

**Third European Conference
on electrochemical
methods applied to the
conservation of artworks**

**Valencia,
28th March
2017**

Proceedings

Editors:

María Teresa Doménech Carbó & Antonio Doménech Carbó

EDITORIAL: UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**Proceedings of the Third European
Conference on electrochemical methods
applied to the conservation of artworks.
New insights into the technical examination
and conservation of metallic heritage artefacts**

Valencia, 28th March, 2017

Editors

María Teresa Doménech Carbó

Antonio Doménech Carbó

**EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

Congresos UPV

Third European Conference on electrochemical techniques applied to the conservation of artworks

Scientific Editors

María Teresa Doménech Carbó

Antonio Doménech Carbó

© of the text: the authors

© 2018 Editorial Universitat Politècnica de València

www.lalibreria.upv.es / Ref.: 6461_01_01_01

ISBN: 978-84-9048-698-6

Any unauthorized copying, distribution, marketing, editing, and in general any other exploitation, for whatever reason, of this piece of work or any part thereof, is strictly prohibited without the authors' expressed and written permission.

COMMITTEES INVOLVED IN THE ORGANIZATION OF THE THIRD EUROPEAN CONFERENCE ON ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES APPLIED TO THE CONSERVATION OF ARTWORKS

Comité Científico/Scientific Committee:

Doménech Carbó, Antonio, Universitat de València, España

Doménech Carbó, María Teresa, Universitat Politècnica de València, España

Sofia Capelo, Universidad de Evora, Evora, Portugal

del Hoyo Melendez, Julio, National Museum of Krakow, Polonia

Martínez Bazán, María Luisa, Universitat Politècnica de València, España

Osete Cortina, Laura, Universitat Politècnica de València, España

Pasés Oviedo, Trinidad, Museo de Prehistoria de Valencia, España

Scholz, Fritz, University of Greifswald, Alemania

Vivancos Ramón, María Victoria, Universitat Politècnica de València, España

Comité Organizador/Organization Committee:

Capelo, Sofía, Universidad de Evora, Evora, Portugal

Del Hoyo Melendez, Julio, National Museum of Krakow, Polonia

Doménech Carbó, Antonio, Universitat de València, España

Doménech Carbó, María Teresa, Universitat Politècnica de València, España

Pasés Oviedo, Trinidad, Museo de Prehistoria de Valencia, España

Scholz, Fritz, University of Greifswald, Greifswald, Alemania

**SPONSORS OF THE THIRD EUROPEAN CONFERENCE ON
ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES APPLIED TO THE
CONSERVATION OF ARTWORKS**

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio

Universitat Politècnica de València

Universitat de València.Estudi General

Ministerio de Economía y Competitividad

FOREWORDS

This book is issued at the occasion of the Third European Conference on electrochemical methods applied to the conservation of artworks, held in Valencia on 28th March 2017. This Conference has been hosted by the *Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio* of the *Universitat Politècnica de València* and has been organized under the auspices of the *Ministerio de Economía y Competitividad* (MINECO), the *Universitat Politècnica de València* and the *Universitat de València*.

This Conference takes part of the dissemination of the results plan established in projects CTQ2014-53736-C3-1-P and CTQ2014-53736-C3-2-P supported by MINECO and co-supported with ERDEF funds, which are inscribed in the *Programa estatal de fomento de la investigación científica y técnica de excelencia, subprograma estatal de generación del conocimiento* of MINECO.

The Conference has been organized as an exceptional updating of the advances carried out in the last years in the application of electrochemical techniques in the technical examination and conservation of metallic heritage artefacts. The Conference had a complete program that included four Invited Key Lectures devoted to the contribution of the electrochemical techniques to solve the specific problems of the electrochemical analysis of metallic heritage artefacts, three Invited Key Lectures focused on other analytical technique, and seven Invited Key Lectures centred in presenting advances in conservation treatment of this valuable kind of cultural heritage. The program was completed with a poster session where young researchers can present the results of their research.

We would like to thank the members of the Organization Committee for their constant work in the hard task needed for a successful meeting. The Scientific Committee for valuable advice that resulted in the production of an excellent program and to all sponsoring institutions for their support without which this Conference would not have been possible.

The Editors:

María Teresa Doménech Carbó and Antonio Doménech Carbó

PRÓLOGO

Este libro de Actas ha sido editado con motivo de la Tercera Conferencia Europea de técnicas electroquímicas aplicadas a la conservación de obras de arte que tuvo lugar en Valencia el 28 de Marzo de 2017. Esta Conferencia ha sido organizada por el Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València bajo los auspicios del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), la Universitat Politècnica de València y la Universitat de València.

Esta Conferencia forma parte del programa de difusión de resultados de los proyectos CTQ2014-53736-C3-1-P y CTQ2014-53736-C3-2-P financiados por el MINECO y co-financiados con fondos FEDER, que están adscritos al Programa estatal de fomento de la investigación científica y técnica de excelencia, subprograma estatal de generación del conocimiento del MINECO.

La Conferencia ha sido organizada como una puesta al día en los avances llevados a cabo en los últimos años en la aplicación de las técnicas electroquímicas en el examen técnico y conservación de objetos metálicos. La Conferencia ha tenido un completo programa que incluyó cuatro Conferencias Invitadas dedicadas a la contribución de las técnicas electroanalíticas en la resolución de problemas específicos del análisis electroquímico de objetos metálicos, tres Conferencias Invitadas centradas en otras técnicas analíticas y siete Conferencias Invitadas en las que se presentaron los avances en los tratamientos de conservación efectuados sobre este valioso patrimonio cultural. El programa se completó con una sesión de posters donde los investigadores jóvenes pudieron presentar los resultados de sus investigaciones.

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a los miembros del Comité Organizador por su trabajo constante y su esforzada labor necesaria para alcanzar el éxito en esta Jornada. También queremos dar las gracias al Comité Científico por su valiosa labor de supervisión en la producción de un excelente programa y a las instituciones sin cuyo soporte esta Conferencia no hubiera podido tener lugar.

Los Editores:

María Teresa Doménech Carbó and Antonio Doménech Carbó

CONTENTS

- 1 *Part I: Electroanalytical techniques*
- 2 La base de datos ElcHer como herramienta para la caracterización de productos de corrosión de objetos metálicos
Carolina Mai Cerovaz, María Teresa Doménech Carbó, Antonio Doménech Carbó
- 6 Application of electrochemical techniques to the characterization of metallic heritage *Antonio Doménech Carbó, María Teresa Doménech Carbó*
- 11 EIS/VIMP screening of archaeological bronze corrosion products
Jorge Redondo-Marugán, Antonio Doménech-Carbó, Sofia Capelo
- 18 Screening of monetary emissions in the transition of the Chinese Empire to the Republic by means of electrochemical techniques
Elena Montagna, Antonio Doménech-Carbó, María Teresa Doménech-Carbó, Yu Lee
- 23 Characterization of golden threads from l'Almoína site (Valencia, Spain) using electrochemical techniques
Betlem Martínez, Antonio Doménech-Carbó, María Teresa Doménech-Carbó
- 30 Electrochemical study of silver coins of the Antonini's Emperors
Francesca Di Turo, Noemí Montoya, Caterina De Vito, Fiorenzo Catalli, Gabriele Favero, Antonio Doménech-Carbó
- 36 *Part II: Analytical techniques*
- 37 Los metales arqueológicos vistos por dentro. La metalografía como instrumento diagnóstico
Salvador Rovira Llorens
- 46 Análisis físico – químicos de las primeras monedas acuñadas en Polonia
Carla Álvarez Romero, Julio M. del Hoyo Meléndez, María Teresa Doménech Carbó
- 53 Joanes, Borrás y Porta. Estudio técnico y analítico del tratamiento del oro en la pintura valenciana del Renacimiento
Amparo Castelló Palacios, María Teresa Doménech Carbó, Vicente Guerola Blay, Eva Pérez Marín
- 64 Discrimination of monetary emissions using Raman Spectroscopy
Noemí Montoya, Antonio Doménech-Carbó, María Teresa Doménech-Carbó, Elena Montagna, Yu Lee
- 69 *Part III: Conservation treatments*
- 70 Los objetos de cobre y bronce arqueológicos intensamente clorurados: posibilidades técnicas de intervención y perspectivas de conservación futura
Joaquín Barrio Martín, Ana Isabel Pardo Naranjo, Inmaculada Donate Carretero, María Cruz Medina Sánchez
- 82 Colaboración entre arqueólogos y restauradores en el Institut Català d'Arqueologia Clàssica
Anna Bertral Arias, Maria Carme Belarte Franco, Joan Canela Gràcia
- 90 Gestión y conservación del conjunto monetario de la fragata nuestra señora de las mercedes: restauración de 40.000 monedas
Juan Luís Sierra Méndez, Milagros Buendía Ortuño

- 96 Estudios científicos y tratamientos de conservación-restauración del conjunto de orfebrería medieval del museo de l'Almudi (Xàtiva)
Betlem Martínez Pla, Isabel Martínez Lázaro, Antonio Doménech-Carbó, M^a Teresa Doménech-Carbó
- 106 La joyería modernista. Las piezas de joyería de lluís masriera en el museo nacional de artes decorativas
Paula Armañanzas Ugarte
- 117 Llave ibérica de hierro procedente de la bastida de les alcusses (Moixent, Valencia). estudio radiográfico y restauración
Carla Renovell Inglés, Trinidad Pasés Oviedo, José Antonio Madrid García, Jaime Vives-Ferrándiz Sánchez
- 122 Piezas metálicas en los fondos del Museo de Prehistoria de Valencia: problemática asociada a su conservación y restauración
Trinidad Pasés Oviedo

Part I
Electrochemical techniques

LA BASE DE DATOS ELCHER COMO HERRAMIENTA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN DE OBJETOS METÁLICOS

Carolina Mai Cerovaz¹, María Teresa Doménech Carbó¹; Antonio Doménech Carbó²

¹Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio. Universitat Politècnica de València

²Departamento de Química Analítica. Universidad de Valencia.

Autor de contacto: María Teresa Doménech Carbó; tdomench@upv.es

Resumen

La Base de datos ELcHer, accesible en la página web <http://elcher.info> o <http://elcher.webs.upv.es> desde septiembre de 2014, es una iniciativa que surge con el objetivo de ser una herramienta para favorecer el estudio y conocimiento del patrimonio cultural gracias a la aplicación de técnicas nanoelectroquímicas. La segunda fase de ampliación de la base de datos ElcHer, llevada a cabo en el marco del proyecto MINECO I+D: “Aplicación de las técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el estudio y conservación del patrimonio en metal” Referencia: CTQ2014-53736-C3 ha permitido la mejora en la calidad y presentación de los datos compilados en este repositorio analítico. La base de datos mejorada ElcHer se ha ampliado incorporando un mayor número de pigmentos y numerosos productos de corrosión característicos de patrimonio en metal. Además se ha mejorado la calidad de los datos presentados algunos de los cuales se presentan en formato interactivo.

PALABRA CLAVE: Voltamperograma interactivo, producto de corrosión de metal, pigmentos; nanoelectroquímica.

1. INTRODUCCIÓN

La Base de datos ELcHer (Figura 1) accesible en la página web <http://elcher.info> o <http://elcher.webs.upv.es> desde septiembre de 2014, es una iniciativa que surge con el objetivo de ser una herramienta para favorecer el estudio y conocimiento del patrimonio cultural gracias a la aplicación de técnicas nanoelectroquímicas. Estas técnicas permiten, a partir de muestras nanoscópicas, realizar un estudio morfológico y de composición química que profundiza en el diagnóstico e investigación patrimonio cultural a través de una metodología quasi-no invasiva, lo cual es fundamental dadas las grandes restricciones en el muestreo del patrimonio cultural dado su carácter único e irrepetible. En la primera fase de construcción y diseño de la base de datos ELcHer (2012-2014) se acometió el estudio electroquímico de pigmentos históricos complementado con técnicas de microscopía y espectroscopía. Esta primera fase se llevó a cabo dentro del proyecto MINECO de Referencia: CTQ2011-28079-C03-01 adscrito al Programa Nacional I+D 2008-2011 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

A partir del año 2015 se inicia una segunda fase en el marco del proyecto MINECO titulado “Aplicación de técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el

estudio de conservación de patrimonio en metal” con referencia: CTQ2014-53736-C3-1-P, adscrito al Programa Nacional I+D para proyecto de excelencia. En esta segunda fase la Base de datos ElcHer se amplía incorporando nuevos pigmentos y productos de corrosión de objetos metálicos y llevando a término notables mejoras en la calidad de las imágenes y en la configuración informática de los voltamperogramas.

2. LA BASE DE DATOS ELcHer

La Base de datos Elcher se inscribe en la página web del grupo “Electrochemistry for Heritage” (ElcHer) integrado por investigadores del Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València y por investigadores del Departament de Química Analítica de la Universitat de València (Doménech y Doménech, 2014; Doménech et al, 2016). Cabe destacar que es la única base de datos de acceso público existente en el momento actual dedicada al estudio de materiales integrantes de patrimonio histórico mediante técnicas electroquímicas. El acceso a ella es muy sencillo tal como se muestra en el esquema de la Figura 2 en el que se resume la secuencia de “ventanas” a través de las cuales se accede desde la

página de inicio hasta los datos almacenados en la base de datos.

Una vez seleccionada la “pestaña” DATABASE y aceptados los “Terms of Use and Legal Conditions”, se accede a una nueva ventana en la que se puede iniciar la búsqueda de un determinado pigmento escribiendo su nombre en el campo “keyword” (Figura 3). Esta búsqueda puede realizarse tanto en inglés como en castellano.

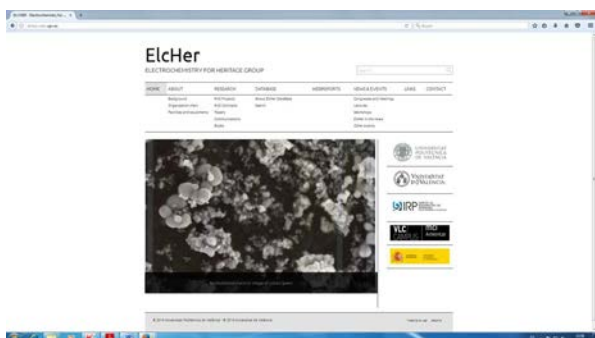


Figura 1. Página principal de la Base de datos ELcHer.



Figura 2. Recorrido de búsqueda en la página web de la base de datos ElcHer.



Figura 3. Ventana de búsqueda de pigmento.

Seguidamente se presenta la nueva ventana en la que el visitante puede escoger entre los diferentes especímenes

de dicho pigmento cuyos datos se hallan almacenados en la base de datos (Figura 4).

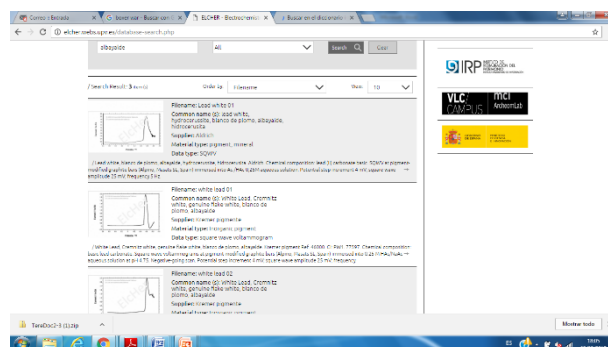


Figura 4. Tres especímenes del pigmento albayalde almacenado en la Base de Datos ElcHer.

Deslizando el ratón sobre el gráfico en miniatura del espécimen que se desea consultar se accede al conjunto de gráficos e imágenes almacenadas para ese pigmento concreto. Para cada una de ellas se incluye la siguiente información:

Nombre: *White Lead, Cremnitz white, genuine flake white, blanco de plomo, albayalde*
 Proveedor/fabricante: *Kremer pigmente*
 Tipo de material: *Inorganic pigment*

2.1. Información proporcionada por la base de datos ElcHer

Para un determinado pigmento la Base de datos ElcHer incluye los siguientes datos analíticos tal como se resume en la Figura 5:

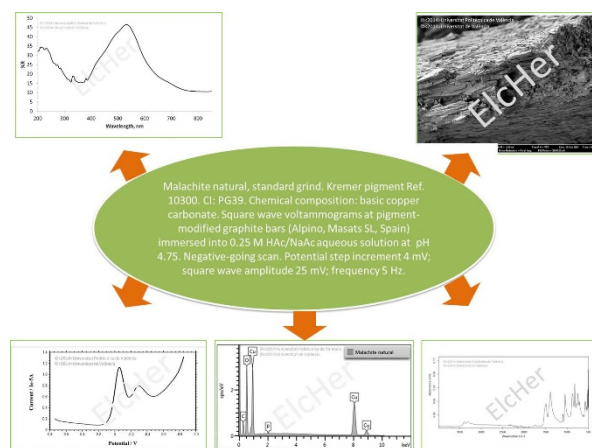


Figura 5. Datos proporcionados por la Base de Datos ElcHer para un mismo pigmento o producto de corrosión de referencia.

Tabla I: Información analítica de cada pigmento incluido en la Base de datos ELcHer.

Datos de identificación del pigmento	Denominación, procedencia y composición química
Voltamperograma de onda cuadrada	Gráfico de la intensidad de corriente vs potencial de electrodo con indicación de las condiciones de trabajo: Condiciones operativas: tipo de electrodo modificado, electrolito, tipo y condiciones del barrido de potencial
Espectro ultravioleta-visible	Gráfico de la reflectancia vs longitud de onda.
Espectro IR	Gráfico de la absorbancia vs número de ondas.
Imagen en electrones secundarios o retrodispersados	Condiciones de adquisición de la imagen: 2 y 20 kV.
Espectro de rayos X	Condiciones de adquisición del espectro: 20 kV.

3. LA BASE DE DATOS ELcHer MEJORADA

3.1. Ampliación de la base de datos ELcHer

La segunda fase de desarrollo de la Base de Datos ElcHer ha incluido la ampliación del número de materiales de referencia analizados, pasando a incorporar 92 pigmentos, así como numerosos productos de corrosión de patrimonio cultural de naturaleza metálica.

3.2. Calidad de los datos compilados

La calidad de los datos se ha incrementado notablemente, en esta segunda fase de ampliación de la Base de datos ELcHer, gracias a la sustitución de las imágenes obtenidas en la primera fase mediante microscopio electrónico de barrido por imágenes obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo. Este aspecto de mejora es claramente visible en las Figuras 6 y 7 que muestran la imagen en electrones secundarios compilada hasta 2016 y las nuevas imágenes incorporadas en 2017.

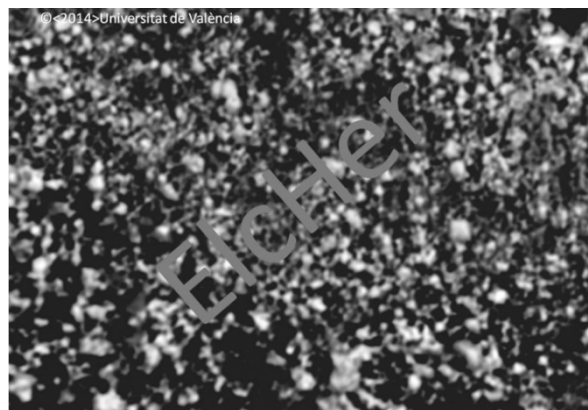


Figura 6. Imagen en electrones secundarios obtenida mediante SEM del pigmento Amarillo de Nápoles.



Figura 7. Nueva imagen en electrones secundarios obtenida mediante FESEM del pigmento Amarillo de Nápoles.

3.3. Presentación de voltamperogramas

La presentación de datos electroquímicos que, constituyen la seña de identidad de esta Base de Datos se ha cuidado especialmente en esta segunda fase de desarrollo de la Base de Datos. De este modo, el voltamperograma descargable en formato JPGE (Fig. 8) también puede ser examinado de modo interactivo. Este software informático especialmente diseñado para esta base de datos permite al usuario obtener “on-line” datos de intensidad de corriente y potencial de electrodo de cada uno de los puntos de la curva (Fig. 9). De este modo los picos voltamperométricos pueden ser identificados con mayor precisión.

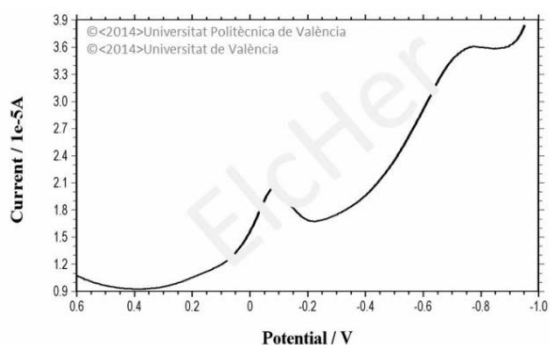


Figura 8. Voltamperograma descargable en formato jpg del pigmento Azurite_01.

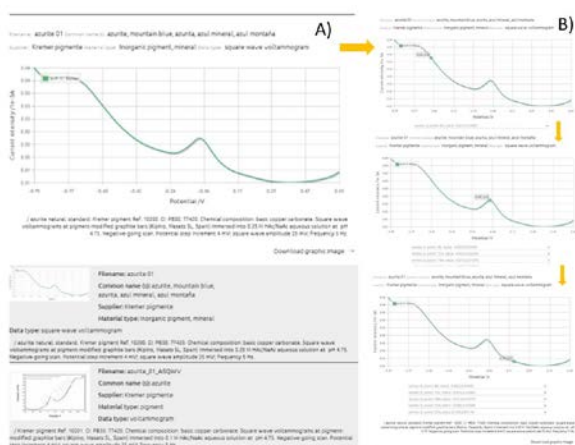


Figura 9. A) Voltamperograma interactivo del pigmento azurita, en el que se puede obtener información de intensidad de corriente y potencial de electrodo en distintos puntos de la curva (gráfico A), gráfico fijo del voltamperograma interactivo no exportable (gráfico A parte inferior), voltamperograma exportable en formato JPGE. B) Voltamperograma interactivo secuencia de fotogramas en la que se aprecia cómo el software permite obtener las coordenadas de cada punto de la curva sin más que desplazar el cursor a través de ella.

4. CONCLUSIONES

Las mejoras incluidas en la Base de datos ELcHer, favorecerán su aplicabilidad así como la información que en ella se recoge, gracias al aumento en el número de pigmentos analizados y la incorporación de productos de corrosión de patrimonio cultural de naturaleza metálica.

El usuario obtendrá una notable mejora en la presentación, manejo y calidad de los datos, gracias a la sustitución de las imágenes de la primera fase, por imágenes obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo.

Y finalmente la incorporación de voltamperogramas interactivos en adición a los voltamperogramas en formato estático. Gracias a la incorporación de un software desarrollado específicamente para este tipo de gráficos, que permite obtener “on-line” datos de intensidad de corriente y potencial de electrodo de cada uno de los puntos de la curva permite identificar los picos voltamperométricos.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación está financiada con el proyecto MINECO I+D: “Aplicación de las técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el estudio y conservación del patrimonio en metal” Referencia: CTQ2014-53736-C3 cofinanciado con fondos FEDER adscrito al Programa estatal de fomento de la investigación científica y técnica de excelencia, subprograma estatal de generación del conocimiento (2015-2017). Los autores desean expresar su agradecimiento a Manuel Planes Insausti y Dr. José Luis Moya López, técnicos responsables del Servicio de Microscopía Electrónica y a Gonzalo Gironés Sarrió de la empresa Gongdissen SL.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó M.T. (2014) “Nanoelectroquímica y conservación del patrimonio. La Base de Datos ELcHer” en Second European Conference on electrochemical methods applied to the conservation of artworks, pp 20-27.

Doménech Carbó A., Doménech-Carbó M.T., Valle-Algarra F.M., Gimeno-Adelantado J.V., Osete-Cortina L., Bosch-Reig F. (2016) “On-line database of voltammetric data of immobilized particles for identifying pigments and minerals in archaeometry, conservation and restoration (ELcHer database)”. *Analytica Chimica Acta* 927, pp 1-12.

APPLICATION OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES TO THE CHARACTERIZATION OF METALLIC HERITAGE

Antonio Doménech-Carbó¹, María Teresa Doménech-Carbó²

¹Departament de Química Analítica. Universitat de València. Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (València) Spain

²Institut de Restauració del Patrimoni, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera 14, 46022, València, Spain

Corresponding author: Antonio Doménech Carbó. Email: antonio.domenech@uv.es

Abstract

The application of electrochemical techniques to the characterization of metallic heritage is reviewed. Traditional techniques used in corrosion studies, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy, have been accompanied, since the development of the voltammetry of immobilized particles methodology, by solid-state voltammetric techniques. Recent advances are focused on the implementation of electrochemical data into archaeometric targets, namely, authentication, provenance tracing, and dating.

Resumen

Se revisa la aplicación de técnicas electroquímicas para la caracterización del patrimonio metálico. Las técnicas tradicionalmente utilizadas en estudios de corrosión: curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica se han visto acompañadas desde el desarrollo de la voltamperometría de partículas inmovilizadas por técnicas de electroquímica de estado sólido. Los más recientes avances se centran en la implementación de los datos electroquímicos en el alcance de objetivos arqueométricos: autenticación y trazado de procedencias y datación.

KEYWORDS: voltammetry of immobilized particles, electrochemical impedance spectroscopy, archaeometry.

