deliberadamente por el artista. Para alcanzar este objetivo es necesario el análisis científico de los pigmentos y diseñar una metodología que nos permita obtener la máxima información con la mínima agresión. En este sentido, las técnicas analíticas disponibles se pueden clasificar en dos grandes grupos: las que permiten realizar análisis no destructivos sin toma de muestra y que pue-

den ser aplicadas "in situ" (fluorescencia de rayos-X, espectroscopía Raman) y las técnicas que requieren toma de muestra que posteriormente debe ser analizada en el laboratorio y que por tanto suponen una agresión (estratigrafía, difracción de rayos-X, microscopía electrónica, espectroscopía de infrarrojos, cromatografía, etc.). Si bien las técnicas que requieren toma de muestra ofrecen una información mas completa y detallada, las técnicas que no requieren toma de muestra y tienen la potencialidad de ser aplicadas "in situ", permiten una primera aproximación al estudio, con la posibilidad de diseñar un protocolo de análisis en el que la toma de muestras se limite a aquellos pigmentos con características especiales que requieran una batería de tests mas completa.

Hoy por hoy, entre las técnicas de análisis no destructivos aplicables "in situ", la que ofrece mejores prestaciones por potencialidad de opera-

ción, costes económicos y diseño de equipos portátiles es la fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF) (Cesareo et al., 1999; Ferrero et al., 1999; Roldán et al., 2004). La Unidad de Arqueometría (UA) del Instituto de Ciencia de los Materiales (ICMUV), ha diseñado un equipo EDXRF portátil integrado por un tubo de rayos-X y un detector Si-PIN de reducidas dimensiones que puede ser alimentado por un generador eléctrico a gasolina de 600 W. En colaboración con el Departamento de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Valencia y el Museo de la Valltorta, el equipo ha sido utilizado para la identificación, "in situ", de los elementos inorgánicos presentes en pinturas rupestres del entorno de la Valltorta (~7000 a.C.). Las conclusiones presentadas en este trabajo muestran la potencialidad de la técnica para discriminar pigmentos en función de los elementos identificados y para diseñar un protocolo que permita reducir las agresiones de toma de muestras para ser analizadas posteriormente en el laboratorio mediante otras técnicas. Su aplicación al abrigo IX de les Coves de la Saltadora proporciona resultados de interés para la comprensión del proceso de elaboración de sus figuras levantinas y de los materiales utilizados en su ejecución.

El Abrigo IX conserva un buen número de representaciones humanas y de animales con diferencias de estilo y temática suficientes como para ir referidas a un ritmo temporal de ejecución relativamente dilatado. De hecho, son varias las

agrupaciones de figuras que es posible establecer en este abrigo, atendiendo a las pautas de composición y al tamaño y características de los temas representados, e incluso se individualizan dos ciervos parcialmente superpuestos, realizados en color negro. Esta variedad ha constituido una de las razones de elección del conjunto, pues permitía establecer el grado de uniformidad de pigmentos en fases estilísticas diferentes, así como la caracterización de las materias colorantes empleadas en la realización de las figuras negras. Esta última circunstancia se consideró especialmente importante, puesto que se trata de un color escasamente utilizado en el Arte Levantino y resultaba pertinente determinar si había sido obtenido a partir de materias orgánicas capaces de datación radiométrica directa.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Les Coves de la Saltadora se ubican en las coordenadas UTM 31T 252966E 4474989N, a unos 380 m sobre el nivel del mar y unos 100-120 m con respecto al fondo del barranco de la Valltorta, con una orientación O-SO. La cavidad IX.2 del abrigo IX de les Coves de la Saltadora alberga en sus 3.5 m de longitud un conjunto de 20 figuras de arte rupestre de estilo levantino (López Montalvo, 2000). En total aparecen representadas 6 figuras humanas, 7 figuras de animales y otros 7 restos de difícil descripción por su mala conservación (**Fig. 1**).