1. INTRODUCTION

Analysis of works of art and archaeological materials shows special difficulties due to the multicomponent nature of the studied systems, the presence of interference and matrix effects, frequent stratified structure of the samples and the requirement of use of a minimal amount of sample as possible. In the case of metallic heritage, there is an additional problem: the determination of the composition and metallographic structure of the metallic nucleus, in principle essential for determining the origin of materials and the manufacturing technique of the object, is in most cases not allowed (Attanasio et al. 2001; Constantinides et al. 2002). By this reason, there is an increasingly growing attention in methodologies devoted to extract archaeometric information from analytical data from, exclusively, the metal patina (Scott, 1994; Robbiola et al. 1998; Robbiola and Portier, 2006). In this context, electrochemical techniques have enhanced significantly their applicability for studying metallic heritage, as described in recent reviews (Doménech-Carbó et al. 2009; Doménech-Carbó, 2010). The current report

attempts to provide a reasonably comprehensive view incorporating the most recent contributions in this field focused on archaeometric applications because the use of these techniques for characterizing corrosion products and evaluating the degree and type of alteration and the efficiency of conservative treatments has been widely treated in recent reviews (Doménech-Carbó, 2011; Doménech-Carbó and Doménech-Carbó, 2018).

2. GENERAL SCOPE

Electrochemical methods have been applied in the cultural heritage field aimed to different objectives: as diagnostic tools for the level of conservation/degradation and efficiency of conservative treatments on objects. In particular, the so-called voltammetry of immobilized particles (VIMP), a solid-state technique developed by Scholz et al. (see Scholz et al. 2014) has become an important analytical methodology for determining chemical and/or mineralogical composition of solid materials (Doménech-Carbó et al. 2013a). Elec

trochemical analysis can, in principle, be applied differently to samples extracted from the artifacts and the whole objects. Figure 1 summarizes the above ideas into a simplified scheme.

Overall, electrochemical techniques can be viewed as complementary of well-established spectroscopic, diffraction, isotope analysis, etc. offering two types of additional capabilities: i) the possibility of performing analysis of nanosamples and/or localized analysis for mapping (Doménech-Carbó et al. 2013b) and layer-by-layer study (Doménech-Carbó et al. 2010) of samples; ii) the possibility of extracting archaeometric information for provenance and technique screening, authentication and dating in principle unavailable from other techniques.

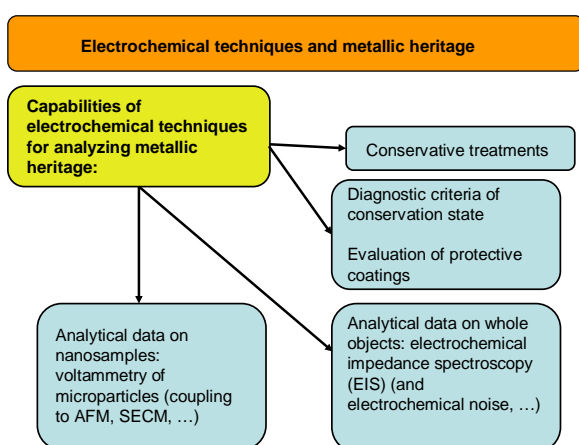


Figure 1. Scheme summarizing the application of electrochemical techniques for studying metallic heritage.

3. ELECTROCHEMISTRY AND METALLIC HERITAGE

3.1. Authentication

This is an obvious analytical target in art conservation and archaeology. VIMP data have been reported as useful for this purpose in Iberian lead plates (Doménech-Carbó et al. 2011a, 2015). Here, specific signatures associated to Pb(IV) and Pb(II) compounds forming the corrosion patina were taken as the basis for diagnostic criteria, of course, taking conjointly with data provided by non-electrochemical techniques. Counterfeiting coins, another typical practice has been recently investigated in relation to Spanish *maravedís* produced in the 1601-1604 period. In this period, silver was added to the copper currency motivating the appearance of abundant falsifications but also the lowering of the silver content in the official emissions (Doménech-Carbó et al. 2017a).

3.2. Provenance and technique tracing

The grouping of metallic artifacts by the provenance of the raw materials, the technique of fabrication and/or the place and period of manufacturing are common archaeometric demands. The composition of the base metal and its metallographic structure are essential for these purposes. Unfortunately, the access to the metal core for performing the required analysis is in general not allowed as far as it requires a substantial attack to the integrity of the object.

The more recent applications of VIMP to series of metallic samples revealed the possibility of tracing the provenance of materials and discriminating the techniques of manufacturing based on the voltammetric response of nanosamples from the patina. The essential idea is that the chemical and mineralogical composition of the patina and, in particular, the distribution of the components in stratified layers depends on the composition of the base metal, its metallographic structure and the 'corrosion history' of the object. In series of artifacts for which there is possibility of assuming a common corrosion history, subtle changes in the composition and manufacturing of the object can be reflected in detectable changes in the voltammetric response of micro- or nanoparticulate deposits of the corrosion layers attached to graphite electrodes in contact with aqueous electrolytes, mainly acetate buffer at pH 4.75. This was first applied to a series of mediaeval silver coins from the hoard of the Libertad Street in Valencia (Doménech-Carbó et al. 2012a) and as been further exploited for studying the first Polish coins (Doménech-Carbó et al. 2017b), the production of Spanish *maravedís* (Doménech-Carbó et al. 2017a), the coins from the Magna Mater temple in Roma (Di Turo et al. 2017) and the production of copper ten cash made by the last Chinese emperors Kuang Hsü and Hsüan T'ung (Doménech-Carbó et al. 2017c).

In all these last cases, the grouping was derived from the electrochemical characterization of the different distribution of cuprite and tenorite through the secondary patina of corrosion which results in peculiar concentration profiles determined by SEM/EDX and voltammetric features, both consistent with potential laws of concentration variation with depth summarized in Figure 2. For a detailed analysis of the theoretical formulation, see Doménech-Carbó et al. 2017c and Di Turo et al. 2018.

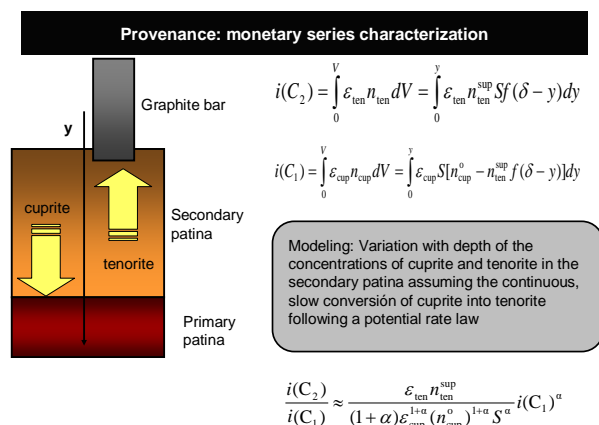


Figure 2. Scheme for characterizing electrochemically the distribution of cuprite and tenorite in the secondary patina of copper/bronze objects.

In line with the above studies, it has been also treated the analysis of gildings in altarpieces in the *Comunitat Valenciana* covering a cross-age study since 15th until 20th century (Ferragud-Adam et al. 2017). In this case, the voltammetric features are associated to the electrochemical oxidation of gold in contact with HCl and H₂SO₄ aqueous electrolytes.

A complementary approach for tracing provenances and fabrication techniques can be derived from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. Here, two methodologies have been used: the record of the impedance spectra of microparticulate deposits of corrosion products attached to graphite electrodes; i.e., intersecting directly EIS measurements with VIMP sampling (Redondo-Marugán et al. 2017) and using the metallic object as a working electrode in the electrochemical cell (Doménech-Carbó et al. 2012b, 2014a).

The first approach has been used for discriminating series of objects from different archaeological sites using aqueous acidic electrolytes and applying bias potentials corresponding to the reduction of corrosion products. The second approach was applied for monitoring stabilizing procedures of archaeological iron but also for discriminating monetary emissions (Di Turo et al. 2017, Doménech-Carbó et al. 2017c). The electrolyte was air-saturated mineral water and dissolved oxygen acted as a redox probe under the application of a bias potential negative enough to promote this electrochemical process. The impedance parameters can be correlated, via appropriate modelling, with the species distribution into the corrosion layers. Remarkably, EIS sample grouping was entirely consistent with VIMP grouping performed independently (Di Turo et al. 2017, Doménech-Carbó et al. 2017c).

3.3. Dating

The application of electrochemical techniques for dating metallic artifacts is based on the assumption that, under uniform conditions of corrosion, homogeneous series of objects should produce time-dependent corrosion patterns. This was the philosophy supporting the unique reported method for direct dating of metals, due to Reich et al. (2003), which was based on the determination of Meissner effect in the superconducting state of lead. The first proposal for the use of electrochemical techniques for dating purposes was due Scholz et al. (1995). It was addressed to sating ceramic materials based on voltammetric monitoring of the catalytic effect associated to point defects in ceramic materials.

The application of the VIMP technique for dating lead (Doménech-Carbó et al. 2011b) and copper/bronze (Doménech-Carbó et al. 2014b) provided satisfactory results in terms of calibration graphs relating voltammetric parameters with the age of the objects, in both cases using the quantitative variation of electrochemical signatures associated to the corrosion products. These treatments have been recently extended to leaded bronze (Doménech-Carbó et al. 2017d) and for dating archaeological strata based on bronze coins Di Turo et al. (2018). EIS technique was also used for dating purposes of lead (Doménech-Carbó et al. 2012a) and copper/bronze (Doménech-Carbó et al. 2016), but the confidence level is currently below that provided by VIMP. A critical analysis of electrochemical methods of dating, including materials other than metals, can be seen in Doménech-Carbó (2017), but it has to be underlined that these are, with the exception of the previously indicated case of lead from Reich et al. (2003), the unique disposable methods for the direct dating of metals. This scenario is being currently under research with application to gold (Doménech-Carbó et al. 2017e; Ferragud-Adam et al. 2017).

4. FINAL CONSIDERATIONS

Electrochemical techniques provide a set of analytical possibilities in the study of metallic cultural heritage. Apart from well-established capabilities for identifying, mapping and layer-by-layer studying works of art and archaeological objects, VIMP and EIS techniques can provide relevant information for authenticating and tracing the provenance and manufacturing recipes of metal artifacts, as well as for dating. These methodologies can be seen as an auxiliary tool for archaeologists, conservators and restorers whose implementation within the research in this fields should be incremented in the next years.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the MINECO Projects CTQ2014-53736-C3-1-P and CTQ2014-53736-C3-2-P which are supported with ERDF funds is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Attanasio, D.; Bultrini, G., Ingo, G.M. (2001) "The possibility of provenancing a series of bronze punic coins found at Tharros (Western Sardinia) using the literature lead isotope database" en *Archaeometry*, 43, pp. 529–547.
- Chiavari, C., Rahmouni, K., Takenouti, H., Joiret, S., Vermaut, P., Robbiola, L. (2007) "Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments" en *Electrochimica Acta*, 52, pp. 7760–7769.
- Constantinides, I., Adriaens, A., Adams, F. (2002) "Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials" en *Applied Surface Science*, 189, pp. 90–101.
- Di Turo, F., Montoya, N., Piquero-Cilla, J., De Vito, C., Coletti, F., Favero, G., Doménech-Carbó, A. (2017) "Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the *Magna Mater* temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy" en *Analytica Chimica Acta*, 955, pp. 36–47.
- Di Turo, F., Montoya, N., Piquero-Cilla, J., De Vito, C., Coletti, F., Favero, G., Doménech-Carbó, M.T., Doménech-Carbó, A. (2018) "Dating Archaeological Strata in the *Magna Mater* Temple Using Solid-state Voltammetric Analysis of Leaded Bronze Coins" en *Electroanalysis*, en public. DOI: 10.1002/elan.201700724.
- Doménech-Carbó, A. (2010) "Voltammetric methods applied to identification, speciation and quantification of analytes from works of art: an overview" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, pp. 363–379.
- Doménech-Carbó, A. (2011) "Tracing, authenticating and dating archaeological metal using the voltammetry of microparticles" en *Analytical Methods*, 3, pp. 2181–2188.
- Doménech-Carbó, A. (2017) "Electrochemical dating: a review" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21, pp. 1987–1998.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. (2018) "Electroanalytical techniques in archaeological and art conservation" en *Pure and Applied Chemistry*, en public. DOI: 10.1515/pac-2017-0508.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Costa, V. (2009) *Electrochemical methods applied to archaeometry, conservation and restoration*, Monographs in Electrochemistry Series, Scholz, F. Edit, Springer, Berlin-Heidelberg (2009).
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Martínez-Lázaro, I. (2010) "Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles approach" en *Analytica Chimica Acta*, 680, 1–9.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Oeirá-Ronda, M.A., Osete-Cortina, L. (2011a) "Authentication of archaeological lead artifacts using voltammetry of microparticles: the case of the *Tossal de Sant Miquel* Iberian plate" en *Archaeometry*, 53, pp. 1193–1211.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Peiró-Ronda, M.A. (2011b) "Dating archaeological lead artifacts from measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles" en *Analytical Chemistry*, 83, pp. 5639–5644.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Pasés-Oviedo, T., Bouzas-Bello, M.C. (2012a) "Modeling corrosion of archaeological silver-copper coins using the voltammetry of immobilized particles" en *Electroanalysis*, 24, pp. 1945–1955.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Peiró-Ronda, M.A., Martínez-Lázaro, I., Barrio, J. (2012b) "Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, pp. 2349–2356.
- Doménech-Carbó, A., Labuda, J., Scholz, F. (2013a) "Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: characterization and classification" (IUPAC Technical Report) en *Pure and Applied Chemistry*, 85, pp. 609–631.
- Doménech-Carbó, A., Lastras, M., Rodríguez, F., Osete-Cortina, L. (2013b) "Mapping of Corrosion Products of Highly Altered Archaeological Iron Using Voltammetry of Microparticles" en *Microchemical Journal*, 106, pp. 41–50.
- Doménech-Carbó, A., Lastras, M., Rodríguez, F., Cano, E., Piquero-Cilla, J., Osete-Cortina, L. (2014a) "Monitoring stabilizing procedures of archaeological iron using electrochemical impedance spectroscopy" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18, pp. 399–409.

- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Capelo, S., Pasíes-Oviedo, T., Martínez-Lázaro, I. (2014b) "Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of microparticles" en *Angewandte Chemie International Edition*, 53, pp. 9262–9266.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. Lastras, M., Herrero, M. (2015) "Detection of archaeological forgeries of Iberian lead plates using nanoelectrochemical techniques. The lot of fake plates from Bugarra (Spain)" en *Forensic Science International*, 247, pp. 79–88.
- Doménech-Carbó, A., Capelo, S., Piquero-Cilla, J., Doménech-Carbó, M.T., Barrio, J., Fuentes, A., Al-Sekhaneh, W. (2016) "Dating archaeological copper using electrochemical impedance spectroscopy. Comparison with voltammetry of microparticles dating" en *Materials and Corrosion*, 67, pp. 120–129.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Álvarez-Romero, C., Montoya, N., Pasíes-Oviedo, T., Buendía, M. (2017a) "Electrochemical characterization of coinage techniques the 17th century: The *maravedís* case" en *Electroanalysis*, en public. DOI: 10.1002/elan.201700326.
- Doménech-Carbó, A., Del Hoyo-Gonzalez, J., Doménech-Carbó, M.T., Piquero-Cilla, J. (2017b) "Electrochemical analysis of the first Polish coins using the voltammetry of immobilized particles" en *Microchemical Journal*, 130, pp. 47–55.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Montagna, E., Álvarez-Romero, C., Lee, Y. (2017c) "Electrochemical discrimination of mints: the last Chinese emperors Kuang Hsü and Hsüan T'ung monetary unification" en *Talanta*, 169, pp. 50–56.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Redondo-Marugán, J., Osete-Cortina, L., Barrio, J., Fuentes, A., Vivancos-Ramón, M.V., Al-Sekhaneh, W., Martínez, B., Martínez-Lázaro, I., Pasíes-Oviedo, T. (2017d) "Electrochemical characterization and dating of archeological leaded bronze objects using the voltammetry of immobilized particles" en *Archaeometry*, en public. DOI: 10.1111/arc.12308.
- Doménech-Carbó, A., Scholz, F., Schmitt, R.T., Usera, J., García-Fuster, A., De la Fuente-Arévalo, E., Cinnaya, J., Piquero-Cilla, J., Montoya, N. (2017e) "Electrochemical characterization of natural gold samples using the voltammetry of immobilized particles" en *Electrochemistry Communications*, 85, pp. 23–26.
- Ferragud-Adam, X., Piquero-Cilla, J., Doménech-Carbó, M.T., Guerola-Blay, V., Company, X., Doménech-Carbó, A. (2017) "Electrochemical analysis of gildings in Valencia Altarpieces: a cross-age study since 15th until 20th century" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21, pp. 1477–1487.
- Redondo-Marugán, J., Piquero-Cilla, J., Doménech-Carbó, M.T., Ramírez-Barat, B., Al-Sekhaneh, W., Capelo, S., Doménech-Carbó, A. (2017) "Characterizing archaeological bronze corrosion products intersecting electrochemical impedance measurements with voltammetry of immobilized particles" en *Electrochimica Acta*, 246, pp. 269–279.
- Reich, S., Leitens, G., Shalev, S. (2003) Measurement of corrosion content of archaeological lead artifacts by their Meissner response in the superconducting state; a new dating method" en *New Journal of Physics*, 5, pp. 99.1–99.9.
- Robbiola, L., Blengino, J.-M., Fiaud, C. (1998) "Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological CuSn alloys" en *Corrosion Science*, 40, pp. 2083–2111.
- Robbiola, L., Portier, R. (2006) "A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy–patina–environment system" en *Journal of Cultural Heritage*, 7, pp. 1–12.
- Scholz, F., Schröder, U., Meyer, S., Brainina, Kh.Z., Zakharchuk, N.F., Sobolev, N.V., Kozmenko, O.A. (1995) "The electrochemical response of radiation defects of non-conducting materials An electrochemical access to age determinations", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385, pp. 139–142.
- Scholz, F., Schröder, U., Gulaboski, R., Doménech-Carbó, A. (2014) *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. 2nd Edit. Springer, Berlin-Heidelberg.
- Scott, D.A. (1994) "An examination of the patina and corrosion morphology of some Roman bronzes" en *Journal of the American Institute of Conservation*, 33, pp. 1–23.

EIS/VIMP SCREENING OF ARCHAEOLOGICAL BRONZE CORROSION PRODUCTS

Jorge Redondo-Marugán¹, Antonio Doménech-Carbó², Sofia Capelo³

¹ Institut de Restauració del Patrimoni, Universitat Politècnica de València, Camí de 8 Vera 14, 46022, València, Spain

² Departament de Química Analítica, Universitat de València, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (València) Spain

³ CIDEHUS & DPAO, Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora Portugal

Corresponding author: Sofia Capelo and Antonio Doménech-Carbó. Email: scapelo@uevora.pt; Antonio.Domenech@uv.es.

Abstract

Electrochemical impedance measurements were applied to microparticulate deposits of copper corrosion products attached to graphite electrodes in contact with different aqueous electrolytes (0.25 M HAc/NaAc (pH 4.75), 0.10 M HCl and 0.10 M HClO₄) and the application of an interval of potentials between +0.25V to -0.75V. The conditions of operation were selected from a compromise between repeatability and sensitivity, being 0.10 M HClO₄ and bias potential of -0.25 V adopted. The electrochemical impedance data were modeled on the basis of available equivalent circuits for corroded metal surfaces and the correlation between several pairs of circuit elements provided the characterization of different corrosion compounds regardless the amount of microparticulate solid on the electrode. Electrochemical grouping of samples from the archaeological Roman site of Gadara (Jordan, 4th century AD) suggests different provenances/manufacturing techniques, consistent with voltammetry of immobilized particles (VIMP) measurements. Thus, illustrating the capabilities of the intersection of such techniques in the archaeometric domain.

Resumen

Medidas de impedancia electroquímica fueron aplicadas a depósitos microparticulados de productos de corrosión de cobre fijados en electrodos de grafito en contacto con diferentes electrolitos acuosos (0.25 M HAc/NaAc (pH 4.75), 0.10 M HCl y 0.10 M HClO₄) sobre los que se aplicó un intervalo de potenciales entre +0.25V y -0.75V. Las condiciones de operación se seleccionaron estableciendo un compromiso entre repetitividad y sensibilidad, usando 0.10 M HClO₄ y un potencial bias de -0.25 V. Los datos de impedancia electroquímica fueron modelados en base de circuitos equivalentes disponibles de superficies metálicas corroídas y la correlación entre varios pares de elementos de circuitos proporcionó la caracterización de diferentes compuestos de corrosión independientemente de la cantidad de sólido microparticulado en el electrodo. El agrupamiento electroquímico de muestras de el sitio arqueológico de Gadara (Jordania 4 siglo AD) sugiere diferentes procedencias y técnicas de fabricación, en consistencia con las medidas de voltamperometría de partículas inmovilizadas (VIMP). De este modo, se ilustra la capacidad de intersección de estas dos técnicas en el dominio arqueológico.

KEY WORDS: Archaeological bronze; Electrochemical Impedance Measurements; Voltammetry of immobilized particles; Copper compounds; Copper corrosion products

1. INTRODUCTION

The identification of the constitutive materials of archaeological metal objects is an evident analytical demand for archaeologists, conservators and restorers. Tracing the provenance of the materials can be derived from the chemical composition of the alloy, isotope

ratios, and the microstructure of the alloy and patina from metallographic cross sections (Pernicka, 1998; Attanasio *et al.*, 2001; Scott, 2002; Constantinides *et al.*, 2002). Since sampling the metal core is in general not allowed for archaeological objects, the characterization of the metallic material, its provenance, manufacturing technique and situation within a defined chronological context have to be obtained from the physico-chemical

properties of the metal patina (Scott, 1994; Robbiola *et al.*, 1998; Robbiola and Portier, 2006; Sandu *et al.*, 2006).

These analytical targets have been faced using microstructural (metallographic) analysis, neutron diffraction and neutron absorption, isotope analysis, XRF spectrometry, and electron microscopy (SEM/EDX, TEM), among others (Bouchard and Smith, 2003; De Ryck *et al.*, 2003; Selwyn, 2004; Chiavari *et al.*, 2007; Figueiredo Junior *et al.*, 2007; Bernard and Joiret, 2009; Vlasa *et al.*, 2007). Such techniques provide important analytical capabilities but also have limitations, as discussed for isotope analysis and XRF, so that multi-technique approaches are usually recommended.

In the last years, the voltammetry of immobilized particles (VIMP) and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) have been added to the pool of existing techniques for the analysis of works of art and archaeological materials.

2. OBJECTIVES

The aim of this study was to test the possibility of intersecting the capabilities of the VIMP and the EIS methods in order to obtain information of archaeometric interest, namely to achieve correlations that could differentiate provenances/manufacturing techniques of the archeological artefacts.

2.1. EIS/ VIMP

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a technique providing information on the chemical, electrochemical and textural properties of surfaces. This technique has been extensively applied in corrosion studies (Macdonald, 2011; Sharifi-Asl *et al.*, 2013) and is of obvious application for the study of archaeological metals (Chiavari *et al.*, 2007; Souissi *et al.*, 2003; Souissi *et al.*, 2006; Souissi *et al.*, 2009; Mata *et al.*, 2010; Cano *et al.*, 2010).

The voltammetry of immobilized particles (VIMP), developed by Scholz and co-workers (Scholz and Meyer, 1998; Scholz *et al.*, 2014), is a technique based on the mechanical attachment of few micrograins of the solid material to the surface of an inert electrode, typically a paraffin-impregnated graphite electrode. The electrochemical response obtained upon immersion of that electrode into a suitable electrolyte is able to characterize the chemical and mineralogical composition of the solid. The characteristics of this technique are, in particular, its inherently high sensitivity, allowing for the identification of minerals using sample amounts at the nanogram level, as well as the possibility of multicomponent analysis, speciation and quantitation, made the same particularly interesting

for archaeometric purposes (Doménech-Carbó *et al.*, 2009; Doménech-Carbó, 2010; Doménech-Carbó *et al.*, 2013).

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materials and samples

Reference materials were cuprite (Cu_2O , Merck), tenorite (CuO , Merck), atacamite (CuCl , De Haën). Malachite (K10300) was supplied by Kremer pigments, whereas brochantite and atacamite minerals were supplied by (Minerales de Colección, Almuñécar, Spain and Minerales de Torres, Villaviciosa de Odón, Spain). Samples consisted of ca. 500 mg of powders from the corrosion layers of different archaeological objects: 18 fragments of sculptures (samples S1 to S18) and two different sets of weights (W1-W3 and P1-P11), all extracted from the Roman archaeological site of Gadara (Jordan), 4th century AD.

For electrode conditioning, amounts between 0.1 and 1 mg of samples or reference materials were extended on an agate mortar forming a spot of finely distributed material. Then, the graphite electrode was pressed over this layer being further transferred into the electrochemical cell so that only the lower end of the electrode was in contact with the electrolyte.

3.2. Electrochemical instrumentation and procedures

VIMP and EIS experiments were performed at sample-modified paraffin-impregnated graphite electrodes using commercial graphite bars (Staedtler Mars 200 HB, 2.0 mm diameter). Air-saturated 0.25 M HAc/NaAc (pH 4.75), 0.10 M HCl and 0.10 M HClO_4 aqueous solutions were used as electrolytes. No degasification was carried out in order to test the possibility of using the electrochemical reduction of dissolved oxygen as a redox probe. All electrochemical measurements were carried out using a CH I660 potentiostat. A standard three-electrode arrangement was used with a platinum auxiliary electrode and a Ag/AgCl (3M NaCl) reference electrode.