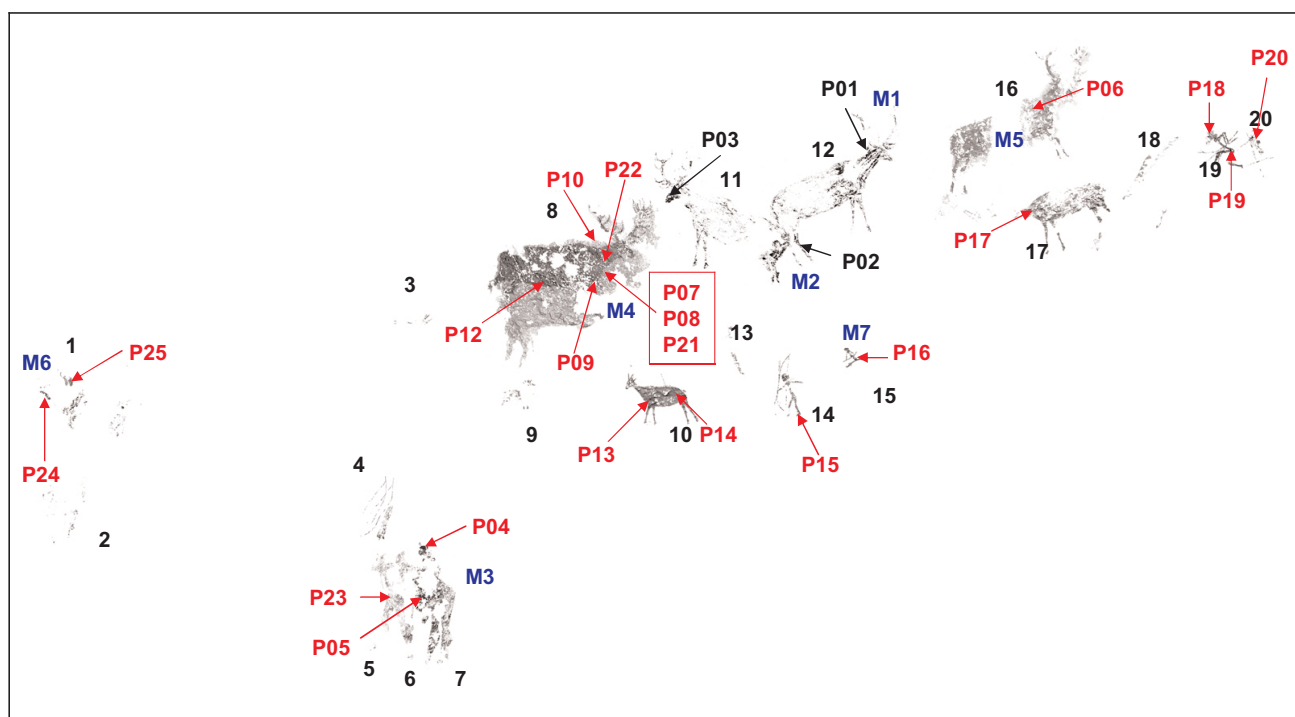


Fig. 1. Calcografía de las pinturas rupestres de la cavidad IX.2 del abrigo IX de las Cuevas de La Saltadora (Coves de Vinromà, Castellón). Los ordinales (1-20) identifican los grupos de figuras, las etiquetas P01-P25 y M1-M6 identifican los puntos de análisis de pigmentos y del soporte pétreo, respectivamente. Los números del 1 al 20 identifican las figuras; las etiquetas P01 a P25 identifican los puntos de análisis en cada figura; las etiquetas M1 a M7 identifican los puntos de análisis sobre la pared.

En el conjunto de figuras del abrigo se utilizaron pigmentos negros en dos de ellas (Figuras 11 y 12) y rojos en las dieciocho figuras restantes. Se analizaron por EDXRF un total de 31 puntos, tres de ellos correspondientes a las figuras negras (Figura 11: F11; punto 3: P03; F12, puntos P01 y P02), veintiuno correspondientes a las figuras rojas (F01, puntos P24 y P25; F05, punto P23; F06, punto P05; F07, punto P04; F08, puntos P07, P08, P09, P10, P12, P21 y P22; F10, puntos P13 y P14; F14, punto P15; F15, punto P16; F16, punto P06; F17, punto P17; F19, puntos P18 y P19; F20, punto P20) y siete correspondientes a la roca calcárea que constituye la base sobre la cual se realizó la decoración (codificados como M1, M2, M3, M4, M5, M6 y M7, de los cuales el M5 corresponde a una colada calcárea que parte en dos la figura F16).

Los espectros EDXRF fueron registrados "in situ" directamente sobre los pigmentos de la pared rocosa mediante un espectrómetro portátil integrado por (**Fig. 2**):

- ▶ un tubo de rayos-X Eclipse-II (Oxford Instruments) de reducidas dimensiones cuyo haz es generado por un ánodo de plata y que opera con un potencial entre 0 y 30 kV y una corriente entre 0 y 1 mA. Debido a la gran apertura angular del haz, este es colimado a la salida del tubo por un colimador de aluminio que proporciona sobre la muestra un área de irradiación de 5 mm de diámetro.
- ▶ un detector de semiconductor Si-PIN (Amptek XR-100CR) de 5 mm<sup>2</sup>, 500 μm de espesor,

ventana de berilio de 13 μm y una resolución de 180 eV (FWHM @ 5.9 keV). El detector está refrigerado termoeléctricamente por efecto Peltier.