EIS measurements were performed, using the aforementioned instrument, in the 0.01 to 100000 Hz frequency range with amplitude of 10 mV at different potentials between +1.00 and -1.00 V upon immersion of the sample-modified graphite electrode into the electrolyte. Three independent experiments were performed for each sample after transferring different amounts of the same onto the electrode surface. Prior to each EIS experiment, an equilibration time of 5 min was taken.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Impedance measurements/Modeling

For this purpose, copper minerals that are usually present in the corrosion products of archeological artefacts such as cuprite (copper(I) oxide), tenorite (copper oxide) malachite (copper hydroxycarbonates), brochantite (copper hydroxysulfates) and atacamite (copper hydroxychlorides) were used as standards, to compare the results obtained from these patterns with those of archaeological artefacts samples.

In order to achieve differences in the response between the copper mineral standards and also with the bare electrode, the electrolyte and the bias potential were selected. Experiments on microparticulate deposits of cuprite and malachite (and at the bare electrode) abrasively transferred on a graphite bar were performed in contact with different aqueous electrolytes (0.25 M HAc/NaAc, pH 4.75; 0.1M HCl and 0.10 M HClO₄) applying bias potentials between +0.25 and -0.75 V vs. Ag/AgCl.

As can be observed in figure 1, small differences in the maximum phase angle between the bare electrode, cuprite and malachite were observed for 0.25 M HAc/NaAc (pH 4.75), as well as for 0.1M HCl. However, with 0.10 M HClO₄ as electrolyte at -0.25 V, relatively high differences between the bare electrode, cuprite and malachite were obtained. The conditions of operation were selected from a compromise between repeatability and sensitivity, being 0.10 M HClO₄ and bias potential of -0.25 V adopted.

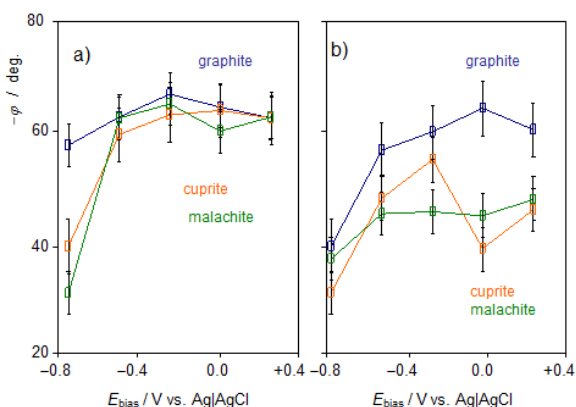


Figure 1. Variation with the bias potential of the value of the maximum phase angle at intermediate frequencies in EIS experiments at cuprite and malachite-modified graphite electrodes in contact with air-saturated: a) 0.25 M HAc/NaAc at pH 4.75, and b) 0.10 M HClO₄ aqueous solutions. Mean values of three replicate experiments are represented.

To test the influence of the amount of mineral transferred onto the electrode surface on the EIS

spectra, variations with the amount of deposited mineral were performed. From the Nyquist plots for the bare graphite electrode and three cuprite-modified graphite electrode immersed in 0.10 M HClO₄ at a bias potential of -0.25 V, can be seen that on increasing the amount of cuprite, the size of the capacitive loop decreases significantly, thus denoting that the overall impedance decreases concurrently (Figure 2).

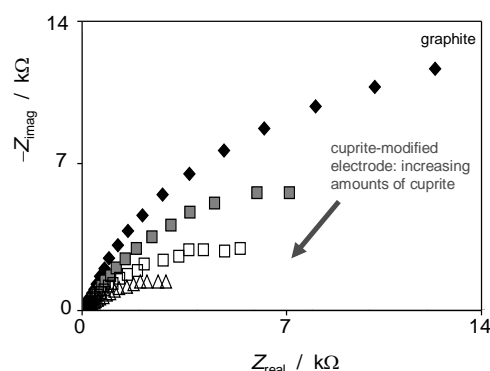


Figure 2. Nyquist plots from impedance measurements on an unmodified graphite electrode and three cuprite-modified graphite electrodes containing different mineral loadings immersed into air-saturated 0.10 M HClO₄ aqueous solutions. Bias potential of -0.25 V.

Several parameters, such as the Log ($-Z_{\text{imag}}$) at the extreme of low frequencies (0.01 Hz) versus the Log (Z_{real}) at the same frequency displayed monotonic variations with the amount of deposited mineral, defining trend curves characterizing each one of the compounds (Figure 3).

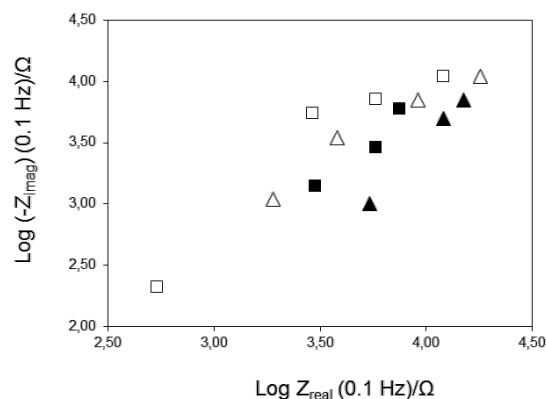


Figure 3. Plots of $\text{Log}(-Z_{\text{imag}})$ at 0.1 Hz vs. $\text{Log}(Z_{\text{real}})$ at 0.1 Hz from impedance measurements on graphite electrodes modified with deposits of cuprite (squares), malachite (solid squares), brochantite (triangles) and atacamite (solid triangles) immersed into air-saturated 0.10 M HClO₄ aqueous solutions at pH 1.0. Bias potential of -0.25 V. Data for successive runs on the same modified electrode and the 1st run on electrodes containing different mineral loadings are superimposed.

For modeling the obtained EIS spectra, the simplest equivalent circuit from Lee and Pyun was used (Lee and Pyun, 2007). This includes a first resistance (R_s), corresponding to the solution resistance, in series to two parallel branches. The first branch contains a parallel association of the charge transfer resistance (R_{ct}) at the graphite/electrolyte interface and the double layer capacitance (C_{dl}). The second branch connects in parallel a constant phase element (Q_p) and a resistance (R_p) associated to the insulating particles partially covering the graphite electrode. The fitting to experimental data was significantly improved adding to this second branch an additional resistance (R_i) as schematized in Figure 4. This model was satisfactorily fitted to the majority of experimental data.

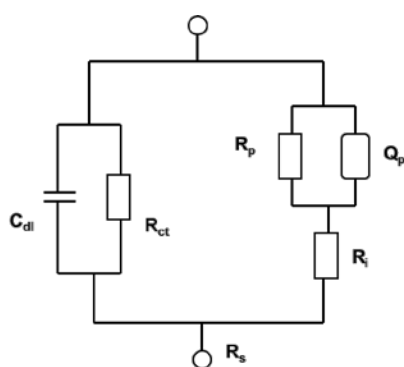


Figure 4. Equivalent circuits used to model EIS spectra of reference compounds and samples S1 to S17 and W1 to W3.

4.2. Voltammetry of immobilized particles

Almost all copper minerals used as standard reduces at the potential selected (-0.25 V vs. Ag/AgCl), except tenorite. In fact, the voltammetric response of the more frequent copper corrosion products such as cuprite, malachite, atacamite and brochantite, in contact with 0.10 M HClO₄, occurs at ca. -0.10 V vs. Ag/AgCl, corresponding to the reduction to Cu metal, whereas tenorite was reduced at potentials ca. -0.4 V vs. Ag/AgCl.

4.3. Sample analysis

A series of samples from Roman site of Gadara (Jordan, 4th century AD) were studied. The samples consisted of powdered materials from highly corroded bronze artifacts. For the experimental conditions of VIMP and EIS experiments, the graphite electrode was covered by a discontinuous layer of grains of the corresponding solid copper compound or archaeological sample.

The VIMP analysis of the archeological samples was performed using aqueous acetate buffer as the electrolyte to be possible the comparison with previous studies (Doménech-Carbó *et al.*, 2010; 2014; 2016). The studied samples can be grouped into two main

electrochemical types (Figure 5). The first one with the presence of two cathodic peaks, one at -0.10 V vs. Ag/AgCl (C_1), attributable to the reduction of copper corrosion products, and other near -0.70 V vs. Ag/AgCl, corresponding to the reduction of dissolved oxygen (C_{ox}), when considering the negative direction (Figure 5a). In the positive-going potential scan (Figure 5b), only a broad anodic peak at $+0.05$ V vs. Ag/AgCl (A_1) was recorded, corresponding to the oxidative dissolution of the deposit of metallic copper resulting from the electrochemical reduction of copper corrosion products.

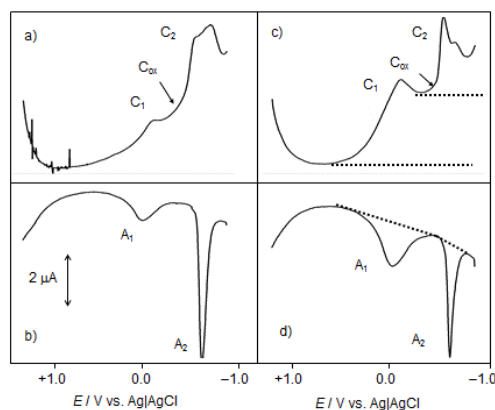


Figure 5. Square wave voltammograms of samples a,b) W1 and c,d) WP16 attached to graphite electrode immersed into 0.25 M HAc/NaAc aqueous solution at pH 4.75. Potential scan initiated a)/c) at $+1.25$ V in the negative direction and b)/d) -0.85 V in the positive direction. Potential step increment 4 mV; square wave amplitude 25 mV; frequency 5 Hz.

For the second type of samples three cathodic peaks were recorded in the negative-going potential scan. C_1 was accompanied by two overlapping tall peaks at -0.57 and -0.72 V vs. Ag/AgCl (conjointly labeled as C_2) superimposed to the C_{ox} background shoulder (Figure 5c).

The group of peaks C_2 can be mainly attributed to the reduction of lead corrosion products, eventually superimposed to the reduction of tenorite (CuO) that appears at the same negative potential.

The presence of lead was confirmed by the appearance, in the positive-going scan (Figure 5d), of a sharp anodic peak at -0.55 V vs. Ag/AgCl (A_2), corresponding to the oxidative dissolution of the metallic lead as a result of its reduction of leaded corrosion products, accompanying the oxidation of copper (A_1) at $+0.05$ V vs. Ag/AgCl.

Several quantities directly measured on the EIS spectra varied systematically with the amount of sample, as obtained for reference materials. In addition, several pairs of samples produced a well-defined grouping of the samples (Figure 6 and 7).

The variation of R_p on R_i , calculated from curve fitting using the equivalent circuit in Figure 4 for impedance data for microparticulate deposits having different amounts of solid samples and copper compounds attached to graphite in contact with air-saturated 0.10 M HClO_4 solution is showed in Figure 6 and 7.

As can be seen in Figure 6, the EIS response of the studied archeological samples (S3 and W3) was similar to that of tenorite, meaning that tenorite predominate in their composition.

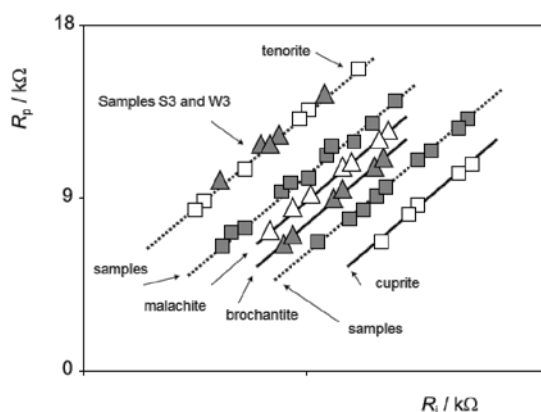


Figure 6. Electrochemical impedance measurements performed on different copper corrosion products and samples S3 and W3 on graphite in contact with air-saturated 0.10 M HClO_4 solution at pH 1.0. Variation of R_p on R_i , calculated from curve fitting using the equivalent circuit in Figure 4, for microparticulate deposits having different amounts of solid.

As can be seen in Figure 7, the continuous lines correspond to cuprite, malachite and tenorite. Data points for samples S1 to S5 (solid squares) and W1 to W3 (squares) fall in the region between cuprite and tenorite lines thus suggesting a common pattern which more or less intense corrosion. Samples S6 to S17, however, fall in a region around a straight line (dotted line) beyond the tenorite line.

Taking into account that all samples were extracted from a common archaeological context, the above feature suggested that such samples were constituted by a different metallic substrate.

Notably, the data points for sample S18 (triangles), contained relatively large amounts of lead as denoted by VIMP, were clearly separated from that corresponding to copper corrosion products and can be attributed to the distorting effect associated to lead.

5. CONCLUSIONS

The following main conclusions can be draw:

. Electrochemical impedance measurements can be modeled on the basis of available equivalent circuits for corroded metal surfaces and the correlation between several pairs of circuit elements provide monotonic

variations which are able to characterize different corrosion compounds regardless the amount of microparticulate solid on the electrode.

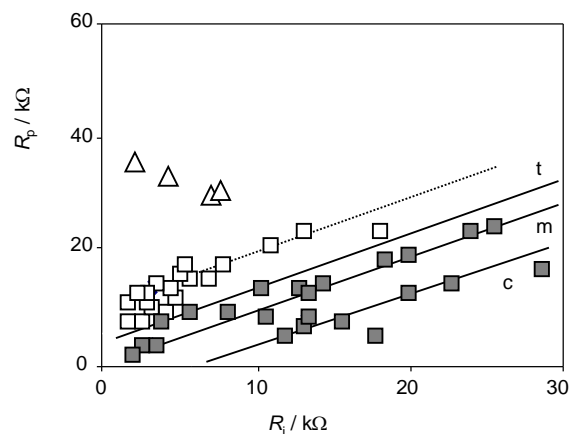


Figure 7. Variation of R_p on R_i , calculated from curve fitting using the equivalent circuit in Figure 4, for microparticulate deposits having different amounts of solid samples attached to graphite in contact with air-saturated 0.10 M HClO_4 solution. Continuous lines correspond to cuprite (c), malachite (m) and tenorite (t). Solid squares: samples S1 to S5; squares: samples S6 to S17; triangles: sample S18.

Application of impedance measurements to a set of archaeological samples from the archaeological Roman site of Gadara (Jordan, 4th century AD) permitted to establish a sample grouping which was entirely consistent with that derived from VIMP measurements, thus illustrating the capabilities of the intersection of such techniques in the archaeometric domain.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the MINECO Projects CTQ2014-53736-C3-1-P and CTQ2014-53736-C3-2-P which are also supported with ERDF funds and Grants ES-2012-052716 and EEBB-I-16-11558 is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Atanasio, D., Bultrini, G., Ingo, G.M. (2001) "The possibility of provenancing a series of bronze punic coins found at Tharros (Western Sardinia) using the literature lead isotope database" en *Archaeometry* 43, pp. 529–547.
- Bernard, M.C. Joiret, S. (2009) "Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage" en *Electrochimica Acta* 54, pp. 5199–5205.
- Bouchard, M., Smith, D.C. (2003) "Catalogue of 45 references Raman spectra of minerals concerning

research in art history of archaeology, especially on corroded metal and coloured glass” en *Spectrochimica Acta A* 59, pp. 2247–2266.

Cano, E., Lafuente, D. Bastidas, D.M. (2010) “Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review” en *Journal of Solid State Electrochemistry* 14, pp. 381–391.

Chiavari, C., Rahmouni, K., Takenouti, H., Joiret, S., Vermaut, P. Robbiola, L. (2007) “Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments” en *Electrochimica Acta* 52, pp. 7760–7769.

Constantinides, I.; Adriaens, A. and F. Adams, (2002) “Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials” en *Applied Surface Science* 189, pp. 90–101.

De Ryck, I., Adriaens, A., Pantos, E., Adams, F. (2003) “A comparison of microbeam techniques for the analysis of corroded ancient bronze objects” en *Analyst* 128, pp. 1104–1119.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Martínez-Lázaro, I. (2010) “Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles approach” en *Analytica Chimica Acta* 610, pp. 1–9.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Capelo, S.; Pasies, T., Martínez-Lázaro, I. (2014) “Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of microparticles” en *Angewandte Chemie International Edition* 53, pp. 9262–9266.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Redondo-Marugán, J., Osete-Cortina, L., M.V. Vivancos-Ramón, (2016) “Electrochemical characterization of corrosion products in leaded bronze sculptures considering ohmic drop effects on Tafel analysis” en *Electroanalysis* 28, pp. 833–845.

Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M. T. and V. Costa, (2009) “Electrochemical Methods in Archaeometry”, Scholz, F., Ed., *Conservation and Restoration*. Berlin-Heidelberg, Springer - Monographs in Electrochemistry Series.

Doménech-Carbó, A., (2010) “Voltammetric methods applied to identification, speciation and quantification of analytes from works of art: an overview” en *Journal of Solid State Electrochemistry* 14, pp. 363–369.

Doménech-Carbó, A., Labuda, J., F. Scholz, (2013) “Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: characterization and classification (IUPAC Technical

Report)” en *Pure and Applied Chemistry* 85, pp. 609–631.

Figueiredo Junior, J. Cura D’Ars de, Freitas Cunha Lins, V. de De Bellis, V.M. (2007) “Surface characterization of a corroded bronze-leaded alloy in a salt spray cabinet” en *Applied Surface Science* 253, pp. 7104–7107.

Lee, S.J., Pyun, S.L. (2007) “Assessment of corrosion resistance of surface-coated galvanized steel by analysis of the AC impedance spectra measured on the salt-spray-tested specimen” en *Journal of Solid State Electrochemistry* 11, pp. 829–839.

Macdonald, D.D., (2011) “The history of the point defect model for the passive state: a brief review of film growth aspect” en *Electrochim. Acta* 56, pp. 1761–1772.

Mata, A.L., Salta, M.M.L., Neto, M.M.M., Mendonça, M.H., Fonseca, T.E. (2010) “Characterization of two Roman coins from an archaeological site in Portugal” en *Materials Corrosion* 61, pp. 205–210.

Pernicka, E., (1998) “Whither metal analysis in archaeology?”, en C. Mordant, M. Pernot, and V. Rychner, Eds., *L’atelier du bronzier en Europe du XXe au VIIIe siècle avant notre ère, Bronze’96*. Paris, Comité des Travaux Historiques et Scientifiques -Tome I, pp. 259–267.

Robbiola, L., Blengino, J.M., Fiaud, C. (1998) “Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological CuSn alloys” en *Corrosion Science* 40, pp. 2083–2111.

Robbiola, L. and R. Portier, (2006) “A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy–patina–environment system” en *Journal of Cultural Heritage* 7, pp.1–12.

Sandu, I., Marutoiu, C., Sandu, I.G., Alexandru, A., A.V. Sandu, (2006) “Authentication of Old Bronze Coins I. Study on Archaeological Patina” en *Acta Universitatis Cibinensis Section F Chemia* 9, pp. 39–53.

Selwyn, L., (2004) *Metals and corrosion: a handbook for the conservation professional*. Ottawa, Canadian Conservation Institute, pp. 122–123.

Scott, D.A., (2002) *Copper and bronze in art: corrosion, colorants and conservation, II*. Los Angeles, Getty Publ.

Scholz, F., B. Meyer, (1998) “Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces.” In Bard, A. J., and Rubinstein, I., Eds., *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*, Marcel Dekker. New York 20, pp. 1–86.

Scholz, F., Schröder, U., Gulaboski, R., A. Doménech-Carbó, (2014) *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. 2nd Edition. Berlin-Heidelberg, Springer.

Scott, D.A., (1994) “An examination of the patina and corrosion morphology of some Roman bronzes” en *Journal of the American Institute of Conservation* 33, pp. 1–23.

Sharifi-Asl, F.; Taylor, M. L.; Lu, Z., Engelhardt, G.L.; Kursten, B., D.D. Macdonald. (2013) “Modeling of the electrochemical impedance spectroscopic behavior of passive iron using a genetic algorithm approach” en *Electrochimimica Acta* 102, pp. 161–173.

Souissi, N.; Bousselmi, L.; Khosrof, S., E. Triki, (2003) “Electrochemical behaviour of an archaeological bronze alloy in various aqueous media: New method for

understanding artifacts preservation” en *Materials Corrosion* 54, pp. 318–325.

Souissi, N.; Triki, E.; Bousselmi, L., S. Khosrof, (2006) “Comparaison between archaeological and artificially aged bronze interfaces” en *Materials Corrosion* 57, pp. 794–799.

Souissi, N., E. Triki, (2009) “Characterization of ethnographic copper corrosion” en *Materials Corrosion* 60, pp. 262–268.

Vlasa, A.; Varvara, S., L. Muresan, (2007) “Electrochemical investigation of the influence of two thiadiazole derivatives on the patina of an archaeological bronze artefact using a carbon paste electrode” en *Studia Chimica, LII*, 2, pp. 63–73

SCREENING OF MONETARY EMISSIONS IN TRANSITION OF THE CHINESE EMPIRE TO THE REPUBLIC BY MEANS OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

Elena Montagna¹, Antonio Doménech-Carbó², María Teresa Doménech-Carbó¹, Yu Lee³

¹*Institut de Restauració del Patrimoni, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera 14, 46022, València, Spain*

²*Departament de Química Analítica. Universitat de València. Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (València) Spain*

³*Dpt. of Cultural Heritage Conservation, National Yunlin University of Science and Technology, 123 University Road, 64002 Yunlin, Taiwan*

Autor de contacto: Antonio Doménech Carbó. Email: antonio.domenech@uv.es

Abstract

During the end of 19th century and the early years of the 20th century, various Chinese mints started to produce coins, known as “Ten cash copper coins”. In this period, in China, the political-economical situation, was complicated and historical data are not always exhaustive to determinate different provenance of coins. The aim of this work is the application of analytical methodologies to validate historical data and to solve problems that numismatics cannot resolve. Therefore, instrumental techniques such as voltammetry of immobilized micro-particles (VIMP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and focusing ion beam-field emission scanning electron microscopy coupled with X-ray microanalysis are employed. Data obtained suggested that structure and texture of the coins vary depending on the province of production. These differences determinates a change of the ratio of the voltamperometric signal of tenorite to cuprite. For this reason, a theoretical model was developed to explain the variations observed in the electrochemical data obtained on the set of coins studied. On the basis of this information it was possible to establish different groups of coins.

KEYWORDS: electrochemical impedance spectroscopy, voltammetry immobilized of micro-particles, electronic microscopy, archaeometry.

1. INTRODUCTION

According to literature (Wang et al., 2005; Kann, 1927), the material generally used to mint coins in China until 16th century was bronze. From the middle of 16th century the supply of tin was reduced and the price of bronze increased (Wang et al., 2005). For this reason, the coins started to be minted in a quaternary alloy constituted by copper, zinc, lead and tin similar to brass and this production proceeded until 20th century.

From the end of 19th century and the beginning of 20th century, the Chinese political-economical situation was quite difficult., the last emperors of the Qing dynasty ruled until 1912 were Kuang Hsü (1875–1908) and Hsüan T'ung (1906–1912). In this period China was divided in independent provinces which minted their own local coin: this series is known as Regular Provincial Series (Woodward, 1971, Kann, 1927).

At this time machinery from Great Britain was installed in the provincial mints that enabled coins to be cast in moulds, a factor which facilitated counterfeiting (Kann, 1927).

At the beginning of 20th century, closing the Boxer Rebellion of 1900-01, Great Britain pressured China to create a unified coinage system thus China's Qing Dynasty emperor – Kuang Hsü – and his government approved a monetary reform. In this period the Board of Revenue, in Beijing, started to produce modern minted coins with the characters 戶部 “HuPoo” (Woodward, 1971; Wang et al., 2005; Kann, 1927). However, each province continued to mint own local coins, probably because the Board of Revenue did not produce enough currency for all the country.

At a later time, all the provinces were standardized to produce coins with weight and fineness defined. This series is known as *Tai Ching Ti Kuo* was produced until

the beginning of the Republican Series in the 1912 (Woodward, 1971, Kann, 1927).

Analysis of metallic heritage artifacts has been commonly carried out with metallographic techniques of examination, which requires removing a considerable amount of material from the object. Nowadays it is possible to apply minimally invasive techniques such as Raman spectroscopy (Ingo et al., 2006; Ager et al., 2016), scanning electron microscopy-energy-dispersive x-ray microanalysis (SEM-EDX) (Ingo et al., 2006; Doménech-Carbó et al., 2011 and 2014), x-ray diffraction (XRD) (Ingo et al., 2006; Doménech-Carbó et al., 2011), x-ray fluorescence (XRF) (Kaplan, 1994), and different solid state electrochemical techniques (Doménech-Carbó et al., 2011, 2014 and 2017; Costa et al, 2010), the latter have proved to be excellent tools for providing analytical data concerning the corrosion layers and bulk material of metal objects.

2. AIM

In this work a combination of micro and nano invasive techniques is proposed as an alternative analytical method for studying metallic heritage artefacts. The study presented here has been performed on an interesting private numismatic collection. This collection consists of over 38 Chinese “Ten cash copper coins” dated from the end of the 19th century and the beginning of 20th century.

The multi-technique approach combines electrochemical impedance spectroscopy (EIS), voltammetry of immobilized micro particles (VIMP) and focusing ion beam-field emission scanning electron microscopy-x-ray microanalysis (FIB-FESEM-EDX). These techniques have enabled the discrimination between manufacturing production techniques of the different mints spread in China at the beginning of the 20th century.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Description of coins

A set of 38 coins known as “Ten cash dragon copper coins” was analyzed. This private collection is dated back to the Era of Kuang Hsü Emperor (光緒) (1875-1908). Figure 1 shows one of the studied coins.