- ▶ un analizador multicanal MCA pocket 8000A (Amptek).
- ▶ un soporte mecánico ligero que permite desplazamientos XYZ sobre el que se sitúan el tubo de rayos-X y el detector y que permite configurar la geometría entre el tubo la muestra y el detector. Los análisis se efectuaron con incidencia normal del haz de rayos-X sobre la muestra y manteniendo el detector a un ángulo de 45° respecto a dicha normal. La distancia mantenida entre muestra y detector fue de unos 2 cm.
- ▶ un generador eléctrico de corriente alterna de 600 W de potencia, alimentado por gasolina.

En cada uno de los puntos analizados se han identificado los elementos presentes a partir de los picos de fluorescencia de su espectro. Las áreas netas de los picos de fluorescencia se han dividido por el área total de espectro con objeto de normalizar los posibles efectos de geometría en la disposición del tubo, muestra y detector y de fluctuaciones de la intensidad de corriente del tubo de rayos-X. La nomenclatura de los puntos analizados y las áreas de pico de un total de 9 elementos (S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, As, Ba y Sr) se consiguan en la **Tabla I**.

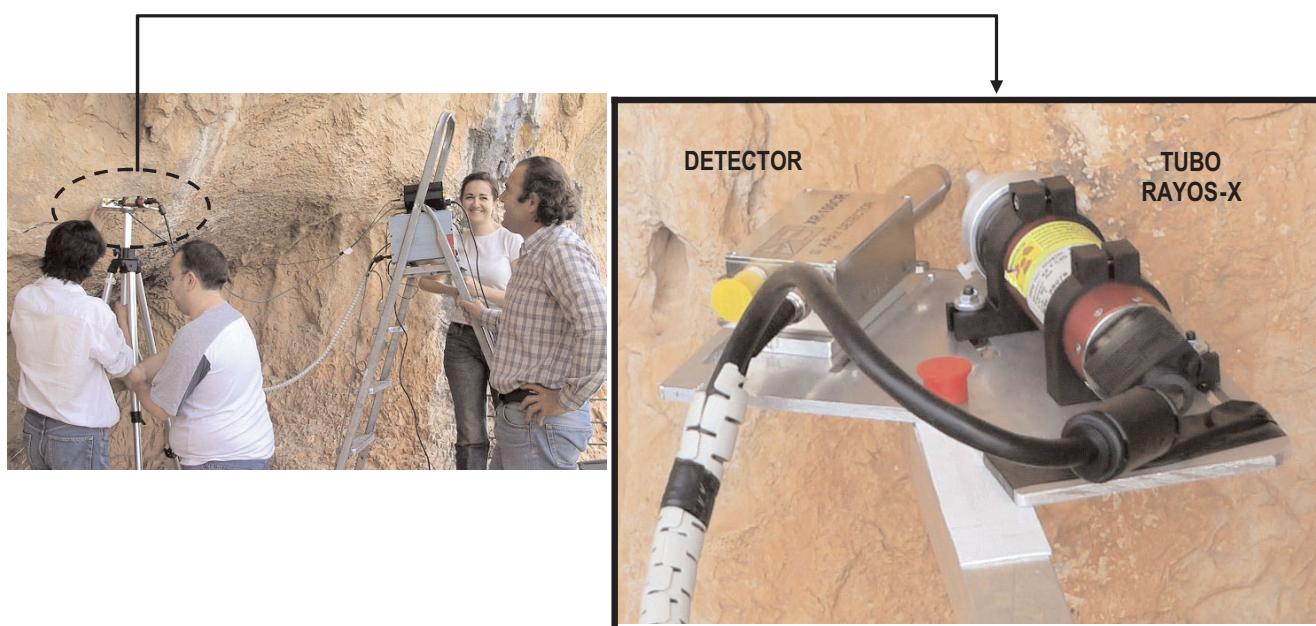


Fig. 2. Análisis "in situ" con el espectrómetro EDXRF portátil. Detalle de la disposición geométrica del detector y tubo de rayos-X.

Tabla I. Valores de áreas netas normalizadas de los elementos detectados mediante EDXRF