The coins were assigned to the different Chinese provinces on the basis of the legends at the top of the coin’s obverse where the original province mint name in Chinese or Manchu characters is displayed. The name of the Emperor is also displayed in the centre of each

coin in Chinese characters: 光緒元寶 (Kuang Hsü era). In the coins of the *Tai C’hing Ti Kuo* series the inscription 大清銅幣 (Tah Ch’ing copper coin) is displayed. At the bottom of the coin there is a legend with annotation about the value of the coin “ten cash”.



Figure 1. Ten cash copper coin of the, *Tai Ching Ti Kuo* Series; left reverse; right, obverse.

3.2. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

In this technique each coin is used as a working electrode upon immersion into the electrolyte, that, in this case, was air-saturated mineral water. By applying a bias potential a reduction of dissolved oxygen takes place, which acts as a redox probe. Three repeated experiments were performed for each coin. EIS measurements were performed, using the CH I660C device (Cambria Scientific, Llwynhendy, Llanelli UK), in the 0.01 to 100000 Hz frequency range with amplitude of 10 mV applying a bias potential of -0.60 V upon partial immersion of the coin into the electrolyte. Air-saturated mineral water from Bejís (Valencian Community, Spain) was used (Composition: dry residual 159 mg.L⁻¹, HCO³⁻: 163 mg.L⁻¹, SO₄²⁻: 16 mg.L⁻¹, Cl⁻: mg.L⁻¹, SiO₂: 4.3 mg.L⁻¹, Ca²⁺: 47 mg.L⁻¹, Mg²⁺: 6.2 mg.L⁻¹, Na⁺: 2.8 mg.L⁻¹).

3.3. Voltammetry immobilized of microparticles (VIMP)

VIMP measurements were performed by pressing the lower end of a graphite bar onto the surface of the coin for 5 s with different intensities. In this way part of the coins’ patina (estimated in a few nanograms) is immobilized to the graphite surface. The bar was immersed into the electrolyte and the electrochemical runs were performed. Electrochemical experiments were performed at 298 K in a three-electrode cell using aforementioned instrument. A platinum wire counter electrode and an Ag/AgCl (3 M NaCl) reference electrode completed the three-electrode arrangement. Air-saturated aqueous 0.25 M sodium acetate buffer (Panreac) at pH 4.75 was used as a supporting electrolyte for electrochemical measurements and was renewed after each electrochemical run to avoid

contamination due to metal ions eventually released to the solution phase during electrochemical turnovers. Three independent measurements were performed on each coin.

3.4. FIB-FESEM-EDX

This instrument is very useful to investigate structure and texture of a metal object with minimally invasive method. Sectioning of trenches and imaging of the coins in the trench were performed with a FIB-FESEM Zeiss (Orsay Physics Kleindiek Oxford Instruments) model Auriga compact equipment. The surface of coin is bombarded by focused beam of Ga ions, which can remove a volume of $1000 \mu\text{m}^3$ from the surface and create a trench.

The operating conditions were: voltage, 30 kV and current intensity, $500 \mu\text{A}$ and 20nA in the FIB for generating the focused beam of Ga ions and a voltage of 3 kV in the FESEM for photographs. X-ray microanalysis were performed in the trench operating with an Oxford-X Max X-ray microanalysis system coupled to the FESEM controlled by Aztec software. A voltage of 20 kV and a working distance of 6–7 mm was used.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. EIS measurements

Figure 2 (AnHwei 02) shows the experimental data for a coin of the Regular Provincial Series minted in the Anhwei province. Nyquist plot represents the imaginary (Z_{imag}) vs the real (Z_{real}) components of impedance whereas the Bode plot shows two maxima in the phase angle at high and intermediate frequencies.

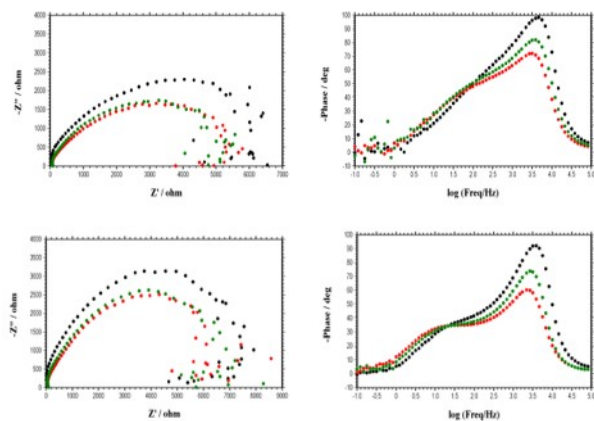


Figure 2. EIS of coins Tai Ching Ti Kuo01(upper) and An Hwei02 (lower) in contact with air-saturated mineral water. Left) Nyquist plots of $-Z_{\text{imag}}$ vs. Z_{real} . Bias potential -0.60 V . Three successive measurements were superimposed for each coin; Right) Bode plots of ϕ (phase angle) vs. $\log(\text{frequency})$.

These representations can be associated to a circuit comprising two parallel combinations of resistance and constant phase elements roughly representative of charge transfer and charge separation through/in the electrolyte/corrosion layer and corrosion layer/metal core interfaces (Doménech et al., 2017).

The results obtained by EIS discriminate between coins produced in various mints. The observed differences are correlated to the ratio of tenorite/cuprite content and, according to that, it is possible to classify all coins in four principal groups in agreement of prior results obtained by VIMP (Doménech et al., 2017).

4.2. VIMP measurements

Figure 3 shows the voltammograms obtained from three independent measurements.

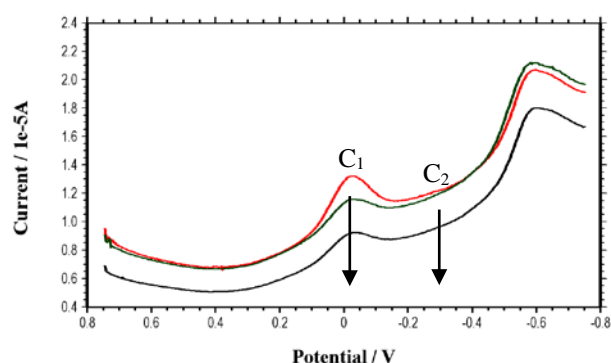


Figure 3 Voltammograms (three independent measurements are superimposed) of samples from Tai Ching Ti Kuo 08 coin attached to graphite bar immersed into air-saturated 0.25 M HAc/NaAc aqueous buffer, pH 4.50. Potential scan initiated at $+0.75 \text{ V}$ in the negative direction; potential step increment 4 mV ; square wave amplitude 25 mV ; frequency 5 Hz .

On the base of literature (Doménech et al, 2017; Gholeji et al., 2012; Scholz et al., 2014), the peak C1 represents the information of the reduction of cuprite and several copper corrosion products such as malachite or atacamite. This peak is followed by a peak of tenorite recognized at -0.35 V , followed by cathodic signals around -0.70 V mainly attributed to the reduction of dissolved oxygen often superimposed to reductive processes of traces of lead, tin and zinc corrosion products. In atmospheric environment, copper/bronze objects are subjected to an alteration resulting in two corrosion patina: an internal patina known as primary cuprite covered by a second patina composed of external corrosion products. Data acquired in this work suggest that the external patina is progressively enriched in tenorite whose formation depends on the continuous contact of cuprite with an O_2 -rich atmosphere, this process being thermodynamically spontaneous. Theoretical model about it is accurately described in a previous paper (Doménech-Carbó et al, 2017).

4.3. FIB-FESEM-EDX

This nanoinvasive technique confirms the presence of two internal and external patina. The width of these depends of the texture and structure of production technique. Figure 4 is an example of this representation.

The composition of the metal core and corrosion layer are determined coupling EDX analysis to FIB-FESEM imaging. The alloy is a type of soft brass constituted by an average copper content of $93\% \pm 2\text{wt}\%$ with an additional zinc $5\% \pm 2\text{wt}\%$, it is known as “gilding metal” brass. This is almost red in color and is employed for different uses.

X-ray microanalysis indicates that chemical composition varies through the mints in the Regular Provincial and *Tai Ching Ti Kuo* Series. Thus, only in the latter lead was detected.

5. CONCLUSIONS

Electrochemical measurements enabled to recognize compositional differences in both the bulk and patina of the coins of the collection associated with the methodology of minting.

FIB-FESEM-EDX confirmed these differences in microstructure and texture as well as the changes in the elemental composition throughout both the metal core and the corrosion layer of copper coins.

The multi-technique approach applied suggests that the set of Chinese coins enabled their classification in four principal groups that are correlated to the methodology of manufacture of provincial mints.

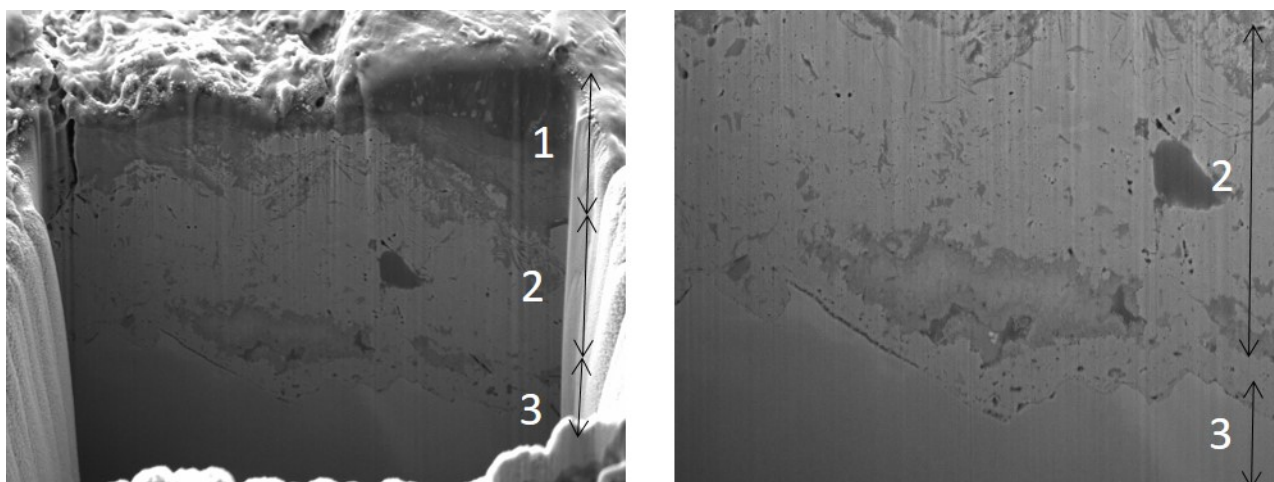


Figure 4. Secondary electron image obtained in the trench made in the AnHwei 01 coin: (left) general view of the trench with the external corrosion layer (1), image width $8,5 \mu\text{m}$; (right) detail of the internal corrosion layer (2) and the upper region of the unaltered metal core (3), image width $1,2 \mu\text{m}$

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the MINECO Projects CTQ2014-53736-C3-1-P and CTQ2014-53736-C3-2-P which are also supported with ERDF funds. The authors also wish to thank University of Roma “La Sapienza” for granting Elena Montagna and Dr. José Luis Moya López and Mr. Manuel Planes Insausti (Microscopy Service of the Universitat Politècnica de València) for technical support.

REFERENCES

- Ager F.J., Gómez-Tubío B., Paúl A., Gómez-Morón A., Scrivano S., Ortega-Feliu I., Respalda M.A. (2016) “Combining XRF and GRT for the analysis of ancient silver coins” en *Microchemical Journal*, 126, pp. 149–154.
- Costa V., Leyssens K., Adriaens A., Richard N., Scholz F. (2010). “Electrochemistry reveals archaeological materials” en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, pp. 449-451.

- Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M.T., Capelo S., Pasies T., Martínez-Lázaro I. (2014) “Dating archaeological copper/bronze artifacts by using the voltammetry of microparticles” en *Angewandte Chemie-International Edition*, 53, pp. 9262–9266.
- Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M.T., Peiro-Ronda M.A. (2011) “Dating archaeological lead artifacts from measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles en *Analytical Chemistry*, 83, pp. 5639-5644.
- Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó M.T., Montagna E., Álvarez-Romero C., Lee Y.(2017) “Electrochemical discrimination of mints: the last Chinese emperors Kuang Hsü (光緒) and Hsüan T’ung (宣統) monetary unification” en *Talanta*, 169, pp. 50-56.
- Gholenji F.A., Adriaens A. (2012). “Electrochemical quantification of copper-based alloys using voltammetry of microparticles: optimization of the experimental conditions”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, pp. 535-543.
- Ingo G.M., Balbi S., de Caro T., Fragalà I., Angelini E., Bultrini G. (2006) “Combined use of SEM-EDS, OM and XRD for the characterization of corrosion products grown on silver roman coins” en *Applied Physics A*, 83, pp. 493-497.
- Kann E. (1927) “Currencies in China”, Kelly & Walsh Ld. Shanghai.
- Kaplan E. (1994) “A Monetary History of China”, Bellingham W.A.
- Serghini-Idrissi M., Bernard M.C., Harrif F.Z., Joiret S., Rahmouni K., Srhiri A., Takenouti H., Vivier V., Ziani M. (2005). “Electrochemical and spectroscopic characterizations of patinas formed on an archaeological bronze coin” en *Electrochimica Acta*, 50, pp. 4699-4709.
- Scholz F., Schröder U., Gulaboski R., Doménech-Carbó A. (2014) “Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets” 2nd Ed. Springer, Berlin-Heidelberg.
- Wang H. et al., (2005) “Metallurgical Analysis of Chinese Coins at the British Museum”, British Museum Research Publication, Number 152.
- Woodward A.M. T., The minted ten-cash coins of China.M.R. Fried Publisher, Oakland,1971.

CHARACTERIZATION OF GOLDEN THREADS FROM L'ALMOINA SITE (VALENCIA, SPAIN) USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

Betlem Martínez¹, Antonio Doménech-Carbó², María Teresa Doménech-Carbó³

¹*Freelance conservator, Valencia, Spain*

²*Departamento de Química Analítica, Universitat de València, Spain*

³*Instituto de Restauración del Patrimonio, Universitat Politècnica de València, Spain*

Corresponding author: Antonio Doménech Carbó. Email: Antonio.domenech@uv.es

Abstract

A methodology for characterizing archaeological golden threads dated back from the Roman and Islamic periods found in the archeological site of *L'Almoina* (Valencia, Spain) is described in this work. This methodology is based on two analytical techniques: field emission scanning electron microscopy-x-ray microanalysis (FESEM-EDX) and voltammetry of microparticles techniques (VMP), namely, cyclic (CV) and square wave voltammetry (SQWV). FESEM-EDX has been used to get information about the elemental composition of the threads. In parallel, specific voltammetric features associated with the oxidation of gold in contact with aqueous HCl and H₂SO₄ electrolytes were obtained. This technique provides information on the corrosion processes taking place in the gold threads. Interestingly, the proposed methodology confirms the use of an unusual silver-rich alloy for preparing the embroidery during the islamic period.

Resumen

En este trabajo se describe una metodología para caracterizar hilos dorados arqueológicos del período romano e islámico hallados en la excavación arqueológica de *L'Almoina* (Valencia, España). Dicha metodología está basada en dos técnicas analíticas: microscopía electrónica de barrido de emisión de campo-microanálisis de rayos X (FESEM-EDX) y técnicas de voltamperometría de micropartículas (VMP), a saber, voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría de onda cuadrada (SQWV). FESEM-EDX ha permitido conocer la composición química de los hilos metálicos. Paralelamente, se han estudiado señales voltamperométricas específicas asociadas a procesos de oxidación del oro en contacto con disoluciones de HCl y H₂SO₄ usadas como electrolito. Esta técnica proporciona información de los procesos de corrosión que tienen lugar en los hilos. Es interesante señalar que la metodología propuesta confirma el uso de oro inusualmente enriquecido con una notable cantidad de plata para preparar los hilos del brocado del periodo islámico.

KEY WORDS: Archaeological metallic threads, golden embroidery, FESEM-EDX, voltammetry of microparticles.

1. INTRODUCTION

This work has been focused to the characterization of the golden threads found in the *rawda* of the *l'Almoína* (Valencia, Spain) (11th-13th centuries). This archaeological site includes archaeological remains of the Roman, Islamic and Middle Ages periods. The studied metallic threads were found in two of the tombs of an Islamic nobiliary necropolis bound to a palace of the ancient Islamic city of *Balansiya*.

The burials were attributed to females. Due to the shortage of grave goods, it was not possible to date exactly the tombs but everything points out to the eleventh century (Pacheco, 1989, Pascual, 1996).

The golden threads appear as the principal good accompanying to the deceaseds in the burials. They were located around one of the heads and both of the bodies. They were severely disaggregated and only a few embroidery fragments making parallel lines and spirals (Figure 1) were found. No rest of the organic textile fabric was found.

The fibrous core of the golden embroidery used to be made mainly of animal fibres (silk or wool), but also vegetal fibres (hemp or linen) (Járó, 1990, Karatzani, 2007). The metallic foil was wrapped around the fibrous core in "S" or "Z" direction (Járó, 1990).

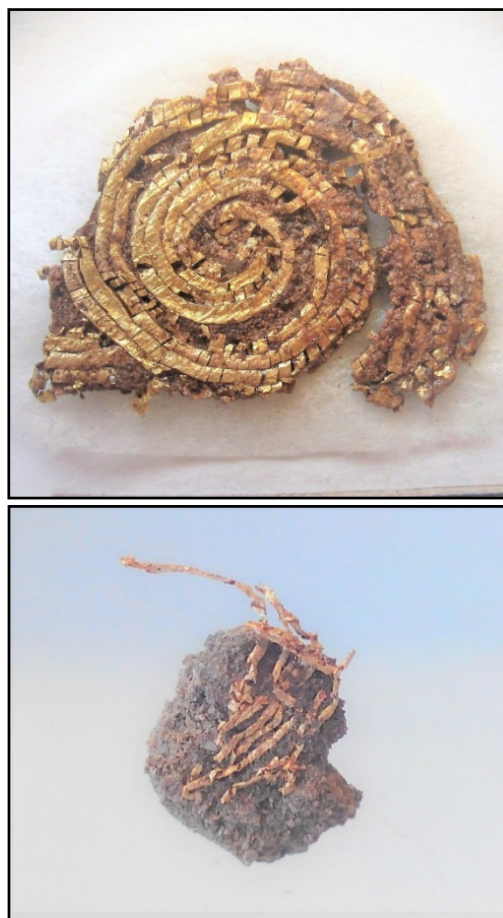


Figure 1. Fabric fragments of A1 (upper) and T2 (downer) samples.

2. OBJECTIVES

The main goal of the study of archaeological textiles is to establish the manufacture technique from the scarce rests of the clothing preserved. This work has been aimed at elucidate features of the Islamic cloths and customs from metallic threads conforming small embroidery fabric fragments (Figure 1).

The work has been aimed at identifying the metallic materials, their degradation processes, the dimensions and morphology of the threads and the marks and textures occurring in the threads as result of the manufacture's process. These data will enable to establish the most adequate conservation treatment.

3. METHODOLOGY

The characterization of these archaeological remains has been carried out using two minimally invasive techniques, field emission scanning electron microscopy-x-ray microanalysis (FESEM-EDX) and voltammetry of microparticles techniques (VMP), namely, cyclic (CV) and square wave voltammetry (SQWV).

3.1. Voltammetry of microparticles

VMP are solid-state electrochemical techniques developed by Scholz et al. (1996, 2014), which are widely used in the archaeometric domain (Doménech-Carbó et al, 2009, 2010, 2011, 2013). Voltammetric features associated to the electrochemical oxidation of metallic gold in contact with aqueous HCl and H₂SO₄ electrolytes were recorded. Following previous results on gildings (Ferragud et al, 2017), it was hypothesized that, given the rich oxidative electrochemistry of gold (Burke and Nugent, 1997; Burke and O'Mullane, 2000; Burke et al, 2001, Chen and Lipkowski 1999, Cherevko et al, 2012, Doyle and Lyons, 2014, Jeyabharathi et al, 2014, 2016), VMP techniques are sensitive to subtle changes in the chemical and textural properties of the metal and therefore, light changes in its composition, metallographic properties derived from the preparation technique, environmental attack and aging can be recognized.

Samples consisted of fragments of gold threads *at ca.* 1 mm length excised from the corresponding piece (A1, T2). Electrochemical experiments were performed in sample-modified graphite electrodes (Alpino CH,

diameter 3 mm) at 298 K in a three-electrode cell under argon atmosphere using a CH I660C potentiostat. An AgCl (3 M NaCl)/Ag reference electrode and a platinum-wire auxiliary electrode completed the conventional three-electrode arrangement. Aqueous HCl and H₂SO₄ (Panreac reagents) solutions were used as supporting electrolytes. In order to test possible effects associated to the oxygen reduction reaction (ORR), no deaeration was carried out. Cyclic and square wave voltammeteries (CV and SWV, respectively) were used as detection modes.

For electrode modification, the graphite electrodes were pressed on the gold thread placed in the plane surface of an agate mortar. The modified electrode was dipped into the electrochemical cell so that only the lower end of the electrode was in contact with the electrolyte solution. This procedure provides an almost constant electrode area and reproducible background currents. Complementary experiments were performed on commercial gold leaf (Masserini, Milan, Italy) and gold electrodes (BAS MF2014, geometrical area 0.018 cm²) before and after treating with different conditioning treatments.

3.2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM-EDX)

Samples were examined under a FESEM-EDX Zeiss model ULTRA 55 10 that operated with an Oxford-X Max X-ray microanalysis system. The analytical conditions were: 2 kV for secondary electron images and 20 kV accelerating voltage and 6–7 mm as the working distance for X-ray microanalysis. The X-ray microanalysis system was controlled by the Inca software 11. Quantitative X-ray microanalysis was carried out using the ZAF method for correcting the inter-elemental effects included in the Aztec software. The counting time was 100 s for major and minor elements.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Voltammetry of microparticles

Figure 2 compares the cyclic voltammetric response of sample A1 attached to graphite electrode and the bare electrode in contact with air-saturated 0.10 M HCl aqueous solution.

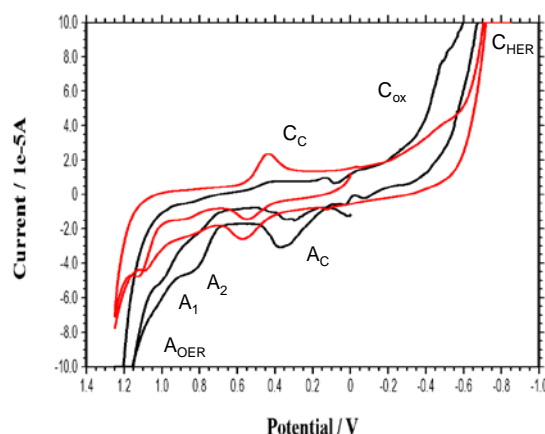


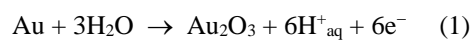
Figure 2. Cyclic voltammogram of sample A1 (black line) attached to graphite bar immersed into 0.10 M HCl superimposed to the voltammogram at the bare electrode (red line). Potential scan initiated at 0.0V in the positive direction; potential scan rate 50mV s⁻¹.

Bare electrode: It is observed an anodic peak at +0.55 V (A_C) and a cathodic peak at +0.45 V vs. Ag/AgCl (C_C) which are due to high concentration of chloride ions. A current at ca. +1.2 V, associated to the oxygen evolution reaction (A_{OER}) is also observed. Cathodic feature at ca. -0.5 V (C_{ox}) is assigned to the reduction of dissolved oxygen. This signal precedes the hydrogen evolution reaction appearing as a rising current (C_{HER}). The peaks A_C/C_C correspond to oxygenated functionalities in the graphite surface, with chloride participation (Barisci et al, 2000, 2003), possibly also involved some chloride participation (Kang et al, 1998, Shioyama et al, 1993, Urbaniak et al, 2010).

A1-modified electrode: a similar behavior was observed, with a new intense anodic peak at +1.1 V (A₁). Enhancement signals C_{ox} and C_{HER} and the anodic at +0.8 V (A₂) was also observed. These features can be seen in Figure 3, where SQWV was used.

Similar behavior was observed using 0.10 M H₂SO₄ as electrolyte, with lower peaks.

These electrochemical processes are in agreement with those other described in literature (Burke and Nugent, 1997; Burke and O'Mullane, 2000; Burke et al, 2001; Chen and Lipkowski 1999; Cherevko et al, 2012; Doyle and Lyons, 2014; Jeyabharathi et al, 2014, 2016), that correlate the A₁ signal to the oxidation of gold that results in the formation of variable oxide deposits according to:



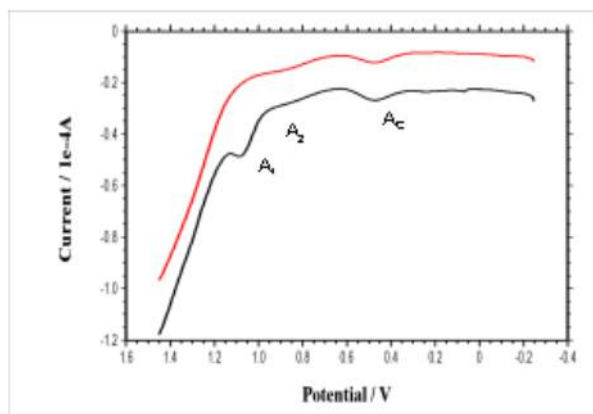
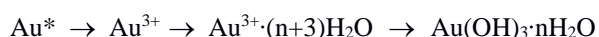


Figure 3. Square wave voltammogram of sample A1 (black line) attached to graphite bar immersed into 0.10 M HCl superimposed to the voltammogram at the bare electrode (red line). Potential scan initiated at -0.25 V in the positive direction; potential step increment 4 mV; square wave amplitude 25 mV; frequency 5 Hz.

It is believed that the early stage of the electrochemical oxidation of polycrystalline gold consists of the formation of some type of metal-hydroxy compound, eg. $\text{Au}^{\delta+}\dots\text{OH}^{\delta-}$ from which forms an adherent monolayer of compact material subsequently forming a layer of lower density and porous nature. The oxide layers are subsequently reduced at potentials ca. $+0.5$ V, the process being overlapped under our experimental conditions by the signal C_c. Following Burke et al. (Burke and Nugent, 1997; Chen and Lipkowski, 1999), the electrochemical process involves place-exchange between surface metal atoms and adsorbed oxygen species leading to a considerable reduction of the electrostatic repulsion energy and resulting in the lowering of the reduction potential. In this context, the signal A₂ can be attributed to the oxidation active surface sites (A*) (Izumi et al, 1991; Mesgar et al, 2013; Scholz et al, 2007; Nowicka et al, 2010; Hasse et al, 2013) which can be represented as:



Active sites are generated applying negative potentials down to -0.2 V (Burke and Nugent, 1997; Chen and Lipkowski 1999). The peak A₂ occurs without need of the above electrochemical activation and therefore, is associated with active sites formed from the aging of the gold thread.

Interestingly, the signal A₁ appears to be resolved into different components upon performing the semi-derivative convolution of data. As shown in Figure 4, the wave A₁ appears followed by a shoulder at ca. $+1.25$ V (A₃). A weak stripping peak at $+0.20$ V, attributable to the oxidation of silver (A_{Ag}) was also recorded in the studied samples.

Comparison of the voltammograms of the threads revealed a close similarity between samples A1 and T2,

probably due to the similar age and environmental burial conditions for almost the last nine centuries.

4.2. FESEM-EDX

As shown in Figure 5a, A1 thread was made with an alloy consisting of gold (94,54%wt), silver (<4%) and copper (<2%). Figures 5b and 5c, show that T2 thread was made with a gold alloy silver-rich (Au, 60-70%) (Ag, 25-35%), similar on both sides of the strip. The golden wires were drawn and flattened and this data suggests that it could be a gilded silver (Járó, 1990) or a binary alloy of gold and silver.

Table 1. Morphological results of the metallic threads

	A1	T2
Strip width (mm)	0.32-0.33	0.47-0.48
Max. thread width (mm)	0.21	0.57
Min. thread width (mm)	0.15	0.35
Wrapping twist direction	“S”	“S”

In table 1, we can see the dimensions of the metallic threads, measured by means of digital imaging analysis. Both strip and thread width of T2 sample are superior to that of A1. In both cases the wrapping twist appears in the “S” direction instead of the “Z” option.

5. CONCLUSIONS

Two samples of golden threads from the archaeological site of *l'Almoína* in Valencia (Spain) dated back between the 11th and 13th centuries, were studied by electrochemical and electron microscopy techniques. Voltammetric data suggested that both samples presented a similar degree of alteration of the gold surface verifying a comparable aging and burial conditions of corrosion for both samples.

FESEM-EDX analysis brings two evidences: different elemental composition in every case and the similarity of the golden surface at both sides of the samples. A1 sample is a ternary alloy which has gold with minor content of silver and copper (<4%wt). Whereas T2 sample, exhibits a binary composition gold (70%wt) and silver (30%wt). That finding suggests that probably this alloy represents the way how artisans could reduce the cost of the threads.

Similar composition in both sides of the golden strip confirm the “cast, drawn and rolled” method (Járó, 1990, Hacke, 2004) and discard the technique of soldering the silver and gold foil by hammering or the use of membrane thread or Cyprus gold threads.

The strip and thread dimensions of A1 confirm that this thread was made with a thinner foil and fibrous core (mostly silk) suggesting a high-quality embroidery possibly a finer labour. This richness supports the idea of *l'Almoyna* site as a *rawda* or necropolis of the Islamic elite.

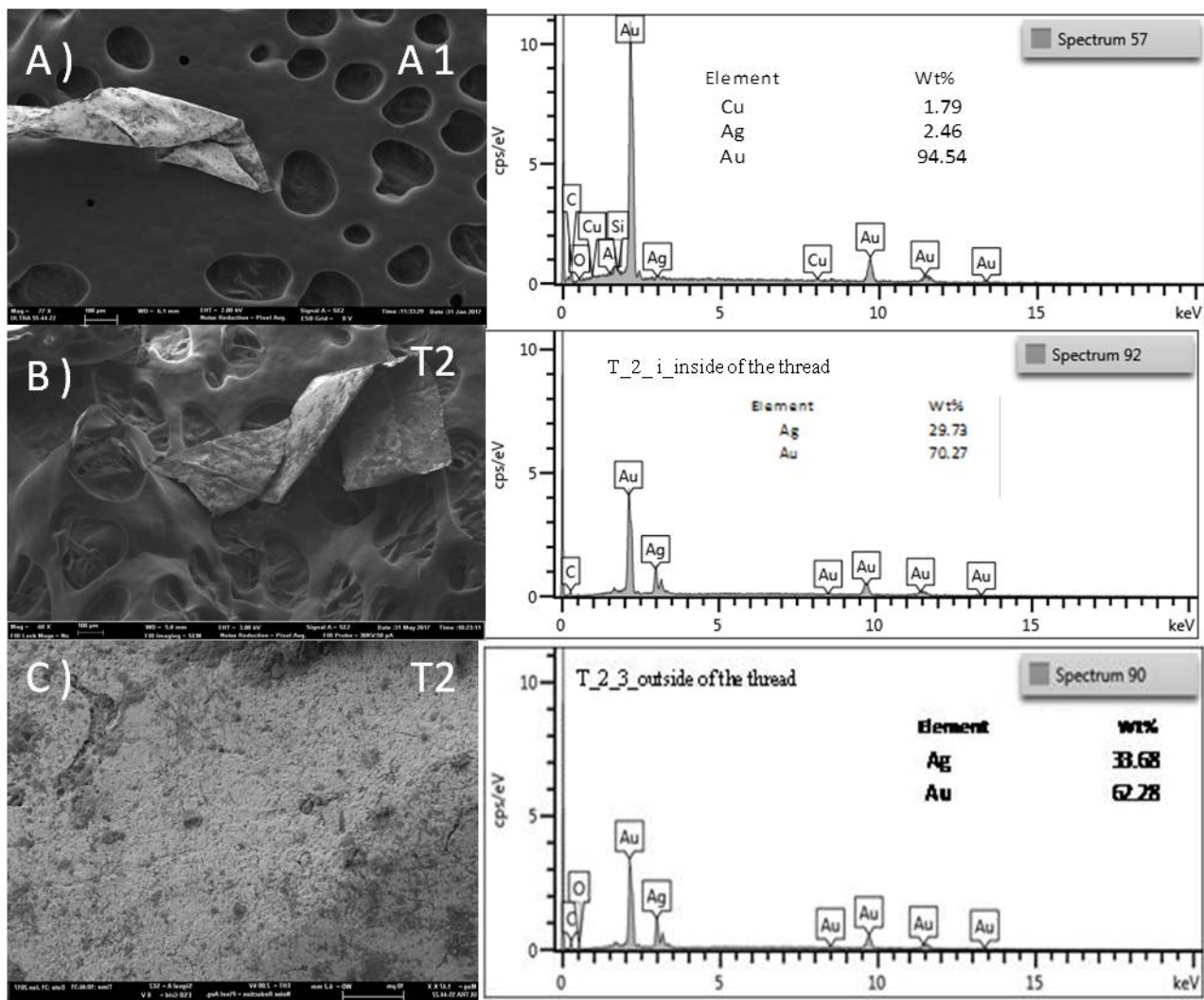


Figure 5. Secondary electron image and X-ray spectrum with weight % composition of: A) A1 sample; B) T2 sample (inside the thread) and C) T2 sample (outside the thread)

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the MINECO Projects CTQ2014-53736-C3-1-P and CTQ2014-53736-C3-2-P which are supported with ERDF funds is gratefully acknowledged as well as the *Servei d'Investigació Arqueològica Municipal de València* (SIAM) for the access to the samples. The authors also wish to thank Dr. José Luis Moya López, Mr. Manuel Planes Insausti and Mrs. Alicia Nuez Inbernón (Microscopy Service of the Universitat Politècnica de València) for technical support.

The authors sincerely acknowledge the *Ajuntament de València* and especially to the *SIAM's* direction and personnel, the possibility of studying these materials.

REFERENCES

- Barisci, J.N, Wallace, G.G., and Baughman, R.H. (2000) "Electrochemical studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous solutions" en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 488, pp. 92-98.
- Barisci, J.N, Wallace, G.G, and Baughman, R.H., (2000) "Electrochemical quartz crystal microbalance studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous and non-aqueous solutions" en *Electrochimica Acta*, 46, pp. 509-517.
- Barisci, J.N, Wallace, G.G, Chattopadhyay, D., Papadimitrakopoulos, F., Baughman, R.H. (2003) "Electrochemical Properties of Single-Wall Carbon Nanotube Electrodes" en *Journal of the Electrochemical Society* 150, pp. E409-E415.
- Burke, L.D., Nugent, P.F. (1997) "The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media" en *Gold Bulletin* 30, pp. 43-53.
- Burke, L.D., O'Mullane, A.P. (2000) "Generation of active surface states of gold and the role of such states in electrocatalysis" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 4, pp. 285-297
- Burke, L.D., O'Mullane, A.P., Lodge, V.E., Mooney, M.B. (2001) "Auto-inhibition of hydrogen gas evolution on gold in aqueous acid solution" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5, pp. 319-327.
- Chen, A., Lipkowski, J. (1999) "Electrochemical and Spectroscopic Studies of Hydroxide Adsorption at the Au(111) Electrode" en *Journal of Physical Chemistry B*, 103, pp. 682-691.
- Cherevko, S., Kulyk, N., Chung, C.-H. (2012) "Utilization of surface active sites on gold in preparation of highly reactive interfaces for alcohols electrooxidation in alkaline media" en *Electrochimica Acta*, 69, pp. 190-196.
- Doménech-Carbó, A. (2010) "Voltammetric methods applied to identification, speciation and quantification of analytes from works of art: an overview" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, pp. 363-369.
- Doménech-Carbó, A. (2011) "Tracing, authenticating and dating archaeological metal using the voltammetry of microparticles" en *Analytical Methods*, 3, pp. 2181-2188.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Costa, V. (2009) "Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration. Monographs" en *Electrochemistry Series*, Scholz F, Ed. Springer, Berlin-Heidelberg.
- Doménech-Carbó, A., Labuda, J., Scholz, F. (2013) "Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: characterization and classification (IUPAC Technical Report)" en *Pure and Applied Chemistry*, 85 pp. 609-631.
- Doyle, R.L., Lyons, M.E.G. (2014) "The mechanism of oxygen evolution at superactivated gold electrodes in aqueous alkaline solution" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18, pp. 3271-3286.
- Ferragud, X., Piquero-Cilla, J., Doménech-Carbó, M.T., Guerola-Blay, V., Company, X., Doménech-Carbó, A. (2017) "Electrochemical analysis of gildings in Valencia altarpieces: a cross-age study since fifteenth until twentieth century" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, DOI 10.1007/s10008-017-3512-8.
- Hacke, A.M., Carr, C.M., Brown, A. (2004) "Characterisation of metal threads in Renaissance tapestries" *Proceedings of Metal 2004*, pp. 415-426.
- Hasse, U., Fricke, K., Dias, D., Sievers, G., Wulff, H., Scholz, F. (2012) "Grain boundary corrosion of the surface of annealed thin layers of gold by OH-radicals" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 pp. 2383-2389.
- Hasse, U., Wulff, H., Helm, C.A., Scholz, F. (2013) "Formation of gold surfaces with a strongly preferred {100}-orientation" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, pp. 3047-3053.
- Izumi, T., Watanabe, I., Yokoyama, Y. (1991) "Activation of a gold electrode by electrochemical oxidation-reduction pretreatment in hydrochloric acid" en *Journal of Electroanalytical and Interfacial Electrochemistry*, 303 pp. 151-160.

- Járó, M. (1990) "Gold embroidery and fabrics in Europe: XI–XIV centuries" *Gold Bulletin*, 23, pp. 40–57.
- Jeyabharathi, C., Ahrens, P., Hasse, U., Scholz, F. (2016) "Identification of low-index crystal planes of polycrystalline gold on the basis of electrochemical oxide layer formation" en *Journal of Solid State Electrochemistry* 20, pp. 3025–3031.
- Jeyabharathi, C., Hasse, U., Ahrens, P., Scholz, F. (2014) "Oxygen electroreduction on polycrystalline gold electrodes and on gold nanoparticle-modified glassy carbon electrodes" en *Journal of Solid State Electrochemistry* 18, pp. 3299–3306.
- Kang, F., Leng, Y., Zhang, T.-Y., Li, B. (1998) "Electrochemical synthesis and characterization of ferric chloride-graphite intercalation compounds in aqueous solution" en *Carbon*, 36, 383–390.
- Karatzani, A. (2007). The evolution of a craft: the use of metal threads in the decoration of late and post Byzantine ecclesiastical textiles, Londres, University of London, University College London.
- Mesgar, M., Kaghazchi, P., Jacob, T., Pichardo-Pedrero, E., Giesen, M., Ibach, H., Luque, N.B., Schmickler, W. (2013) "Chlorine-enhanced surface mobility of Au(100)" en *ChemPhysChem*, 14, pp. 233–236.
- Nowicka, A., Hasse, U., Sievers, G., Donten, M., Stojek, Z., Fletcher, S., Scholz, F. (2010) "Selective Knockout of Gold Active Sites" en *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, pp. 3006–3009.
- Pacheco, J.P. (1989) "La necrópolis islámica de L'Almoína (Valencia): Primeros resultados arqueológicos" en III Congreso de Arqueología Medieval Española: Actas: Oviedo, pp. 406–412.
- Scholz, F., López de Lara González, G., de Carvalho, L.M., Hilgemann, M., Brainina, Kh.Z., Kahlert, H., Jack, R.S., Minh, D.T. (2007) "Indirect Electrochemical Sensing of Radicals and Radical Scavengers in Biological Matrices" en *Angewandte Chemie-International Edition*, 46, pp. 8079–8081.
- Scholz, F., Meyer, B. (1998) "Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces, Electroanalytical Chemistry" en *A Series of Advances*. Bard, A.J., Rubinstein, I., Eds., Marcel Dekker, New York, vol. 20, pp 1–86.
- Scholz, F., Schröder, U., Gulaboski, R., Doménech-Carbó, A. (2014) "Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets", 2nd Edit. Springer, Berlin-Heidelberg.
- Serrano Marcos, M.L., Pascual Pacheco, J., (1996) "Necrópolis islámicas en la ciudad de Valencia" *Saitibi. Revista de la Facultad de Geografía e Historia de Valencia*, 46, pp. 231–252.
- Shioyama, H., Crespín, M., Seron, A., Setton, R., Bonnin, D., Beguin, F. (1993) "Electrochemical oxidation of graphite in an aqueous medium: intercalation of FeCl₄⁻" en *Carbon*, 31, pp. 223–226.
- Urbaniak, J., Skowronski, J.M., Olejnik, B. (2010) "Preparation of Fe₂O₃-exfoliated graphite composite and its electrochemical properties investigated in alkaline solution" en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, pp. 1629–1635.

ELECTROCHEMICAL STUDY OF SILVER COINS OF THE ANTONINI'S EMPERORS

Francesca Di Turo¹, Noemí Montoya², Caterina De Vito¹, Fiorenzo Catalli³, Gabriele Favero⁴, Antonio Doménech-Carbó²

¹ Department of Earth Sciences, University of Rome La Sapienza, P.le Aldo Moro 5, 00185, Roma

² Department of Analytical Chemistry, University of Valencia, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (Valencia) Spain

³ Via Attilio Friggeri, 00186, Roma

⁴ Department of Chemistry and Drug Technologies, University of Rome La Sapienza, P.le Aldo Moro 5, 00185, Roma

Corresponding author: Antonio-Doménech-Carbó, antonio.domenech@uv.es

Abstract

A set of nine Roman silver coins dated back to the Antonini's period has been analyzed employing electrochemical techniques. Voltammetry of Microparticles (VIMP) in contact with aqueous acetate buffer and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) using mineral water as the electrolyte. VIMP and EIS are two minimally invasive techniques used with the aim to characterize the surface composition of the coins. The detected voltammetric peaks are attributable to different corrosion products of Ag, Cu and Pb. These three metals were commonly used into silver alloys during the studied period of Antonini's coinage. The deconvolution of voltammetric peaks has been crossed with the results of EIS analysis, carrying out a possible grouping of these samples depending on their surface composition.

KEY WORDS: VMP, EIS, silver coins, ancient metals.

1. INTRODUCTION

Metal artifacts are among the most common materials of the Cultural Heritage. Metals and alloys have been used in several fields of everyday life. Moreover, supplying of metals and conquering new lands meant a great political and economic power in the ancient world (Scott 1992). Then, it is possible to understand how much important are the scientific studies on the ancient metal artifacts for the understanding the ancient daily life. With the use of different analytical techniques it is possible to investigate the composition or the manufacture of the metals and alloys, reaching a deeper knowledge about the metallurgical technology of the past (Doménech-Carbó A. et al. 2017; Doménech-Carbó A. et al. 2017b). The multi-analytical approach for the characterization of archaeological metal allow to obtain useful information to trace the ancient routes, the availability of quarries, the excavation technologies as well as the characteristics of minting in the case of coins (Doménech-Carbó A. et al. 2017b).

Among metal objects, coins are important for studying provenance, dating, minting, corrosion and alloy microstructure (Doménech-Carbó A. et al. 2011; Doménech-Carbó, et al. 2017). These objects can hide a lot of information useful for the knowledge of the past. The *patina* formed on the archaeological metal is useful

for conservation issues because it can be passivating for the metal below it. In this regard, electrochemical techniques have been employed with the aim of test the protective characteristic of the natural *patina* or of the coating applied to preserve it (Cano E. et al. 2010). However, electrochemistry has recently been useful to reconstruct a possible dating of the archaeological site (Di Turo F. et al. 2017; Di Turo F. et al. 2018), connecting the analytical chemistry to archaeometric and archaeological issues (Doménech-Carbó A. et al. 2017; Corsi J. et al. 2016; Rizzo F. et al. 2011).

In this study, a set of nine Roman silver coins dated back to the Antonini's Emperors has been analyzed. According to Romano et al. (2012) the silver coinage underwent to a severe debasement in the late Roman Empire, so only the surface of the coins were made by Ag, adopting the silvering process which is still an important and open topic. In the 294 A.D. Diocleziano introduced a complex alloy (Cu-Sn-Pb-Ag) with a silvered surface *patina* of the order of 2 μm (Romano F.P. et al. 2012) due to the economic crisis of that period.

In view of the importance of both archaeological and analytical studies on these materials, it is fundamental to carry out minimally invasive analyses which can preserve the *patina* and the corrosion products during

the study. With this aim, electrochemistry of the solid state is a valid choice in order to preserve the integrity of the object (Doménech-Carbó A. et al. 2009; Doménech-Carbó A. et al. 2012; Doménech-Carbó A. et al. 2014). Voltammetry of Microparticles (VIMP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) are two of the most common techniques employed for this purpose. VIMP is a technique developed by Scholz et al. (Scholz et al. 1989; Scholz et al. 2015) which application to Cultural Heritage materials was opened by Doménech-Carbó et al. (Doménech-Carbó A. et al. 2010; Doménech-Carbó A. et al. 2010b; Capelo S. et al. 2016; Doménech-Carbó A. et al. 2014; Doménech-Carbó A. et al. 2014b). VIMP consist in the detecting the voltammetric response of a solid micro-sample mechanically transferred on the working electrode, usually a graphite bar placed in contact with a suitable electrolyte. VIMP has been used on Ag-Cu alloys helping to understand the corrosion of archaeological metal (Doménech-Carbó et al. 2012).

EIS is used in the corrosion studies on metals; this technique allows understanding the surface condition of the artifacts in a non-destructive way (Cano E. et al. 2010). Here, the object is partially immersed into a suitable electrolyte employing an appropriate electrochemical cell for this kind of measurements.

2. OBJECTIVES

We use both VIMP and EIS to characterize the surface of a set of nine silver Roman coins belonging to the Antonini's Emperors. The aims are manifold:

- Characterize the corrosion products on the surface of coins employing VIMP.
- Correlate of VIMP and EIS parameters aiming to find a possible grouping of the studied coins.

For this purpose, VIMP experiments are carried out using two different types of graphite for optimizing the procedure. Peaks deconvolution was applied to increase peaks resolution.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Samples

A set of 9 Roman silver coins belonging to the period of the Antonini's reign has been studied employing electrochemical techniques.

In Table 1 are given details about Roman silver coins here studied. The samples, showing a very different condition of conservation, are generally well preserve displaying iconography details.

Table 1. Numismatic information about the studied coins.

Name	Emperor	Age (A.D)	Weight (g)	Diameter (mm)
A	Aurelianus	270-275	4.03	21
B	Vittorinus	268-271	3.22	19
C	Probus	276-282	3.43	23-24
D	Claudius II	268-270	3.39	19-21
E	Posthumous	-	4.02	21-22
F	Divus Pius (Commemoration)	138-161	2.99	21
G	Volusianus	251-253	3.53	21-22
H	Unknown	-	3.94	22-23
I	Aurelianus	270-275	2.99	21-22

3.2. Electrochemical Measurements

VIMP has been performed using two different commercial graphite bars, *i.e.*, Alpino and Staedler Mars 200 HB, 2.0 mm diameter. Microparticle of each samples are mechanically transferred on the working electrode with "one touch sampling" technique (Doménech-Carbó A. et al. 2011b). The working electrode was in contact with 0.25 M HAc/NaAc buffer at pH 4.75 in order to record the voltammetric signals. All electrochemical measurements were carried out using a CH I660 potentiostat. A standard three-electrode arrangement was used with a platinum auxiliary electrode and an Ag/AgCl (3 M NaCl) reference electrode.

EIS experiments were performed in air-saturated mineral water from Bejís (Comunitat Valenciana, Spain) using a modified cell, adapted for partial immersion of metallic objects, already described (Doménech-Carbó, A. et al. 2014b; Di Turo et al. 2017). Spectra were recorded from 0.1 to 100000 Hz frequency range with amplitude of 5 mV at a bias potential of -0.60 V upon partial immersion of the archaeological piece into the electrolyte. Mineral water from Bejís (Valencian Community, Spain; composition: dry residual 159 mg/L, HCO₃⁻ 163 mg/L, SO₄²⁻ 16 mg/L, Cl⁻ mg/L, SiO₂: 4.3 mg/L, Ca²⁺: 47 mg/L, Mg²⁺: 6.2 mg/L, Na⁺ 2.8 mg/L) was used as the electrolyte.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the main encountered differences in the voltammograms detected using two different commercial graphite bars. It is clear that VIMP allows to minimize the invasiveness of the measurements on the archeological samples (Doménech-Carbó A. et al.

2011b), whereas the characteristics of the response depend on the electrolyte solution and on the working electrode. For this reason, two different graphite bars were tested. As can be seen in Figure 1, under our experimental conditions, the Alpino graphite bar resolved very well the peaks of the central region of the voltammograms, permitting a better discrimination of corrosion products compared to Staedler measurements. For this reason, it was chosen the Alpino graphite as working electrode for VIMP analysis. The cathodic scan (Fig.2a) shows prominent peaks at: 0.0 V, -0.25 V, -0.75 V and -1.0 V vs Ag/AgCl. Anodic scan, on the other hand, gives peaks at *ca.* 0.5 V only for coin F while 0.20 V and -0.70 V vs. Ag/AgCl for all the coins. According to Doménech-Carbó, A. et al. (2017b) the peak at *ca.* 0.0 V can be ascribed to the presence of AgCl as a corrosion product on the surface of the coins. Peaks at more negative potentials can be attributable to the copper and lead compounds; in particular, potential at *ca.* -0.25 V could be cuprite, whereas the peak at *ca.* -0.75 can be tentatively attributed to PbO.

Figure 2 shows the negative- and positive-going square wave voltammograms for D, F, H and I coins with Alpino bar graphite. In positive-going voltammograms, prominent stripping peaks between 0.0 and 0.20 V appear, corresponding to the oxidative dissolution of Cu and Ag generated in the previous reduction of the respective corrosion products. These signals are often accompanied by the stripping of lead at *ca.* -0.65 V.

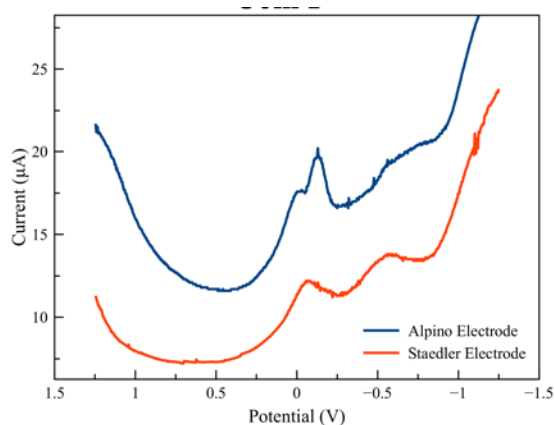


Figure 1. Comparison between the SWV of coin F using two different commercial graphite bars: Alpino (blue line) and Staedler Mars 200 HB, 2.0 mm diameter (red line) in contact with 0.25 M HAC/NaAc buffer at pH 4.75. SWV has been recorded from +1.25 V in the negative direction. Potential step increment 0.004 V, Amplitude 0.025 V, Frequency 5 Hz.