PUNTO	FIGURA	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	As	Ba	Sr
P24	F01	0,052	0,0032	0,41	0,0000	0,0012	0,055	0,0000	0,0000	0,0043
P25	F01	0,049	0,0054	0,41	0,0000	0,0007	0,036	0,0000	0,0000	0,0042
P23	F05	0,046	0,0048	0,35	0,0000	0,0017	0,156	0,0000	0,0000	0,0000
P05	F06	0,026	0,0064	0,29	0,0010	0,0013	0,216	0,0000	0,0000	0,0000
P04	F07	0,020	0,0067	0,21	0,0000	0,0019	0,373	0,0000	0,0000	0,0000
P07	F08	0,025	0,0073	0,33	0,0010	0,0010	0,164	0,0067	0,0000	0,0000
P08	F08	0,024	0,0074	0,33	0,0014	0,0010	0,165	0,0067	0,0000	0,0000
P09	F08	0,029	0,0062	0,38	0,0010	0,0015	0,092	0,0039	0,0000	0,0000
P10	F08	0,028	0,0074	0,37	0,0013	0,0010	0,056	0,0000	0,0000	0,0000
P12	F08	0,034	0,0093	0,35	0,0000	0,0000	0,072	0,0000	0,0000	0,0000
P21	F08	0,039	0,0030	0,36	0,0012	0,0008	0,115	0,0049	0,0000	0,0000
P22	F08	0,025	0,0063	0,39	0,0008	0,0006	0,099	0,0026	0,0000	0,0000
P13	F10	0,029	0,0052	0,34	0,0016	0,0016	0,122	0,0000	0,0000	0,0000
P14	F10	0,018	0,0092	0,31	0,0022	0,0000	0,146	0,0000	0,0000	0,0000
P03	F11	0,035	0,0054	0,36	0,0000	0,0549	0,050	0,0000	0,0016	0,0000
P01	F12	0,041	0,0092	0,35	0,0000	0,0683	0,026	0,0000	0,0021	0,0000
P02	F12	0,027	0,0070	0,35	0,0000	0,0106	0,037	0,0000	0,0000	0,0000
P15	F14	0,044	0,0052	0,36	0,0000	0,0009	0,055	0,0000	0,0000	0,0000
P16	F15	0,033	0,0073	0,34	0,0012	0,0000	0,127	0,0000	0,0000	0,0000
P06	F16	0,023	0,0097	0,33	0,0000	0,0008	0,129	0,0000	0,0000	0,0078
P17	F17	0,054	0,0060	0,33	0,0000	0,0009	0,123	0,0000	0,0000	0,0000
P18	F19	0,023	0,0061	0,26	0,0010	0,0014	0,280	0,0000	0,0000	0,0000
P19	F19	0,031	0,0114	0,29	0,0010	0,0000	0,152	0,0000	0,0000	0,0000
P20	F20	0,032	0,0060	0,33	0,0011	0,0008	0,152	0,0000	0,0000	0,0000
M6	MF01	0,054	0,0077	0,42	0,0000	0,0009	0,017	0,0000	0,0000	0,0023
M3	MF06	0,040	0,0063	0,38	0,0000	0,0013	0,054	0,0000	0,0000	0,0000
M4	MF08	0,036	0,0069	0,38	0,0014	0,0011	0,060	0,0000	0,0000	0,0000
M1	MF12	0,036	0,0138	0,37	0,0000	0,0008	0,032	0,0000	0,0000	0,0000
M2	MF12	0,034	0,0088	0,34	0,0020	0,0012	0,069	0,0000	0,0000	0,0000
M7	MF15	0,045	0,0034	0,35	0,0017	0,0008	0,069	0,0000	0,0000	0,0000
M5	MF16	0,022	0,0179	0,32	0,0000	0,0021	0,020	0,0000	0,0000	0,0000

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### ANÁLISIS XRF DE LAS DISTINTAS FIGURAS DEL ABRIGO IX.2 DE LA SALTADORA.

#### Figura 1 (F01)

Se trata de restos de pigmento, en forma de trazos de tendencia lineal, de color rojo, el punto P24 presenta un color rojo más vivo y algo más intenso que el punto P25. Los espectros EDXRF de ambos puntos presentados en la **figura 3** concuerdan con esta apreciación ya que ambos presentan un espectro casi idéntico diferenciado únicamente en la intensidad del pico de fluorescencia del hierro, que es mayor en P24. El espectro del soporte pétreo M6 corresponde a un punto en las proximidades de la figura F01. El pigmento de esta figura está basado en óxidos de hierro rojos ya que el elemento diferenciador entre soporte y pig-

mento es el hierro, siendo la cantidad de hierro en el soporte pétreo claramente inferior a las zonas pigmentadas. El resto de elementos mayoritarios (S, Ca, y Sr) están presentes en el soporte pétreo y presentan intensidades muy similares a las de los espectros de las zonas pigmentadas, por lo que, aún en el supuesto de hayan sido añadidos como carga en el pigmento, hacen suponer una delgada capa de pigmento rojo.