After peak deconvolution, the intensities of the peaks for the reduction of cuprite (i_{cup}) and AgCl (i_{AgCl}) were evaluated. The intensity of such signals varied between the different coins but plotting i_{AgCl} vs. i_{cup} we obtained (Figure 3) that all coins were -roughly- located within a same line of tendency, thus suggesting that the coins

were submitted to common corrosion patterns although of different intensity.

As reported above, Roman silver coins could be minted using a complex alloy of Ag, Cu, Pb (Romano F.P. et al. 2012; Keturakis C.J. et al. 2016) and the detection of these compounds are in agreement with the literature. The enrichment of Cu or Pb on the surface of coins is due to the initial composition of the alloy (Beck et al. 2004) and to heating process during minting. Moreover Romans could get a surface enriched in Ag, starting from an alloy of Ag-Cu (Ingo et al. 2006). This procedure allowed saving the Ag, the more expensive metal. Therefore, the presence of Cu and Pb on the surface -and their corrosion products- could also be caused by corrosion and conditions of conservation. However, according to Beck L. et al. (2004), during the corrosion or other treatments of the metal, copper can be leached over time, leading to a local enrichment of silver.

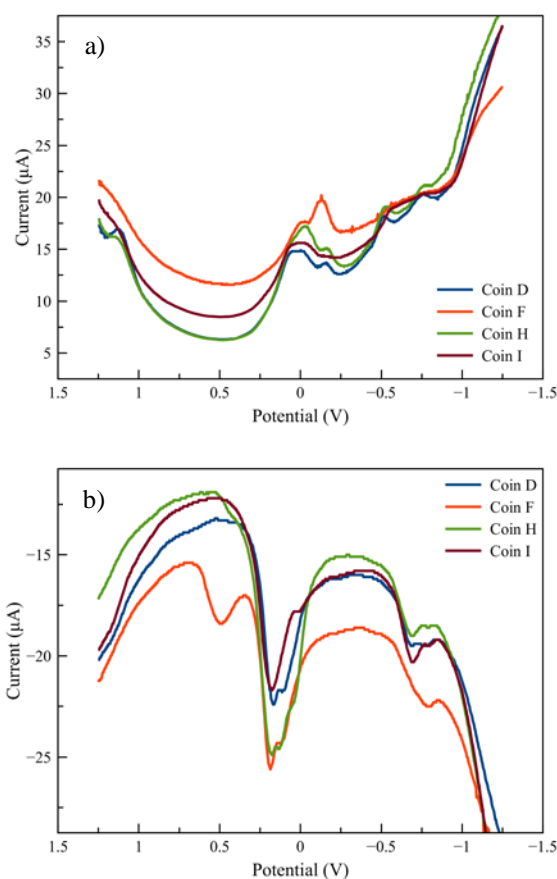


Figure 2. Cathodic (a) and anodic (b) scans coins D, F, H and I using Alpino graphite bar as working electrode in contact with 0.25 M HAC/NaAc buffer at pH 4.75. Potential step increment 0.004 V, Amplitude 0.025 V, Frequency 5 Hz.

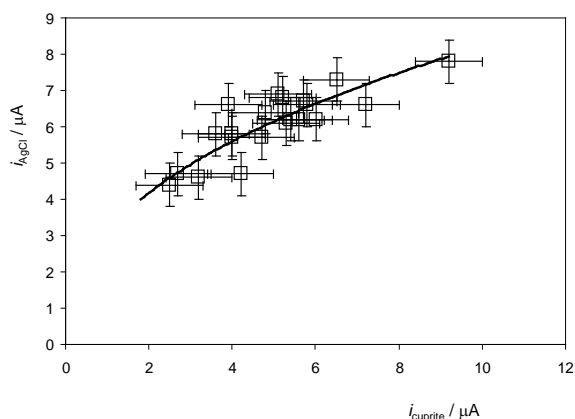


Figure 3. Variation of i_{AgCl} vs. i_{cup} for coins in this study. From square wave voltammograms in conditions such as in Figures 1 and 2a after deconvolution of cathodic signals.

EIS measurements can help to understand the corrosion of the metals surface; however this technique can be influenced by several factors such as electrolyte solution, level of immersion, shape of surface and pores, and kind of metal (Cano et al. 2010).

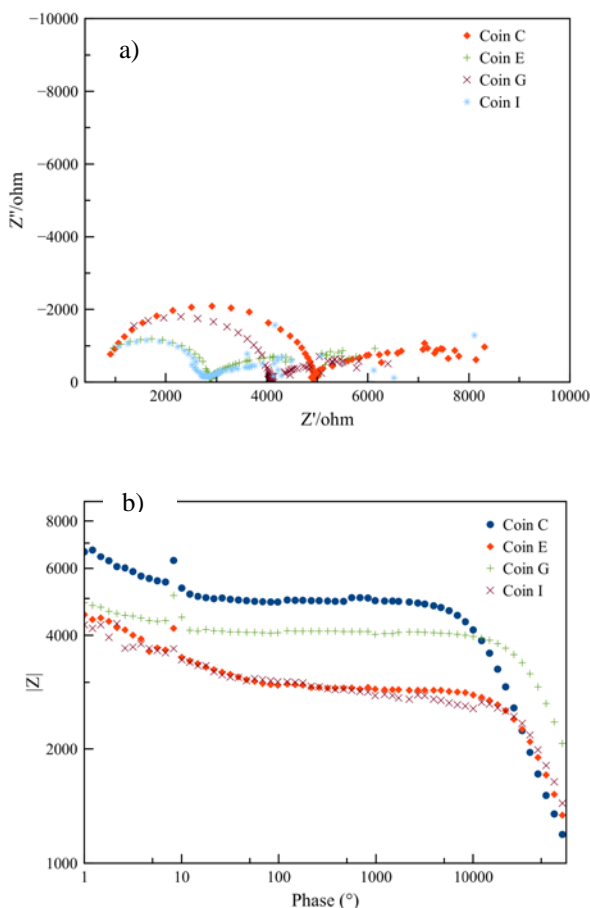


Figure 4. a) Nyquist and b) Bode plots of coin C, E, G and I immersed into air-saturated mineral water. EIS data has been acquired using mineral water as electrolyte; the spectra were recorded from 0.1 to 100000 Hz frequency range with amplitude of 5 mV at a bias potential of -0.60 V with a partial immersion of the coin in the specific electrochemical cell.

Figure 4 shows Nyquist (a) and Bode (b) plots for coins C, E, G and I in contact with mineral water applying a bias potential corresponding to the reduction of dissolved oxygen. In these conditions, the reduction of dissolved oxygen acts as a redox probe for EIS measurements (Doménech-Carbó, A. et al. 2014b). One can see that the Nyquist plots (Figure 4a) consist of two depressed capacitive semicircles for all coins, and the Bode plots of the phase angle vs. the logarithm of the frequency provide a sharp maximum at high frequencies.

The obtained impedance spectra were modeled using available equivalent circuits for corroded metal layers (Doménech-Carbó, A. et al. 2014b). Due to the complexity of the circuit required to model the obtained spectra, data treatment was based on semi empirical correlations between directly recorded quantities. Following Chen G. et al. (2003), we used the logarithm of the total impedance at the low tested frequency (0.10 Hz, at lower frequencies erratic results were obtained), $\log|Z|_{low}$, and the maximum phase angle at intermediate frequencies, $\varphi(max)$.

Figure 5 depicts a two-dimensional diagram where these two quantities are plotted conjointly. One can see that the coins can be grouped in four groups. This grouping appears to be mainly related to the roughness and darkness of the surface and can be correlated with VIMP measurements.

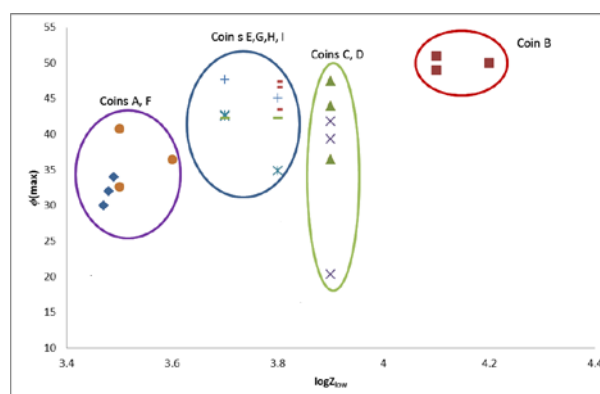


Figure 5. Plot of $\log|Z|_{low}$ vs. $\varphi(max)$ obtained by the EIS measurements.

Such data represent the possibility to discriminate coins according to their surface composition and conservation conditions as the VMP and EIS results are in agreements.

5. CONCLUSIONS

Nine Roman silver coins have been analyzed using electrochemical techniques, aiming to discriminate the surface condition and its corrosion products.

The use of Alpino graphite electrode, giving the best peak resolutions, was employed in Voltammetry of Microparticles (VIMP) analysis. The detected peaks in VIMP shows the presence of Ag, Cu and Pb corrosion compounds. Assuming that, the most probably alloy is made of Ag-Cu-Pb. According to the historical and scientific literature, this kind of alloy was common in the late Empire for both the economic crisis and the high cost of the silver.

The correlation between $\log|Z|_{\text{low}}$ and $\phi(\text{max})$ gives a possible grouping of the coins depending on their surface condition of conservations. In conclusion, solid state electrochemistry allows analyzing archaeological artifacts without damaging it; moreover, it can give useful information about the surface composition and the conditions of conservation.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the MINECO Projects CTQ2014-53736-C3-1-P and CTQ2014-53736-C3-2-P which are also supported with ERDF funds is acknowledged as well as The PhD funding of the Earth Sciences Department of the University of Rome La Sapienza.

REFERENCES

- Beck, L. et al., 2004. Silver surface enrichment of silver-copper alloys: A limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 226(1-2), pp.153–162.
- Cano, E. et al. 2010. Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, pp.381–391.
- Capelo, S. et al. 2016. Dating archaeological copper using electrochemical impedance spectroscopy. Comparison with voltammetry of microparticles dating en *Materials and Corrosion*, (2), pp.120–129.
- Carson, R., 1990. *Coins of the Roman Empire*. London, Routledge and Berkeley University.
- Chen, G., Waraksa, C.C., Cho, H., Macdonald, D.D., Mallouk, T.E.. 2003. EIS Studies of Porous Oxygen Electrodes with Discrete Particles. I. Impedance of Oxide Catalyst Supports en *Journal of the Electrochemistry Society*, 150, pp. E423–E428.
- Corsi, J. et al., 2016. Compositional and microstructural characterization of Celtic silver coins from northern Italy using neutron diffraction analysis en *Microchemical Journal*, 126, pp.501–508.
- Di Turo, F. et al., 2016. Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the Magna Mater temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy en *Analytica Chimica Acta*, pp.1–12.
- Domènech, A. et al., 2011. Application of modified tafel analysis to the identification of corrosion products on archaeological metals using voltammetry of microparticles en *Electroanalysis*, 23(12), pp.2803–2812.
- Domènech, A., Domènech-Carbò, M.T. & Martènez-Lèzaro, I., 2010. Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles en *Analytica Chimica Acta*, 680(1-2), pp.1–9.
- Domènech-Carbò, A. et al., 2010. Sequential identification of organic dyes using the voltammetry of microparticles approach. *Talanta*, 81(1-2), pp.404–411.
- Domènech, A. et al., 2012. Modeling Corrosion of Archaeological Silver-Copper Coins Using the Voltammetry of Immobilized Particles en *Electroanalysis*, 24(10), pp.1945–1955.
- Domènech-Carbó, A., Domènech-Carbó, M.T., et al., 2014. Dating Archaeological Copper/Bronze Artifacts by Using the Voltammetry of Microparticles en *Angewandte Chemie International Edition*, 53(35), pp.9262–9266.
- Domènech-Carbó, A. et al., 2015. Detection of archaeological forgeries of Iberian lead plates using nanoelectrochemical techniques. The lot of fake plates from Bugarra (Spain). *Forensic Science International*, 247, pp.79–88.
- Domènech-Carbó, A., del Hoyo-Meléndez, J.M., et al., 2017. Electrochemical analysis of the first Polish coins using voltammetry of immobilized particles en *Microchemical Journal*, 130, pp.47–55.
- Domènech-Carbó, A., Domènech-Carbó, M.T., et al., 2017. Electrochemical discrimination of mints: The last Chinese emperors Kuang Hsü and Hsüan T'ung monetary unification en *Talanta*, 169(January), pp.50–56.
- Domènech-Carbó, A., Lastras, M., et al., 2014. Monitoring stabilizing procedures of archaeological iron using electrochemical impedance spectroscopy en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(2), pp.399–409.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Costa, V., 2009. *Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*. Ed. Springer Berlin, Heidelberg.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. & Peiró-Ronda, M.A., 2011. "One-Touch" Voltammetry of Microparticles for the Identification of Corrosion Products in Archaeological Lead en *Electroanalysis*, 23(6), pp.1391–1400.

Keturakis, C.J. et al., 2016. Analysis of corrosion layers in ancient Roman silver coins with high resolution surface spectroscopic techniques en *Applied Surface Science*, 376, pp.241–251.

Rizzo, F. et al., 2011. Non-destructive determination of the silver content in Roman coins (nummi), dated to 308-311 A.D., by the combined use of PIXE-alpha,

XRF and DPAA techniques en *Microchemical Journal*, 97(2), pp.286–290.

Romano, F.P. et al., 2012. In situ investigation of the surface silvering of late Roman coins by combined use of high energy broad-beam and low energy micro-beam X-ray fluorescence techniques en *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 73, pp.13–19.

Scholz, F. et al., 2015. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Cham: Springer International Publishing.

Scholz, F., Nitschke, L. & Henrion, G., 1989. A new procedure for fast electrochemical analysis of solid materials en *Naturwissenschaften*, 76(2), pp.71–72.

Scott, D.A., 1992. *Metallography and microstructure of ancient and historic metals* P.G.M. Los Angeles. The Getty Conservation Institute, ed.

Part II
Analytical techniques

LOS METALES ARQUEOLÓGICOS VISTOS POR DENTRO. LA METALOGRAFÍA COMO INSTRUMENTO DIAGNÓSTICO

Salvador Rovira Llorens

Museo Arqueológico Nacional, Madrid (jubilado)

Autor de contacto: Salvador Rovira Llorens. Email: s_roviralllorens@hotmail.com

Resumen

La conservación de objetos metálicos afectados por procesos de corrosión que han estado actuando sobre ellos durante cientos o miles de años es problemática, como bien sabemos. La corrosión a largo plazo afecta enormemente a la integridad física del metal porque se desarrolla aprovechando las vías de acceso hacia el interior que proporciona su microestructura y ésta depende directamente de las técnicas de taller empleadas en su fabricación. Parámetros tales como el tipo de grano, su geometría, su tamaño, las tensiones internas acumuladas, las fisuras, etc., juegan un papel importante en la evolución de la corrosión. El presente estudio presenta varios casos representativos de diversas situaciones reales, basados en observaciones metalográficas y análisis físico-químicos de los materiales, y algunas reflexiones que de los estudios pueden deducirse.

PALABRAS CLAVE: Corrosión, microestructuras, metalografía, tratamientos mecánicos, tratamientos térmicos

1. INTRODUCCIÓN

Todos los metales, en mayor o menor grado, son susceptibles de desarrollar procesos de corrosión electroquímica, dependiendo la intensidad, entre otros factores, de su posición en la serie electroquímica. Cuanto mayor es su nobleza, tanto mejor es su comportamiento ante el ataque corrosivo. Así, en teoría, el oro, con un potencial de oxidación de $-1,5 E_0 V$ a $25^\circ C$ sería el metal con un mejor pronóstico de conservación a lo largo del tiempo. Desgraciadamente los objetos arqueológicos de oro puro son más bien escasos, siendo en su mayoría aleaciones con plata y/o cobre (Montero y Rovira, 1991). En el extremo más desfavorable desde el punto de vista de su conservación se encuentran los hierros y aceros, lo cual plantea no pocos problemas éticos pues la inmensa mayoría de los objetos férricos del II y I milenio A.C. están constituidos por productos de corrosión (óxidos, hidróxidos y cloruros de hierro) estructuralmente precarios que apenas mantienen la forma del objeto original, lo cual impide la investigación de sus aspectos tecnológicos, generando así grandes vacíos en esta importante área del conocimiento.

Un aspecto que consideramos clave para diseñar un tratamiento de conservación es conocer cómo actúa la corrosión a muy largo plazo sobre un metal y cuál es su estado actual. Dejando aparte la (muy importante) cuestión de su reactividad, su microestructura, es decir, la forma en que los granos metálicos se encuentran agregados juega un papel fundamental. Esto es algo de lo que nos hablan los manuales de corrosión industrial. Pero los objetos de metal arqueológicos se diferencian

grandemente de los actuales por su edad. No es que básicamente haya diferencias en los mecanismos, que no puede haberlas, sino que dichos mecanismos llevan actuando cientos o miles de años.

Las ecuaciones que rigen la velocidad de oxidación (Uhlig, 1979: 175-178) se cumplen para tiempos relativamente cortos como son los de utilidad de las máquinas e instalaciones actuales. Aun así, la velocidad puede verse alterada (generalmente acelerada) si la costra de corrosión que se forma no es continua o se agrieta permitiendo el ingreso hacia el interior de los agentes oxidantes. Una de las causas del agrietamiento de la costra es el aumento de volumen de los productos de corrosión en relación al metal oxidado, lo cual genera tensiones y roturas. En el caso de los metales arqueológicos, Smith (1976: 114) proponía una velocidad rápida al principio, de acuerdo con las ecuaciones antes mencionadas, para ir ralentizándose poco a poco posteriormente.

El hecho es que, por el momento, no disponemos de ningún modelo predictivo, lo cual tiene su lógica porque su comprobación experimental requeriría un control del experimento durante un tiempo que rebasa ampliamente la vida del investigador. Los muchos intentos realizados en cámaras de envejecimiento artificial no parece que hayan servido de mucho, si bien es cierto que en algunos casos han permitido conocer mejor determinados mecanismos del movimiento de iones en las costras.

La investigación se ha orientado más hacia el estudio del estado actual de los metales corroídos, en un intento

de conseguir herramientas para proporcionarles un mejor pronóstico de supervivencia, y en ese sentido quizás el trabajo colectivo de Dillmann et al. (2007) sea uno de los mejores exponentes.

Hay dos factores que influyen decisivamente en la oxidación de un metal antiguo, con independencia del medio en el que se encontraba inmerso antes de cambiar dicho medio tras su hallazgo: a) el tipo de metal o aleación (es decir, su posición en la serie electroquímica) y b) la técnica de fabricación del objeto (es decir, la microestructura metálica).

Aparentemente los productos de corrosión se encuentran en lo que en lenguaje coloquial llamamos pátinas, si bien, en puridad, se debe entender por pátina un recubrimiento continuo en contacto con el metal que contiene detalles artísticos de la superficie original y una apariencia estéticamente satisfactoria (Organ, 1992: 424). Sería, pues, un caso particular del concepto más general de costra generada por los productos de corrosión. Lo veremos claramente en el ejemplo que sigue. Si bien es cierto que la pátina acumula una gran parte de los materiales que se han formado, el frente de ataque oxidativo penetra muy hacia el interior del núcleo metálico en muchas ocasiones.

La figura 1 corresponde a un punzón encontrado en el yacimiento de la Edad del Bronce Medio de Monte Aguilar I (Bárdenas Reales, Navarra). La composición de la pátina es: 87,4% Cu; 14,4% Sn. Aproximadamente 3.500 años de evolución de la corrosión. Muestra una sección, digamos “canónica”, de la costra de corrosión de un objeto de bronce: simplificando mucho, tenemos una capa externa de malaquita formada por carbonatación de la cuprita roja subyacente, en la que también hay restos de tierra. La agresión oxidante penetra de forma irregular en el metal sano (se percibe mejor en la Fig. 1B, en la que el metal aparece de color blanco y la cuprita gris). Como vemos, no se trata de un frente nítido, continuo, sino irregular, penetrante. Por debajo de la capa de cuprita-malaquita aparece nítidamente la línea de lo que podríamos llamar superficie original del objeto y por debajo de la misma hay más productos de corrosión indicando que la actividad oxidante continúa.

Decíamos unos párrafos más arriba que el aumento volumétricos de los productos de corrosión provoca fracturas en la costra facilitando el ingreso hacia el interior de iones agresivos. La figura 2 es un buen ejemplo. Corresponde a un anillo del yacimiento de la Edad del Hierro de Palomar de Pintado (Villafranca de los Caballeros, Toledo). Composición de los productos de corrosión: 79,4% Cu; 6,3% Sn; 8,7% Pb. Aproximadamente 2.400 años de evolución de la corrosión.

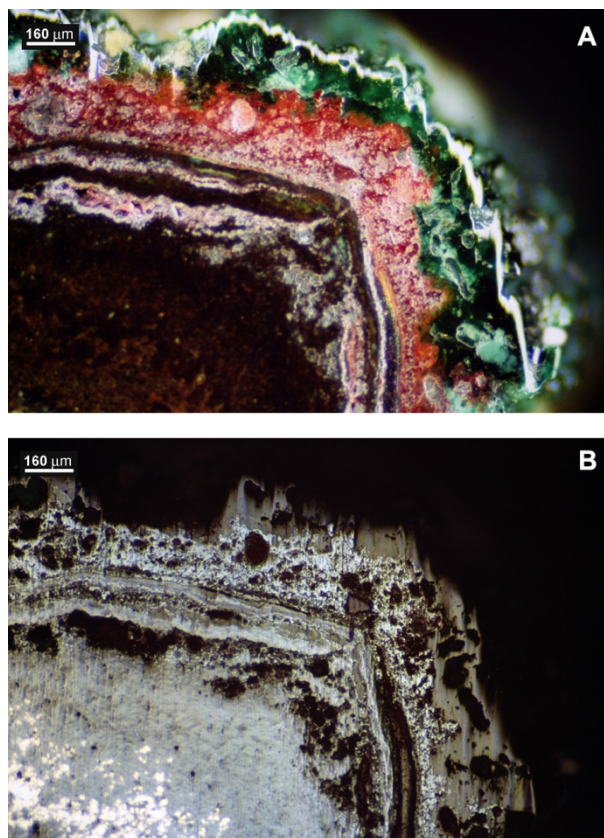


Figura 1. Punzón, sección. Microscopio metalográfico; A iluminación de campo oscuro, B campo claro. Ataque con Fe_3Cl y HCl en solución alcohólica.

La pieza no conserva núcleo metálico. El núcleo (zona inferior de la Fig. 2) es cuprita y sobre él se han desarrollado otras capas concéntricas de cuprita (color rojo) separadas por fisuras en las que han crecido cristales de malaquita (verde). Se observa una gran fisura radial. Hay además agresión por iones cloruro (color verde claro y textura pulverulenta).

También es sabido que, una vez extraído el objeto del medio en el que se encontraba, la capa de corrosión contiene productos estables e inestables, y se tiene por axioma que de no proceder rápidamente a proporcionarle un medio estabilizador, el proceso de deterioro podría agudizarse.

Esto llevó hace tiempo a una larga discusión en los ambientes de la restauración sobre si la costra de corrosión debía o no eliminarse. Los partidarios de la eliminación aducían, no sin razón, que allí estaban los problemas y que la reducción electrolítica era una solución. La parte contraria contraatacaba argumentando, también con razón, que tal eliminación dejaba las piezas desnudas, llenas de picaduras y cráteres, perdiendo el encanto de “cosa antigua”; además, muchos objetos apenas conservan núcleo metálico o lo han perdido en muchas zonas, lo que no

los hacía candidatos para ser sometidos a tratamientos reductores severos.

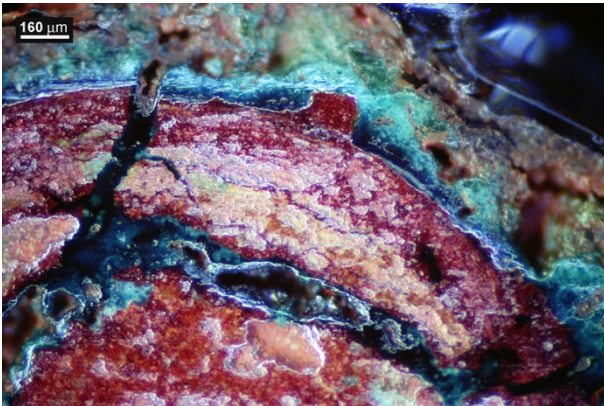


Figura 2. Sección de un anillo. Microscopio metalográfico, iluminación de campo oscuro. Sin ataque.

El criterio actual de la intervención restauradora es conservador. En los últimos años se dispone de tratamientos con productos pasivantes, algunos de eficacia probada al menos a corto plazo. Pero, como ya expresó Organ (1992: 432), no hay una respuesta única para todas las situaciones, como bien nos dice la experiencia. A veces no hay más remedio que llegar hasta la superficie intacta del metal si queremos detener el proceso, aunque con ello el objeto pierda ciertos valores estéticos. Pero en realidad, ¿dónde está esa superficie intacta?

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente estudio mostraremos algunos ejemplos representativo sobre cómo actúa la corrosión sobre objetos arqueológicos metálicos. Todos ellos han sido estudiados por nosotros dentro del Proyecto de Arqueometalurgia de la Península Ibérica, un proyecto que iniciamos en 1982 y continúa en la actualidad.

La microestructura del metal se ha obtenido aplicando las técnicas metalográficas habituales (Rovira y Gómez, 2003).

La composición del metal se ha determinado mediante análisis no destructivos por la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF-ED) (Rovira et al., 1997).

3. RESULTADOS

En lo que sigue mostraremos algunos ejemplos de cómo progresa la corrosión hacia el interior del metal en función de la estructura de sus granos que, a su vez, está íntimamente relacionada con las técnicas de manufactura.

3.1. Corrosión en estructuras dendríticas

Una aleación (por ejemplo un bronce) en estado bruto de colada no tiene una composición homogénea. La heterogeneidad se debe, por una parte, al proceso de crecimiento de sus dendritas al pasar del estado líquido al sólido, y por otra a la solubilidad mutua de los metales que la constituyen. Una ojeada a los diagramas de equilibrio de fases de los metales y aleaciones implicadas ayudará al lector a comprender mejor las situaciones.

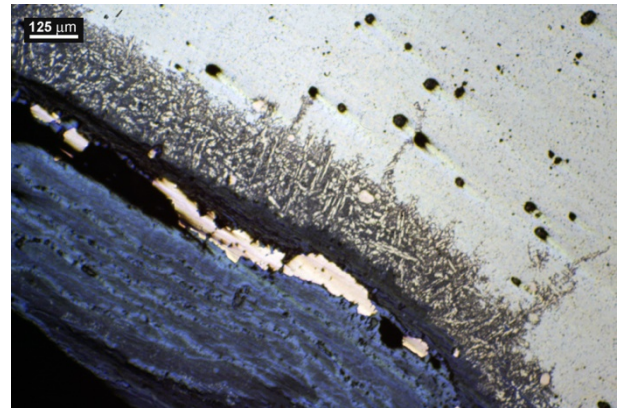


Figura 3. Sección de un espejo etrusco. Microscopio metalográfico, campo claro. Sin ataque.

La figura 3 es de la sección de un espejo etrusco de los siglos VII-VI A.C. Composición: 67,3% Cu; 25,0% Sn; 6,9% Pb. Aproximadamente 2.600 años de evolución de la corrosión. Muestra la costra azulada, formada por óxidos y sales de los metales que constituyen la aleación, en este caso un bronce ternario. En la microestructura de las aleaciones muy ricas en estaño predomina la fase δ , cuya composición teórica está entre 25-30% Sn. En el proceso de solidificación del metal la fase δ se aloja en los espacios interdendríticos que va dejando la solidificación de fase α . Al tener el estaño un potencial de oxidación mayor que el cobre, la oxidación progresa selectivamente por la fase δ penetrando en el metal. En la figura 3 corresponde a la banda que recorre aproximadamente la diagonal de la imagen. La figura 4 permite observar con más detalle este fenómeno.

Otro interesante caso de corrosión lo proporciona un fragmento de la pared decorada de una vasija romana obtenida a molde. Procede del yacimiento de San Cebrián de Las (Orense). Composición de la costra: 50,0% Cu; 27,4% Sn; 21,8% Pb. Aproximadamente 2.000 años de evolución de la corrosión. Se trata también de una aleación ternaria, pero ahora con mucho estaño y plomo.

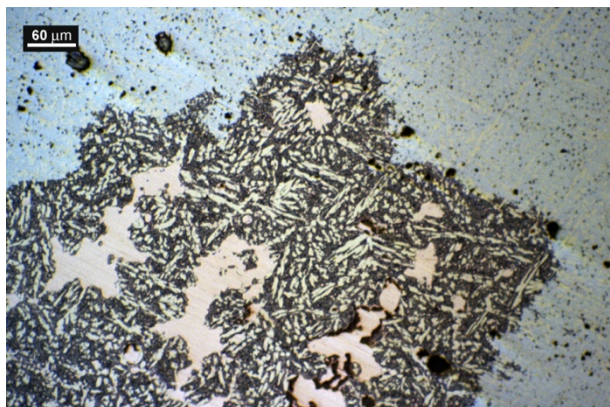


Figura 4. Detalle del frente de corrosión de la fase δ en la figura 3.

La figura 5B corresponde a la metalografía atacada de la sección y presenta un núcleo central metálico flanqueado por las costras de corrosión superficial. El iluminador del microscopio se ha regulado de manera que la malaquita de las costras aparece de color negro mientras que los compuestos de estaño y plomo son de color gris. La corrosión interdendrítica es muy penetrante afectando prácticamente a todo el núcleo.

La figura 5A corresponde al mismo campo microscópico, ahora con iluminación de campo oscuro para ver los materiales a su color real. Las fases verdes de productos de corrosión son muy abundantes indicando que lo que aparentemente es metal sano en la figura 5B contiene también metal oxidado.

Las zonas coloreadas con tonos anaranjados o rojos son óxidos de plomo (litargirio y minio). Como el plomo es prácticamente insoluble en el cobre y el estaño en estado sólido, al solidificar la colada queda segregado. El plomo es un metal aún más vulnerable que el estaño frente a la corrosión (Brusic et al., 1991).

3.2. Corrosión en estructuras recristalizadas

Cuando un metal es calentado hasta temperaturas superiores a la de recristalización se inicia la reorganización de sus cristales. El grado de recristalización y el tamaño de grano dependen, a grandes rasgos, de la temperatura, del tiempo y de la deformación mecánica previa, si la hubiere. En principio, en un metal puro o en una aleación α el material es homogéneo en cuanto a composición. La corrosión progresa hacia el interior siguiendo los bordes de grano, según un fenómeno conocido como corrosión intergranular o ataque intergranular, pues los bordes de grano resultan más susceptibles de ser atacados que el material del interior porque en realidad son interrupciones de la continuidad de un metal o aleación; son zonas débiles mecánicamente hablando, de ahí que cuando comienza a formarse óxido actúa como una

palanca que separa los granos y facilita la prosecución del proceso.

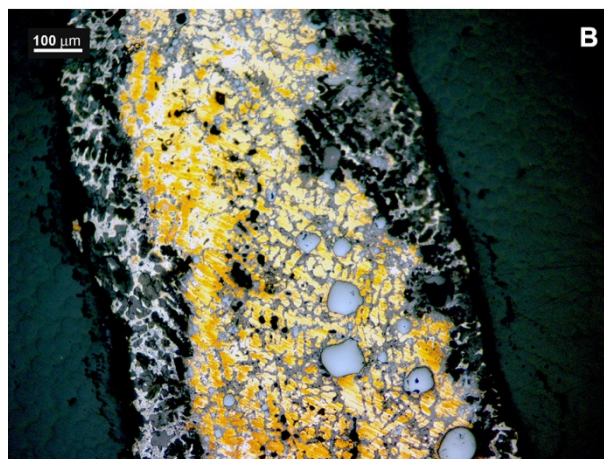
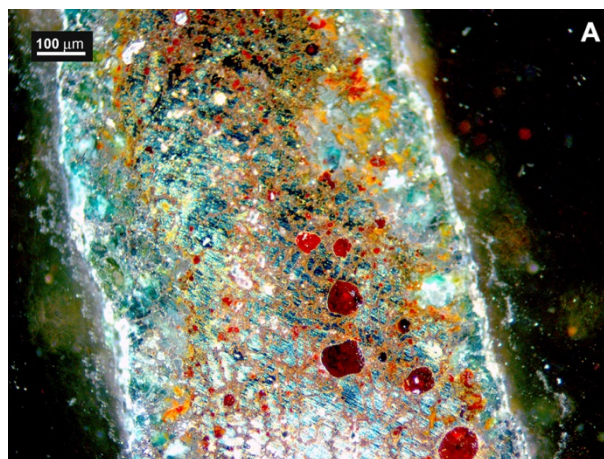


Figura 5. Pared de recipiente. Microscopio metalográfico, A campo oscuro, B campo claro. Ataque con Fe_3Cl y HCl en solución alcohólica.

Tal es el caso de una aguja del yacimiento calcolítico francés de La Capitelle du Broum (Péret), cuya composición es: 95,4% Cu; 2,9% Ag y 1,7% Sb. Aproximadamente 4.700 años de evolución de la corrosión.

La sección presenta una costra con un recubrimiento externo de malaquita sobre una capa penetrante de óxido de cobre, que aparece de color azulado en la figura 6A. A pesar de sufrir el ataque a lo largo varios miles de años, todavía no se aprecia gran penetración (véase la escala de la Fig. 6) ni disgregación de los granos, lo que le da la apariencia de un frente continuo. Aquí el tamaño del grano ha jugado un papel importante en la buena conservación pues se trata de granos relativamente pequeños (ASTM nº 7-8). A menor tamaño, mayor resistencia a la corrosión de un metal o aleación determinada, aunque los mecanismos que

conducen a ese efecto todavía no se conocen con detalle (Ralston y Birbilis, 2010).

La técnica de taller empleada para fabricar esta aguja fue el martilleo en frío de una varilla o alambre hasta darle la forma deseada, seguido de un proceso de recocido. El metal presenta numerosas maclas que evidencian un estado previo de deformación plástica.

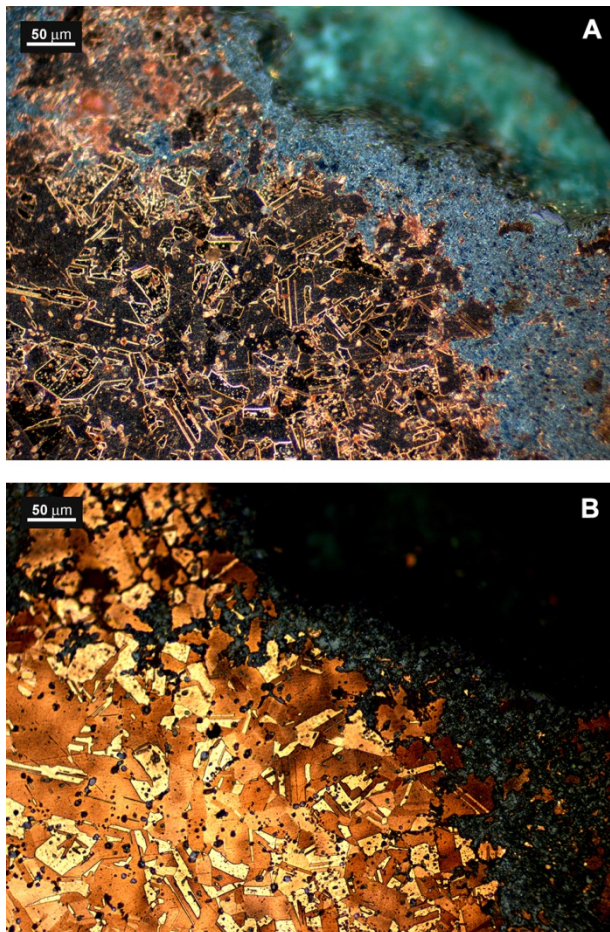


Figura 6. Sección de una aguja. Microscopio metalográfico, A campo oscuro, B campo claro. Ataque con Fe_3Cl y HCl en solución alcohólica.

Un caso interesante de corrosión intergranular nos lo ofrece un brazalete de la necrópolis ibérica de Els Colomers (Pallars, La Segarra, Lérida), de bronce con 86,0% Cu, 12,5% Sn; 0,5% Pb. Aproximadamente 2.500 años de evolución de la corrosión. La metalografía corresponde a un plano secante a la superficie exterior de la pieza, con una penetración máxima de un milímetro.

La microestructura es la de un metal recocido que previamente había sido deformado por martilleo en frío (Fig. 7). El tiempo de recristalización ha sido el suficiente para eliminar casi todas las maclas residuales.

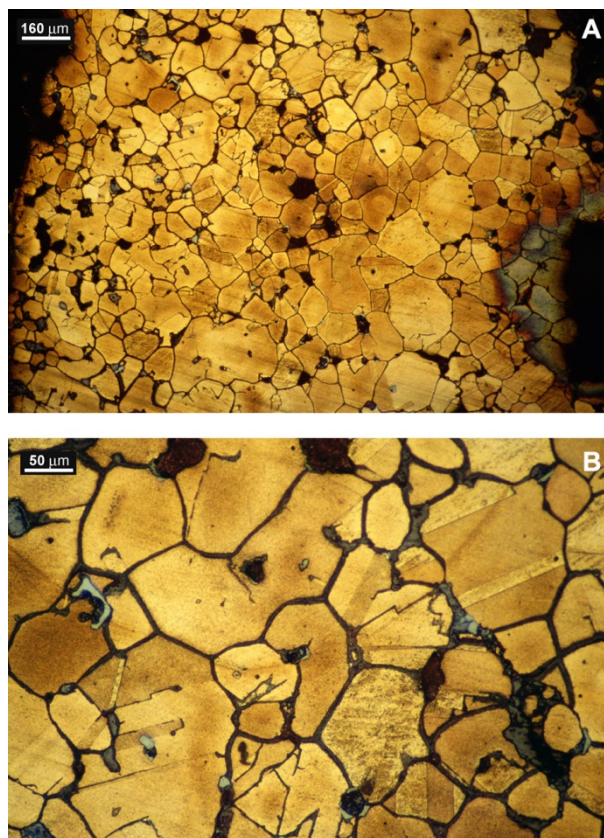


Figura 7. Brazalete. Plano metalográfico tangente a la superficie externa. Microscopio metalográfico, campo claro. Ataque con Fe_3Cl y HCl en solución alcohólica.

El tamaño de grano es heterogéneo, acumulándose los de mayor tamaño en la banda central de la imagen lo que significa, dada la geometría de plano metalográfico, que en el núcleo de la pulsera los granos son más grandes que en la superficie. Esto se explica porque en el proceso de conversión de la varilla metálica en un objeto curvilíneo como es la pulsera, el metal de la superficie está sometido a mayores tensiones deformantes, lo que se traduce en granos de menor tamaño al recristalizar.

Como puede verse en la figura 7, los bordes de granos están engrosados, más hacia la superficie que hacia el interior, y en ellos se aculan los productos de corrosión, más perceptibles en la figura 7B tomada a mayor aumento.

Una situación más grave es en la que se encuentra un puñal de remaches de época argárica, de Peñalosa (Baños de la Encina, Jaén). Composición: 97,3% Cu; 1,7% As. Aproximadamente 3.500 años de evolución de la corrosión.

Como puede verse en la figura 8, los granos de metal sano se encuentran rodeados por los productos de corrosión, que actúan como material cementante. La metalografía corresponde a la sección de una pequeña

cuña de metal extraída que abarca el borde de la zona de empuñadura del arma, penetrando unos pocos milímetros hacia el interior. La figura 8B, tomada a más aumentos, nos informa de cómo el frente de corrosión de los bordes de muchos granos no es continuo sino que el ataque actúa disgregando el metal en granos de pequeñísimo tamaño.

Esta situación parece afectar, en principio, a varios milímetros hacia el interior del objeto en toda su superficie. A mayor profundidad es de esperar que el metal se encuentre sano.

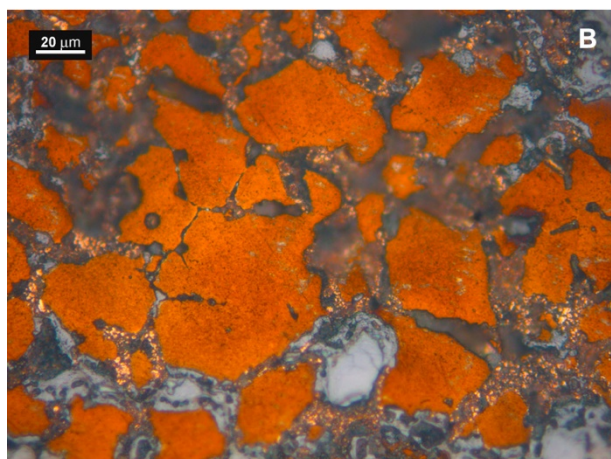
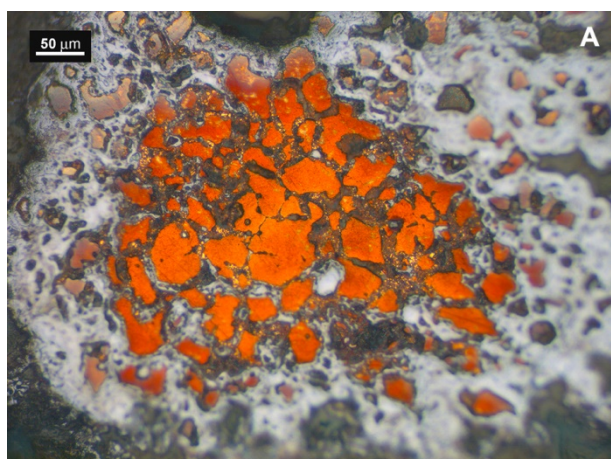


Figura 8. Zona de la empuñadura de un puñal de remaches. Microscopio metalográfico, campo claro. Ataque con Fe_3Cl y HCl en solución alcohólica.

3.3. Corrosión bajo tensión

Cuando un metal es sometido a deformación plástica intensa sus granos se rompen debido a múltiples dislocamientos. Gran número de objetos arqueológicos de metal, sobre todo los más antiguos, fueron elaborados empleando cadenas operativas que finalizaban con tratamientos de martilleo en frío (Rovira y Gómez, 2003: 160-171). Si la deformación supera el límite de rotura del metal, se abren fisuras. Pero si no es así, el metal dislocado es mecánicamente inestable y

favorece el agrietamiento cuando un agente externo como la corrosión actúa sobre él.

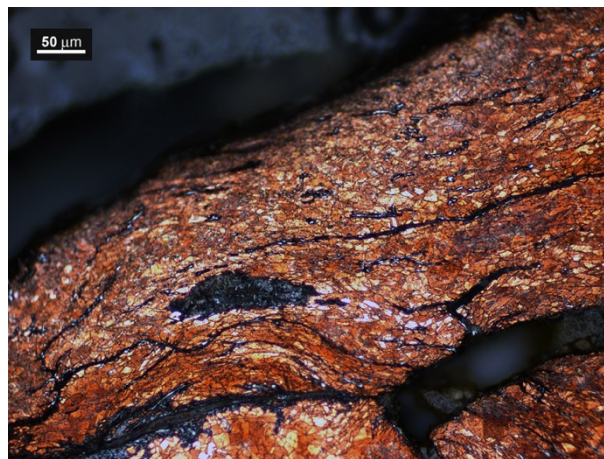


Figura 9. Punta de un punzón. Microscopio metalográfico, campo claro. Ataque con Fe_3Cl y HCl en solución alcohólica.

Esto es lo que le sucedió al extremo aguzado de un punzón del yacimiento de San José del Abra (II Región, Chile), de época preincaica. Es de cobre casi puro (99,8% Cu). Aproximadamente 700 años de evolución de la corrosión (Fig. 9).

La microestructura corresponde a un metal deformado en frío que previamente había sido recocido. Las fisuras no evolucionan siguiendo los bordes de los granos sino que los rompe, lo cual es una característica del agrietamiento por esfuerzo mecánico. Por las fisuras penetran con facilidad los radicales oxidantes y llegan a colonizar partes muy hacia el interior del objeto.

Cuando se inicia una grieta en el metal, en principio progresa hasta que la energía que la provoca es absorbida por el trabajo de romper el metal. Pero ello no significa que más allá del punto final el metal sea mecánicamente estable, de ahí que cuando la corrosión alcanza dicho punto la expansión volumétrica de los óxidos genera los esfuerzos suficientes para que la grieta continúe creciendo. En esto consiste en realidad la corrosión bajo tensión.

3.4. Corrosión de hierros y aceros

El hierro, con un potencial de oxidación de $0,44 E_0 V$, es el metal más bajo en la escala de nobleza de los utilizados en la Antigüedad. La técnica de obtención del metal en hornos bajos sólo permite obtener hierro dulce o poco carburado, aunque los metalúrgicos antiguos debieron aprender pronto a carburarlo para producir acero. En todo caso, los aceros anteriores a la invención del horno alto en época medieval eran de los llamados hipoeutectoides, es decir, los que contienen hasta un 0,8% C, porcentaje que corresponde a la precipitación de perlita (Rovira, 2007: 34-35). Son materiales cuyas

fases constituyentes van desde la ferrita pura a la perlita pura, con todas las fases intermedia posibles.

Los productos de corrosión más abundantes son los óxidos e hidróxidos de Fe^{+3} , seguidos de los cloruros. En la costra de herrumbre de los objetos arqueológicos suelen coexistir ambos tipos de compuestos.

El cloruro férrico es de textura pulverulenta, desprendiéndose con facilidad. Los óxidos e hidróxidos crecen formando escamas que, a la larga, también se desprenden. Veamos como ejemplo una fíbula de placa rígida, de época visigoda, hecha de hierro forjado, procedente de un yacimiento toledano, con unos 1.400 años de evolución de la corrosión (Fig. 10A), y la pileta de una fuente pública de Vegadeo (Asturias) adornada con una escultura de Ceres, de fundición gris, con unos 100 años de evolución de la corrosión cuando participamos en una primera intervención restauradora a principio de los años 1990 (Fig. 10B).

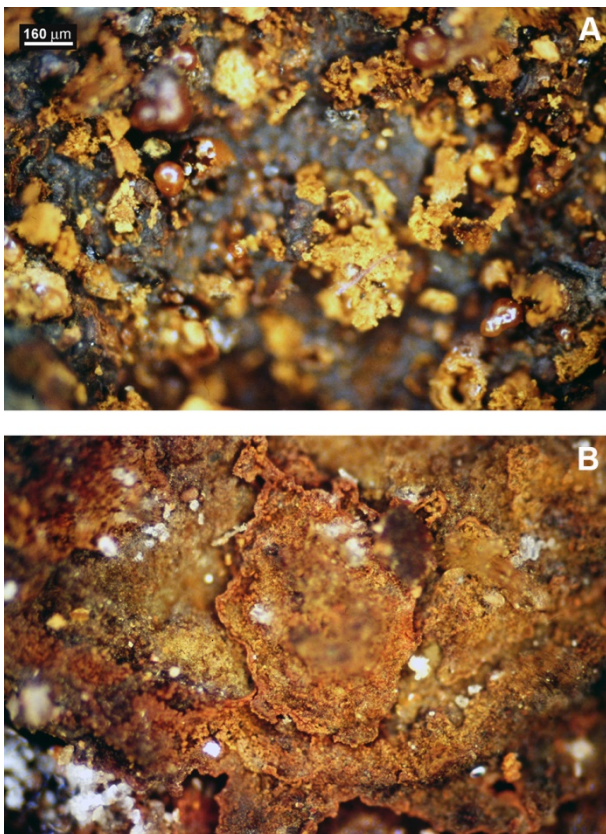


Figura 10. A, fíbula visigoda; B, Ceres de Vegadeo. Microscopio metalográfico, campo oscuro.

En la herrumbre de la fíbula se observa una base de óxidos (de color marrón), con abundantes eflorescencia de cloruro pulverulento (de color amarillo). Hay además varias burbujas pseudoesféricas de color marrón más claro cuya cáscara de óxidos se forma por precipitación en una solución acuosa. Es un síntoma evidente de conservación en un ambiente excesivamente húmedo.

La fuente de Ceres de Vegadeo se encuentra a cien metros escasos de la costa del Cantábrico. La herrumbre consiste en escamas que se desprenden, y junto a ellas abundan los granos blancos de sal marina, de ahí que los cloruros sean predominantes.

Los ejemplos anteriores nos han informado del aspecto de las superficies de hierros y aceros oxidados. Inevitablemente la corrosión progresa hacia el interior siguiendo los mismos caminos vistos anteriormente en los objetos de base cobre, si bien en el hierro arqueológico la microestructura es relativamente más sencilla por tratarse predominantemente de un metal sometido sistemáticamente a tratamientos térmicos y mecánicos asociados.

La figura 11 corresponde a la sección del filo de un cuchillo hallado en el yacimiento portugués de Cachouca. Es de hierro dulce, con aproximadamente 3.000 años de evolución de la corrosión. La microestructura (Fig. 11B) consiste en granos de ferrita y abundantes inclusiones de escoria con evidente orientación que nos informa de la posición de la lámina durante la forja. Se trata, pues, de un hierro poco depurado.

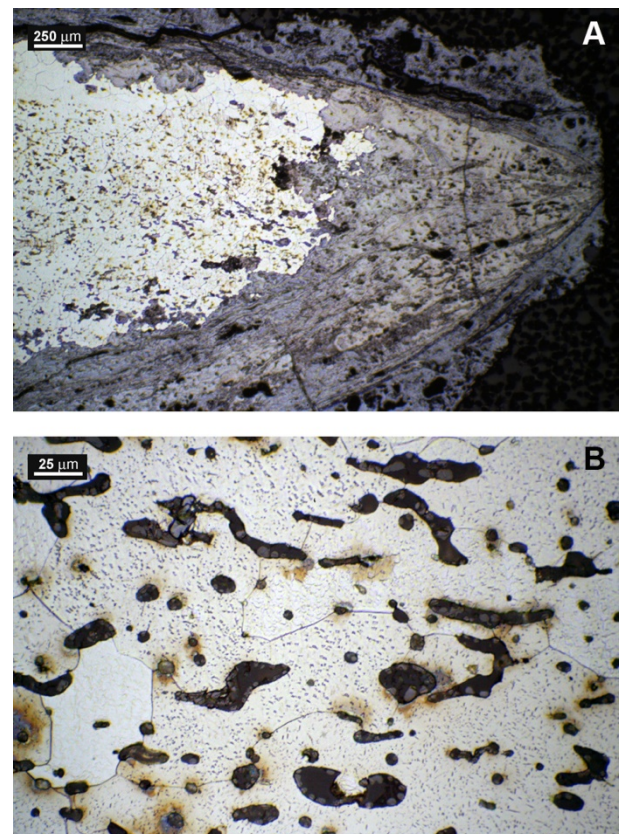


Figura 11. Cuchillo de hierro. Microscopio metalográfico, campo claro. Ataque con nital.