#### Figuras F05, F06 y F07

Son tres figuras humanas que conforman un grupo diferenciado del resto, con pigmentación rojo-pardo virando hacia el negro. Como consecuencia de su estado deficiente de conservación, han sido objeto de diversas interpretaciones, pero es indudable que las tres figuras responden a un mismo concepto estilístico y conforman una composición cuya coherencia viene reforzada

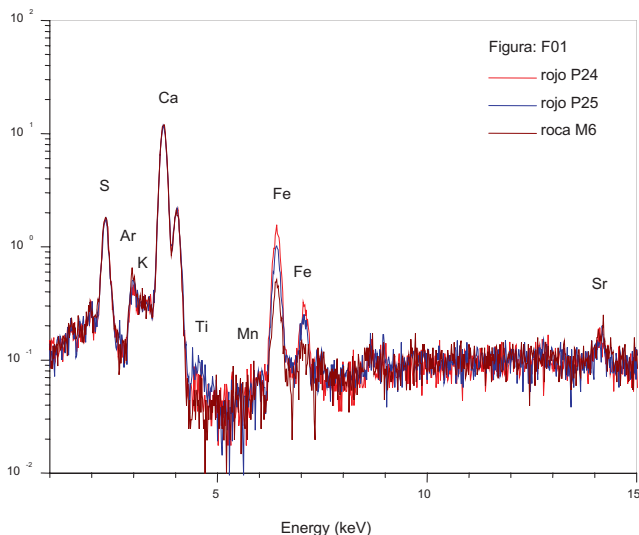


Fig. 3. Espectros EDXRF correspondientes a la figura F01.

por la superposición parcial de sus cuerpos. La cercanía de una panoplia de dos arcos y un haz de flechas (F04) nos inclina a pensar que se trata de la representación de unos arqueros en situación de danza o parada, si bien puede existir alguna duda con respecto al sexo de la figura central. Se han analizado tres puntos con pigmento: P23 correspondiente a la nalga de la figura F05, P05 correspondiente al muslo de la figura F06 y P04 correspondiente a la cabeza de la figura F07. Así mismo, se ha analizado un punto (M3) correspondiente al soporte pétreo en las proximidades de estas figuras. El elemento diferenciador del pigmento es el hierro, por lo que probablemente se haya utilizado óxido de hierro al que puede haberse añadido alguna carga con compuestos de calcio. Las áreas de los picos de fluorescencia inducen a pensar que las concentraciones de hierro en la capa de pigmento son mayores en el punto P04. Tal vez como consecuencia de que se trata de la zona donde el pigmento mejor se conserva. En este grupo de figuras no se hace evidente la presencia de Sr.

### Figura F08

Representa el cuerpo de un ciervo realizado con pigmentos rojos bajo el que aparece una gran mancha (halo) de color rojo más tenue que bien podría tratarse de una figura que subyace debajo. Se han analizado un total de ocho puntos, siete correspondientes al pigmento rojo y uno correspondiente al soporte pétreo: P07, P08 y P21 están situados en la cabeza del ciervo; P09 correspondiente al pecho; P10 situado en la parte superior del lomo próximo a la cabeza y P12 situado en el vientre, corresponden al color rojo de menor intensidad que subyace bajo la figura; P22 se sitúa en el cuello y M4 corresponde a la piedra base que aflora en un desconchado situado en el pecho del ciervo.

Los pigmentos rojos de esta figura son compuestos de óxidos de hierro en los que se ha detectado la presencia de arsénico en muy baja concentración. El As no aparece como elemento integrante de los pigmentos rojos del resto de figuras y su detección queda circunscrita a esta figura. Como puede apreciarse en los espectros de fluorescencia (**Fig. 4a y 4b**) el As no es integrante del soporte pétreo (punto M4), ni del halo rojo de los puntos P10 y P12, y se localiza en el pigmento rojo utilizado en la cabeza pecho y cuello del ciervo (puntos P07, P08, P09, P21 y P22). La presencia desigual de As ha de explicarse como una fase mineral asociada a la hematita, lo que presupone que los materiales utilizados en su ejecución difieren del resto de figuras lo que evidencia la existencia de diversas fases de ejecución, o de repinte. Por último, el halo rojo de los puntos P10 y P12 tienen un espectro de fluorescencia similar al que presenta el soporte pétreo por lo que cabe la posibilidad de que en esta zona haya desaparecido la capa pictórica dejando una leve huella de su anterior presencia.

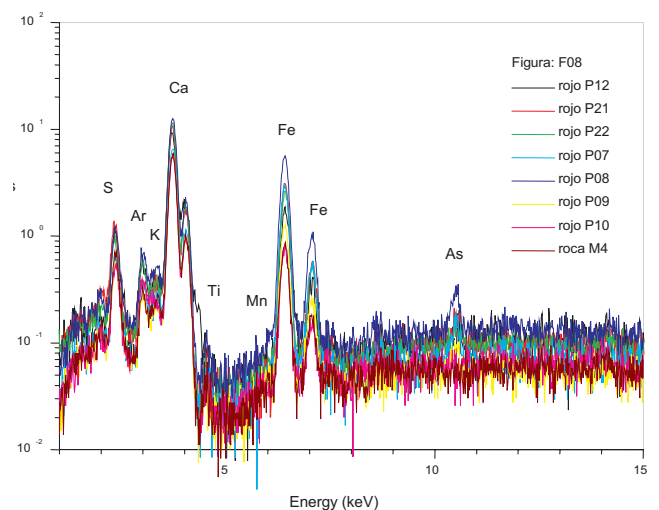


Fig. 4a. Espectros EDXRF correspondientes a la figura F08.

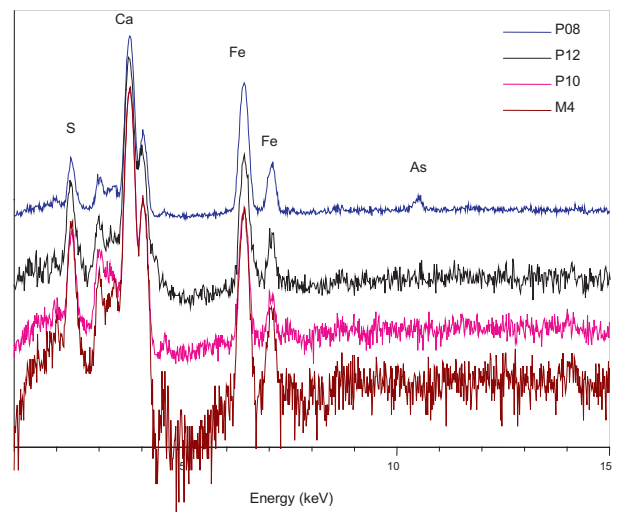


Fig. 4b. Detalle de espectros EDXRF con y sin As.

**Figura F10**

Representa una cabra con pigmento pardo rojizo. Se han analizado dos puntos: P13 y P14 correspondientes al pecho y a la nalga de la pata trasera respectivamente.

El color pardo rojizo se ha conseguido a base de óxidos de hierro en los que aparece el titanio como elemento traza (**Tabla I**).

**Figuras F11 y F12**

Se trata de dos figuras que representan a dos ciervos cuyos cuartos traseros están en contacto. Se trata de las únicas figuras del abrigo IX pintadas en color negro. Se han analizado tres puntos con pigmento negro, el P01 corresponde a una zona del cuello de la figura F12, el P02 se sitúa en la pata trasera del mismo animal, el P03 corresponde al morro del ciervo de la figura F11. También se han registrado los espectros de fluorescencia de dos puntos del soporte de piedra base, uno de ellos situado junto a la cabeza del ciervo de la figura F12 (punto M1) y otro situado entre las dos figuras (punto M2). El negro utilizado es un pigmento a base de óxido de manganeso. Los puntos con un negro más intenso (P01 y P03) llevan asociados picos manganeso de mayor intensidad lo cual supone una mayor concentración de manganeso. Como elemento traza asociado a los puntos con mayor concentración de manganeso se aprecia la presencia de bario. Como puede observarse en los espectros de la **figura 5**, manganeso y bario no aparecen en los espectros del soporte pétreo, mientras que el hierro presente podría provenir exclusivamente de los óxidos de hierro de la piedra caliza que contiene titanio como elemento traza.

**Figuras F14 y F15**

Se trata de dos figuras humanas pintadas en rojo que representan a dos arqueros. Se ha analizado un punto en cada uno de ellos: el P15 situado en la pierna posterior del arquero F14 y el P16 situado en la pierna posterior del arquero F15. También se ha analizado un punto de la roca caliza del abrigo (M7) en las proximidades del arquero F15.

El pigmento rojo de las figuras es un compuesto de óxidos de hierro en el que aparece como elemento traza el titanio. El estroncio se detecta en la composición de los rojos y en la piedra caliza de la pared (**Tabla I**).

**Figuras 16 y 17**

Representan dos ciervos realizados con pigmento rojo. El ciervo de la figura F16 tiene el cuerpo atravesado de arriba abajo por una colada caliza que ha cubierto parte de la pigmentación. Se ha analizado la composición de esta colada (punto M5) y los puntos P06 situado en el pecho del ciervo F16 y P17 situado en el lomo del ciervo F17. El pigmento rojo está compuesto por óxidos de hierro (**Tabla I**).

**Figuras F19 y F20**

Pintadas en color rojo las figuras representan a un arquero (F19) y una colección de armas (F20). Se han analizado dos puntos en la figura del arquero, uno en el pecho (P18) y otro en el muslo de la pierna (P19). También se analizó un punto correspondiente a la colección de armas (P20). Se han utilizado pigmentos rojos a base de óxidos de hierro en los que puede apreciarse la presencia de titanio como elemento traza (**Tabla I**).

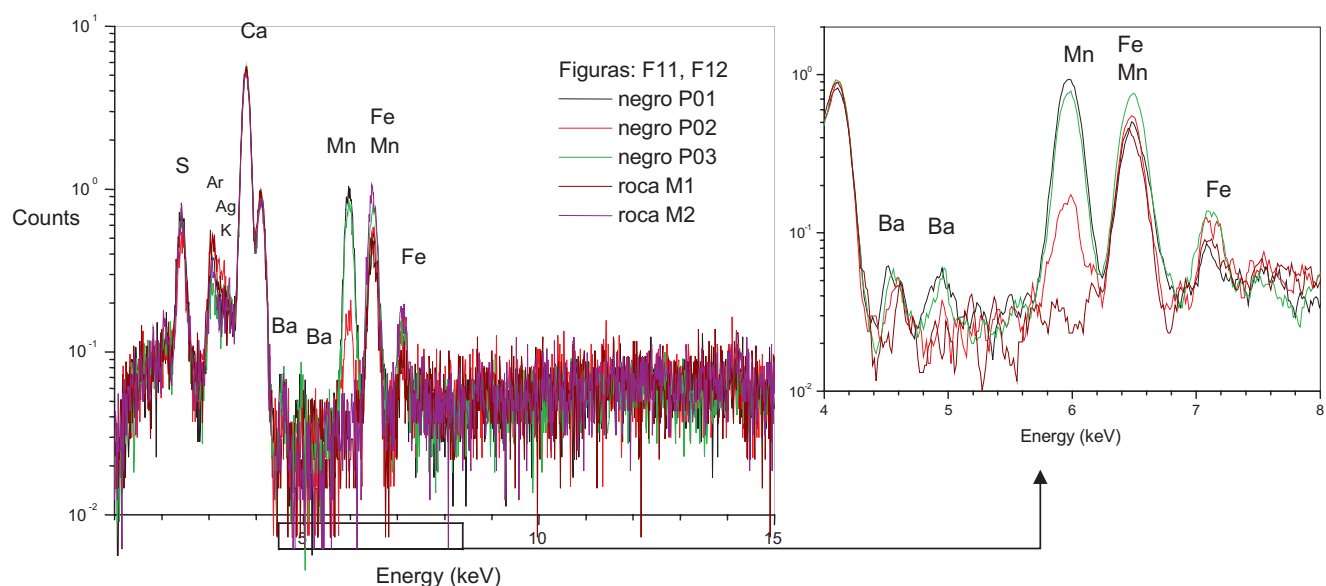


Fig. 5. Espectros EDXRF correspondientes a las figuras F11 y F12.

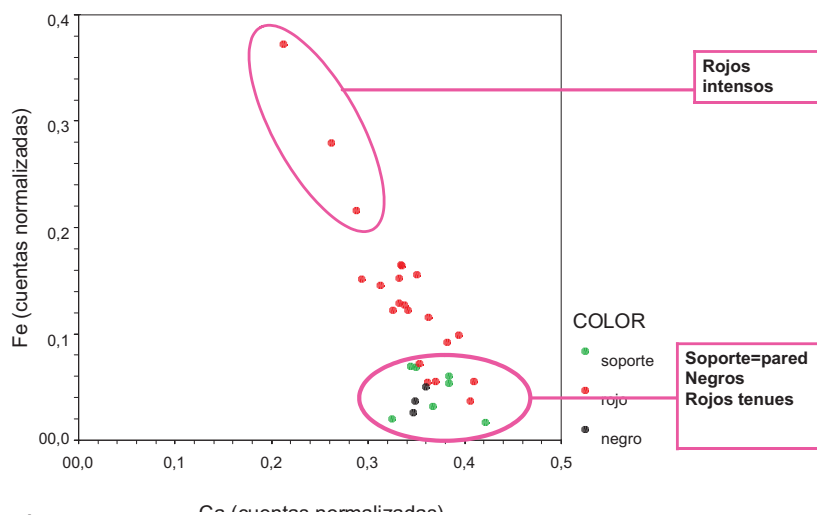


Fig. 6. Diagrama Fe/Ca. Áreas normalizadas del pico de fluorescencia  $K_{\alpha}$  del Fe frente a las del pico de fluorescencia  $K_{\alpha}$  del Ca.

### VALORACIÓN DE LOS ANÁLISIS XRF DE LAS DISTINTAS FIGURAS DEL ABRIGO IX.2 DE LA SALTADORA

Los espectros de fluorescencia de rayos-X muestran que S, Ca y Fe son los elementos mayoritarios en los pigmentos rojos y en el soporte de piedra, siendo en este último caso indicativos de una piedra caliza, mientras que S, Ca, Mn y Fe son los elementos mayoritarios en los espectros XRF de los pigmentos negros. Por tanto, los análisis muestran la utilización de pigmentos rojos basados en óxidos de hierro y pigmentos negros integrados por óxidos de manganeso. Los pigmentos rojos de la figura 8 (puntos P07, P08, P09, P21 y P22) presentan la singularidad de incluir el arsénico como elemento traza. Este elemento no se halla presente en ninguna otra figura del abrigo IX.2, e incluso está ausente en el pigmento rojo tenue (puntos P10 y P12) que subyace bajo la figura del ciervo, siendo este hecho indicativo de una superposición de figuras en las que se han usado pigmentos de diferente composición o de un repinte no documentado. Entre los elementos traza de los pigmentos negros hemos de señalar la presencia de bario. El resto de elementos traza como titanio y estroncio se detectan exclusivamente en pigmentos rojos.

A partir de las relaciones entre las áreas de los picos de fluorescencia  $K_{\gamma}$  de Fe y Ca correspondientes a los puntos analizados en el conjunto de figuras del abrigo, se puede establecer una clara correspondencia entre el estado de conservación de la capa pictórica y la relación Fe/Ca, tal y como se muestra en la **figura 6**. Mientras que las pinturas con pigmento rojo con un aceptable estado de conservación presentan una relación Fe/Ca más elevada, las zonas más degradadas presentan una relación Fe/Ca similar a la que se obtiene sobre la pared caliza, en la cual, obviamente, la concentración de calcio es mayor. Valores eleva-

dos de la relación Fe/Ca son sinónimos de una densa capa pictórica roja, mientras que los valores con una baja relación Fe/Ca son indicativos de una capa pictórica tenue o con concentraciones de Fe similares a las de la roca caliza de la pared del abrigo.

### CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos se pueden extraer algunas conclusiones de interés. En primer lugar, la constatación de que el pigmento utilizado para la realización de los dos ciervos negros es un compuesto de manganeso elimina cualquier posibilidad de obtener dataciones directas de estas figuras. En segundo lugar, los componentes presentes en la mayoría de los puntos analizados reflejan una marcada similitud de la que tan sólo se diferencia la presencia de arsénico en la figura 8. Esta circunstancia ha de deberse a la existencia de al menos dos fases de ejecución, o de repinte, con materiales diferentes al resto. La interpretación que hacemos es que el arsénico participa como impureza en la génesis de los óxidos de hierro rojos utilizados en esta figura. El hecho resulta llamativo porque el pigmento que contiene arsénico no está presente en ninguna de las restantes representaciones, a pesar de que en ellas existen diferencias estilísticas que remiten a un proceso de ejecución de cierta dimensión temporal. Del resto de figuras pueden destacarse variaciones debidas a los elementos traza relacionados con el soporte, así como las variaciones en la intensidad de algunos elementos, probablemente en relación con el grado de conservación del pigmento. En el futuro nos hemos propuesto aplicar técnicas analíticas complementarias a la EDXRF que, a partir de la toma de muestras, permitan determinar la composición estructural y morfología de estos pigmentos y correlacionarlos con las figuras atendiendo a criterios de estilo y composición.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Museo de La Valltorta las facilidades prestadas para la realización de las

medidas. Este trabajo se ha realizado con el soporte económico de la Generalitat Valenciana Proyecto Ref. GRUPOS03/192 y del Ministerio de Educación y Ciencia, Proyecto Ref. BHA2003-05800.

## BIBLIOGRAFÍA

- CESAREO, R. *et al.* 1999. *Thermoelectrically cooled semiconductor detectors for non destructive analysis of works of art by means of energy dispersive X-ray fluorescence*. Nucl. Instrum. and Methods A 428, 171-181.
- FERRERO, J.L., ROLDÁN, C., NAVARRO, E., ARDID, M., MARZAL, M., ALMIRANTE, J., INEBA, P., VERGARA, J. y MATA, C. 1999. *Applications of the X-ray fluorescence analysis to the cultural patrimony of the Comunidad Valenciana (Spain): painting, metal and paper*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 240, No 2, 523-528.
- LÓPEZ MONTALVO, E. 2000. *Los abrigos VIII y IX de les Coves de la Saltadora: análisis interno y composición*. Trabajo de investigación de tercer ciclo. Universitat de València.
- ROLDÁN, C., COLL, J., FERRERO, J.L. y JUANES, D. 2004. *Identification of the overglaze and underglaze cobalt decoration of ceramics from Valencia (Spain) by portable EDXRF spectrometry*. X-Ray Spectrometry 33, 28-32.