En la gruesa costra de corrosión, de diversas tonalidades de gris en la imagen, se observan fisuras, más

numerosas por encima de la superficie original (excepcionalmente bien marcada en este caso), que facilitan la separación de escamas. El frente de ataque es continuo. En el hierro, la labilidad del borde de grano parece tener menos influencia que en el cobre y sus aleaciones, y quizás se relacione con una mayor velocidad de oxidación.

Para mejorar las prestaciones mecánicas de las armas y determinados instrumentos, el herrero antiguo desarrolló admirablemente la técnica de unir láminas con distintos grados de acerado aprovechando que el hierro se suela fácilmente a la calda. Como ejemplo de dicha complejidad estructural mostraremos la parte del filo de un hacha de combate del yacimiento visigodo de Aldaieta (Nanclares de Gamboa, Álava), con un proceso de corrosión actuando a lo largo de unos 1.400 años (Figura 12).

El filo muestra la confluencia de cuatro o cinco láminas soldadas a la calda. Todas son de acero con distintos grados de carburación. Las más oscuras contienen 0,6-0,7% C; las más claras 0,2-0,3% C. El aclaramiento de las dos superficies convergentes parece sugerir un fenómeno de descarburación o que estamos ante restos de dos láminas con menor carburación casi comidas por la corrosión.

Por lo que se refiere al tema que nos ocupa, la costra de óxidos se está formando sobre un frente de ataque bastante uniforme.

4. A MANERA DE CONCLUSIÓN

La conservación de objetos de metal afectados inevitablemente por procesos de corrosión actuando durante mucho tiempo es siempre problemática. Aunque se han desarrollado y se siguen investigando nuevos métodos para detener o al menos frenar el ataque, tenemos un enemigo de la conservación que no es posible esquivar: el Segundo Principio de la Termodinámica. Un metal, mediante sucesivos intercambios energéticos, tiende a abandonar el estado metálico para volver al de mayor desorden (mayor entropía), que es el de los minerales de los que procede.

A escala del tiempo humano, sin embargo, podemos interactuar de manera que la transición metal → mineral se ralentice razonablemente. Los objetos que hemos de conservar llegan al laboratorio en estados de afectación por la corrosión muy variables relacionados con el medio en el que se ha desarrollado dicha corrosión. En la mayoría de los casos ignoramos cuál fue dicho medio, pero disponemos de técnicas instrumentales y del acervo científico necesario para identificar qué agentes están actuando en el presente.

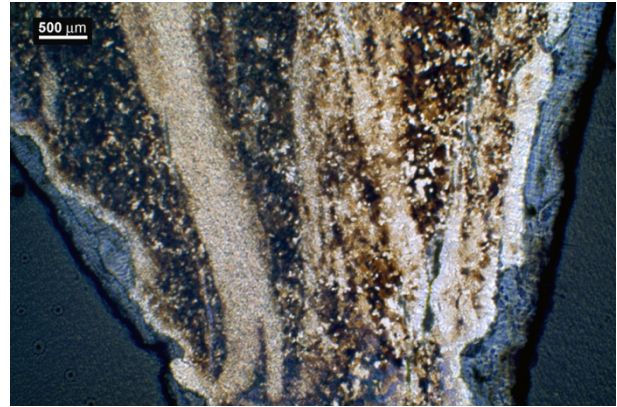


Figura 12. Filo de un hacha de combate. Microscopio metalográfico, campo claro. Ataque con nital.

La corrosión no es sólo un fenómeno que se desarrolla en la superficie del objeto, y en este sentido la metalografía es un gran apoyo para reconocer cómo es el frente de corrosión y cómo han penetrado en el metal sano los agentes corrosivos. Esto nos ayudará a comprender cómo deben actuar los agentes pasivantes que usaremos en el tratamiento y, lo que es más importante, pronosticar su eficacia. Porque determinados ingredientes vehiculizados en líquido pueden no alcanzar ciertos puntos del frente debido al taponamiento de las vías de acceso que estuvieron abiertas para la entrada del ion agresor pero puede haber cambiado luego la permeabilidad local debido a los productos generados. Esa es una de las razones del aparente fracaso de algún tratamiento que en principio se consideró adecuado.

En todo caso, aunque los criterios de intervención conservadora irán cambiando, siempre habrán de ser coherentes con un hecho básico: la microestructura del metal sobre el que han de ser aplicados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brusic, V., DiMilia, D.D. y MacInnes, R. (1991). "Corrosion of lead, tin and their alloys" en *Corrosion*, 47(7), pp. 509-518.
- Dillmann, P., Beranger, G., Piccardo, P. y Mathiessen, H., (eds.) (2007). *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts*. Cambridge, Woodhead Pub. Ltd.
- Montero Ruiz, I., Rovira Llorens, S., (1991). "El oro y sus aleaciones en la orfebrería prerromana" en *Archivo Español de Arqueología* en 64, pp. 7-21.
- Organ, R.M. (1992). "Corrosion, use it or lose it?" en Antonacci, E. (ed.) en *Archaeometallurgy. Ricerche e Prospettive*. Bologna, Editrice CLUEB, pp. 423-437.

Ralston, K.D., Borbils, N. (2010). "Effect of grain size on corrosion: A review" en *Corrosion*. Número 66. Parte 7, pp. 075005-075005-13.

Rovira Llorens, S. (2007). "Arqueometría de la estructura metalográfica y del trabajo metalúrgico" en Fernández Ibáñez, C. (ed.) en *Metalistería de la Hispania Romana. Sautuola*. Número XIII. 2007, pp. 31-43.

Rovira Llorens, S., Gómez Ramos, P. (2003). *Las primeras etapas metalúrgicas en la Península Ibérica. III. Estudios metalográficos*. Madrid, Imprenta Taravilla.

Rovira Llorens, S., Montero Ruiz, I., Consuegra Rodríguez, S. (1997). *Las primeras etapas metalúrgicas en la Península Ibérica. I. Análisis de materiales*. Madrid, Instituto Universitario Ortega y Gasset.

Smith, C.S. (1976). "Some speculations on the corrosion of ancient metals", en *Archaeometry*. 18(1), pp. 114-114.

Uhlig, H.H. (1979). *Corrosión y control de corrosión*. Bilbao, Urmo S.A.

ANÁLISIS FÍSICO – QUÍMICOS DE LAS PRIMERAS MONEDAS ACUÑADAS EN POLONIA

Carla Álvarez Romero¹, Julio M. del Hoyo Meléndez², María Teresa Doménech Carbó¹

¹ Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València.

² Muzeum Narodowe w Krakowie

Autor de contacto: Julio M. del Hoyo Meléndez. Email: jdelhoyo@muzeum.krakow.pl

Resumen

Se han analizado y estudiado quince monedas medievales polacas de los reyes Boleslao I el Bravo y Miecislao II Lampert. Dichas monedas son aleaciones de plata y cobre, y tienen un especial significado para el Estado polaco ya que son las primeras monedas acuñadas en Polonia. Los estudios se han centrado en el análisis de las monedas mediante Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (SEM – EDX) y Espectroscopía de Fluorescencia de rayos X (XRF). Para realizar los análisis de las monedas, tanto con SEM – EDX como con XRF, se ha propuesto una metodología de trabajo en la que se han determinado dos zonas diferenciadas: una zona para poder obtener la composición elemental de las monedas, y otra zona más afectada por la corrosión en la que poder examinar el tipo de pátina existente. Se ha podido comprobar como en las zonas más limpias se encontraban elementos asociados principalmente a la composición de la moneda, como Ag o Cu, mientras que, en las zonas más corroídas, además de bajar los porcentajes de estos elementos composicionales, se encontraban elementos en altas proporciones como Si, S, Cl, Ca o Mg. Además de los análisis de las monedas este trabajo también ha servido para poder realizar una comparativa de las técnicas y los resultados obtenidos. Se han estudiado los efectos de penetración de ambas técnicas, comprobando que los análisis realizados con el SEM – EDX son análisis que nos dan una mejor información de superficie, ya que apenas existe penetración, mientras que con la técnica de XRF, cuya penetración es mayor, se pueden ver elementos como el cobre y el plomo, que apenas aparecen con el SEM – EDX.

PALABRAS CLAVE: monedas, Polonia, plata, SEM – EDX, XRF.

1. INTRODUCCIÓN

Los objetos metálicos han jugado un papel muy importante desde las sociedades post-neolíticas y cada vez es más común que se realicen un mayor número de estudios arqueometalúrgicos desde diferentes disciplinas científicas. Una de las finalidades de los estudios arqueométricos, y en concreto arqueometalúrgicos, es conocer la composición de los objetos para así poder obtener numerosa información como su procedencia, su distribución espacial y temporal, el nivel tecnológico de las sociedades que los producían, el proceso de manufactura y fabricación, etc. (Rehren y Piernicka, 2008).

Concretamente, las monedas, apenas han variado desde el inicio de su uso, siendo un disco de metal estampado por ambas caras, lo cual supone una garantía del valor y facilita los intercambios y las transacciones comerciales (Alfaro, 1996).

Se han realizado numerosos estudios sobre la composición elemental de monedas antiguas, normalmente se tratan de análisis que no impliquen la destrucción de la muestra. Las técnicas más usadas son: la espectrometría de fluorescencia de rayos x (XRF), usada en los estudios de Ager *et al.*, 2016, del Hoyo *et al.*, 2015, o Moreno-Suárez *et al.*, 2015; el microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX) usado en las investigaciones de Rodrigues *et al.* 2011; Álvarez *et al.* 2017, o Linke y Schreiner, 2000; o los recientemente añadidos estudios de electroquímica al campo de la investigación numismática mediante la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (Doménech-Carbó *et al.*, 2017; Doménech-Carbó *et al.*, *In press*).

En Polonia está aumentando progresivamente el número de investigaciones relacionadas con el campo de la numismática, reflejo de la gran importancia que tienen las monedas para la historia de la formación del estado polaco (del Hoyo *et al.*, 2015).

2. OBJETO DE ESTUDIO

Las monedas analizadas para esta investigación forman parte del primer sistema monetario de Polonia desarrollado durante la Edad Media. Durante los siglos X al XI, con Miecislao I y su hijo Boleslao I el Bravo se llevó a cabo la creación de un estado moderno a través de la unificación de todas las tribus existentes en la zona de Polonia existentes en ese momento, empezaron a impulsar el comercio y a tener influencia en la política europea.

Boleslao I el Bravo fue quien creó y estableció el primer sistema monetario polaco basándose en el sistema monetario de Europa Occidental establecido por Carlomagno.

Aproximadamente hay unos 20 tipos diferentes de estas monedas, algunas imitaciones de acuñaciones que se estaban realizando en otros países en esos momentos. Es probable que fueran acuñadas en las casas de monedas que se encuentran en la Gran Polonia, Kuiavia o al norte de Masovia (Del Hoyo et al., 2015).



Figura 1. Mapa provincial de Polonia. Gran Polonia (Wielkopolskie), Kuiavia (Kujawsko-Pomorskie) y Masovia (Mazowieckie) son las zonas donde posiblemente fueron acuñadas las monedas de Boleslao I el Bravo y Miecislao II Lampert.

Es en una de estas monedas acuñadas por Boleslao I, donde aparece por primera vez la palabra *POLONIE*, la primera referencia de Polonia que encontramos en una fuente histórica. Esta moneda es conocida como *PRINCES POLONIE* y es uno de los tipos estudiados en esta investigación.



Figura 2. Anverso y reverso de moneda VII_P_784, emitida por Boleslao I el Bravo alrededor del año 1010 conocida con el nombre de *PRINCES POLONIE*.

El otro tipo de monedas más común que encontramos tiene en el anverso una cruz y en el reverso una capilla con la inscripción *MISICO*. Sobre las monedas que cuentan con este tipo se estableció una discusión entre los investigadores acerca de si la acuñó el padre de Boleslao, Miecislao I, o su nieto, Miecislao II Lampert que reinó entre el 1025 y el 1030, teoría por la que hoy en día se inclinan más investigadores (Suchodolski, 1967).



Figura 3. Anverso y reverso de moneda VII_P_759, emitida por Miecislao II Lampert alrededor del año 1010.

Para este trabajo se han utilizado 15 de éstas monedas, pertenecientes al Museo Czapski, sede del Museo Nacional de Cracovia.

3. METODOLOGÍA ANALÍTICA

Los análisis han sido realizados sin preparación previa de las muestras, combinando el microscopio Barrido con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (SEM – EDX) y espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF). Tanto para SEM – EDX como para XRF, se ha propuesto una metodología de trabajo en la que se han determinado dos zonas diferenciadas: una zona para poder obtener la composición elemental de las monedas (1c), y otra zona más afectada por la corrosión en la que poder examinar el tipo de pátina existente (2c).

3.1. Instrumentación.

SEM – EDX. Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Phenom Pro X (Phenom-World, Países Bajos), con un detector de electrones secundarios. Las condiciones analíticas fueron 15-kV de voltaje

aplicando un tiempo de contaje del detector de 60 s. La composición química promedio corresponde al valor medio correspondiente a la medida efectuada sobre un área de 5x5 mm en la superficie tanto del anverso como del reverso de las monedas. Se realizaron análisis tanto en “zonas claras” (1c), normalmente en zonas coincidentes con el tipo de la moneda, como en “zonas oscuras” (2c), oquedades mayormente en las que se produce una mayor deposición de contaminantes y de corrosión. Dentro de las zonas anteriormente descritas también se realizaron análisis puntuales en puntos de color blanco (white, W) y puntos negros (black, B).

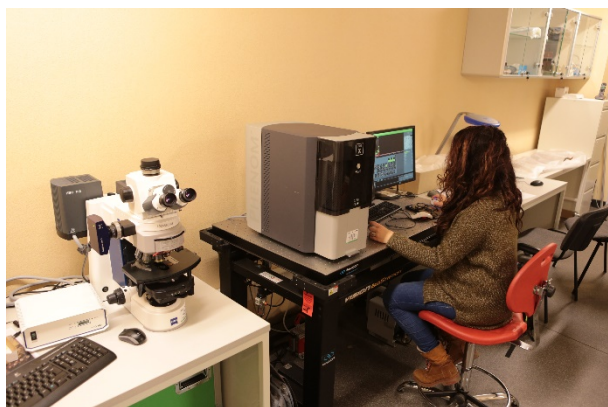


Figura 4. Microscopio electrónico de barrido Phenom Pro X usado para el análisis de las monedas.

XRF. Los análisis de XRF se llevaron a cabo usando un espectrómetro modelo Artax 800 Bruker (Karlsruhe, Alemania), equipado con un tubo de rodio y óptica policapilar capaz de generar un haz de rayos X de aproximadamente 0,010 mm. Las condiciones analíticas fueron 50-kV y 600 µA y el tiempo de adquisición fue de 60 s. Además de las mediciones puntuales, también se realizó un *mapping* de las monedas, tanto en una

zona clara (1c) como en una zona oscura (2c) para posteriormente evaluar las líneas de emisión de cada uno de los elementos principales.



Figura 5. Cabezal del espectrómetro Artax800 XRF mostrando las sondas de irradiación, detección y láser utilizado para localizar el punto de análisis.. Fotografía de Piotr Frączek

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX)

Los análisis de SEM-EDX de las monedas se realizaron a 400x, tanto en el anverso como en el reverso y se obtuvieron imágenes con los electrones en modo básico, los cuales proporcionan una información elemental de la superficie de la moneda y en modo topográfico

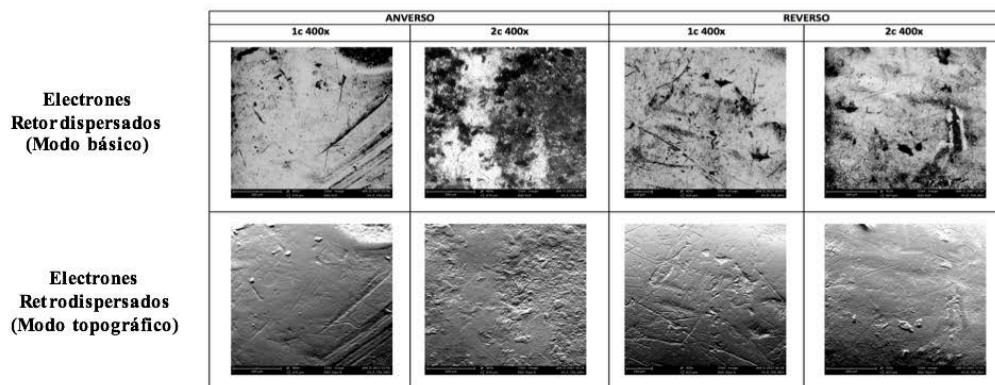


Figura 6. Imágenes tomadas con SEM del anverso de la moneda 759 a 400x con electrones retrodispersados en modo básico (información elemental) y electrones retrodispersados en modo topográfico.

Tabla 1.- Porcentajes en peso de los elementos químicos identificados en la serie de monedas estudiadas

Ref/ %	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Cu	Ag
755	0,3		14,7				1,1			7,5			76,4
757	0,3		9,4				0,6			4,5	0,5	1,6	83,2
759	0,5		10,4	1,7	2,5	1,4	1,9	0,9	1,2	4,1	0,5		74,8
761	0,2		6,4		0,9		0,7			1,5			90,2
762	0,5		15	2,4	1,7	1,7	3		1,1	2,3		1,9	70,4
784	0,2		5,3		1,1				0,7	2,2			90,4
785	0,2		14,5		0,9		0,9		1,1	2,8		1,7	77,9
786	0,2		11,3		1,2		0,9	0,6	0,8	1,4			83,6
788	0,3		15,3		0,8		0,8		0,5	4,7	0,5		77,1
794	0,2		13,7	1,2	0,9		0,5			12,8			70,6
797	0,5		25,4	1,4	3,2		2,1		0,7	1,6		2,9	62,1
799	0,3		14,3				1,3		1,7	4,6	1,3		76,6
803	0,3		10,5		0,9	0,6	0,8	0,5	1	6,3	0,6		78,4
804	0,2		10,3				0,3			3,9			85,3
807	0,4	1,8	16,1	3	1,4		0,4			5,1			71,8

(Figura 6) tanto en una zona clara (1c), como en una zona oscura (2c).

La Tabla 1 muestra el porcentaje en peso de los elementos químicos identificados en las monedas analizadas. Debido a la poca penetración del SEM-EDX y que la pátina que recubre la moneda oscila entre 5 a 15 μm (el haz primario de electrones en las condiciones en las que ha trabajado no supera esta capa), debemos suponer que los elementos químicos de la Tabla 1 corresponden en mayor medida a la capa de corrosión y no a la composición elemental de la moneda. Aun así, podemos establecer las siguientes conclusiones:

a) Ag, aparece en los análisis de todas las monedas en porcentajes que varían desde el 62,1 al 90,4 %. La plata forma parte de la composición elemental de las monedas, ya que sabemos mediante el estudio multitécnica que se trata de aleaciones de Ag y Cu.

b) Cu, identificado en 4 de las 15 monedas mediante SEM-EDX. Su porcentaje oscila entre en 1,6 y el 2,9%. El poco poder de penetración del haz primario de electrones impide que se pueda caracterizar el Cu en muchos de los puntos analizados.

c) Na, Mg, Al, Si, P y K han sido identificados en la mayoría de las monedas y están típicamente asociados a la capa de corrosión de las monedas formando parte de los depósitos calcínicos y arcillosos debido a las condiciones de enterramiento en las que habrían estado las piezas numismáticas. Las señales de emisión de estos materiales se intensifican notablemente en las oquedades.

d) C, N, O, S y Cl también están presentes en la mayoría de las monedas. Estos elementos también forman parte de la capa de corrosión de las monedas. Podrían haber sido fijados a la superficie al encontrarse en un ámbito de enterramiento o por los contaminantes atmosféricos a los que han estado sometidas después de su hallazgo.

4.2. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Las condiciones de trabajo utilizadas para los análisis de XRF fueron: 50 kV de voltaje, 600 mA de corriente y un tiempo de análisis de 60 s. Los espectros registrados en zonas clara y oscura indican que la moneda está compuesta por una aleación de base plata, con cobre en menor grado y plomo, que puede estar asociado tanto a la plata como al cobre. El estudio de la zona oscura confirmó la presencia de elementos asociados con la corrosión como por ejemplo el cloro u otros elementos en superficie como el calcio y el silicio. Estos últimos también fueron confirmados por el análisis por SEM-EDX.

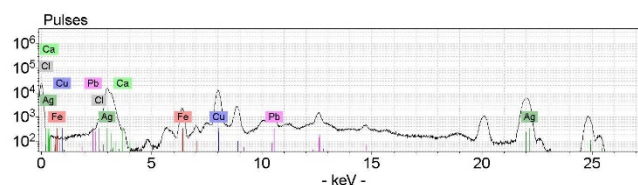


Figura 7. Espectro representativo de una zona clara de la moneda.

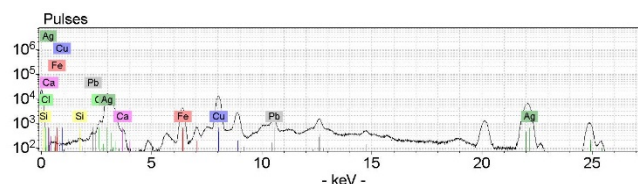


Figura 8. Espectro representativo de una zona oscura de la moneda.

Los mapas de distribución de elementos han permitido definir la localización de elementos asociados a la aleación, corrosión o contaminación en superficie. Dichos mapas se realizaron con el objetivo de complementar los datos EDX.

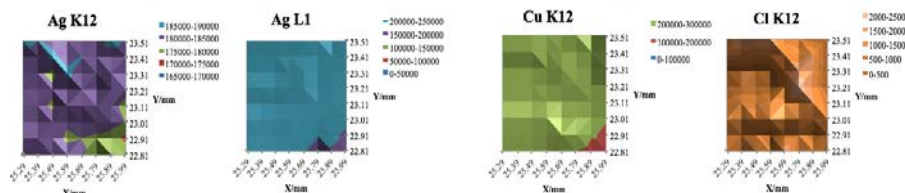


Figura 9. Mapas de distribución de los principales elementos identificados en la zona clara.

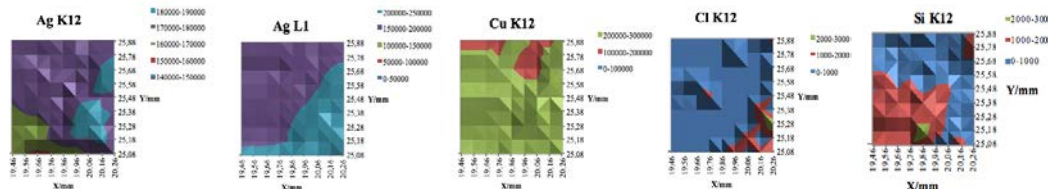


Figura 10. Mapas de distribución de los principales elementos identificados en la zona oscura.

Las figuras 9 y 10 representa el *mapping* que se realizó en el área limpias y sucia respectivamente. Los mapas

elementales de plata muestran un patrón homogéneo para la línea de penetración más baja (Ag L α) en el área limpia, mientras que para el área sucia se observa una mayor variación de esta línea confirmando la baja homogeneidad de las zonas de corrosión.

El mapa del área oscura (Figura 10) también muestra la ubicación de los elementos asociados con la corrosión como el cloro (AgCl) y el silicio (AlSi $_2$ O $_3$ - contaminación superficial).

4.3. Comparación resultados SEM-EDX y XRF

En la tabla 2 podemos ver el porcentaje de Ag obtenido para cada una de las monedas tanto con XRF como con SEM-EDX y la diferencia absoluta obtenida.

La diferencia de porcentajes obtenidos en las diferentes técnicas se encuentra directamente relacionado con la diferente penetración de cada una. Estos porcentajes varían desde el 5,5 en la moneda 761, hasta el 26 en la moneda 797 donde mayor diferencia encontramos entre técnicas.

5. CONCLUSIONES

El problema de utilizar exclusivamente SEM-EDX para estudiar la composición de monedas históricas de aleación de plata-cobre tiene sus limitaciones, esto es debido, principalmente, a la baja penetración del haz de electrones de esta técnica.

En el caso de la alteración superficial, es esencial la información complementaria de otras técnicas como la espectrometría XRF.

Tabla 2. - Porcentaje de Ag obtenido para cada moneda estudiada con XRF y SEM-EDX y la diferencia absoluta entre las 2 técnicas

Moneda / Ag %	XRF	SEM-EDX	Diferencia absoluta
755	93,2	75,8	17,5
757	93,8	80,2	13,6
759	94,6	79,3	15,3
761	95,7	90,2	5,5
762	94,9	78,6	16,4
784	95,9	88,3	7,6
785	93,1	76,8	16,4
786	92,2	84,5	7,7
788	94,6	73,3	21,3
794	94,9	77,6	17,3
797	94,1	68,1	26,0
799	93,5	79,1	14,4
803	94,6	79,7	15,0
804	95,6	83,1	12,5
807	84,4	73,7	10,7

Este trabajo propone el uso combinado de imágenes científicas con SEM, adquisición de espectros EDX de áreas corroídas y no corroídas y espectrometría XRF para comprender mejor la composición de las monedas estudiadas.

Se ha observado que en las monedas que exhiben finas capas de corrosión de sólo unas pocas micras, los datos obtenidos del análisis de EDX no difieren significativamente de los obtenidos usando la espectrometría XRF.

Por otro lado, los elementos restantes asociados con contaminantes externos, corrosión y polvo se detectan mejor con el análisis EDX que con XRF.

El estudio analítico de las monedas se ha de realizar usando una metodología multitécnica ya que es la mejor manera de poder obtener la mayor información posible y la más aproximada.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación está financiada con el proyecto I+D: “Aplicación de las técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el estudio y conservación del patrimonio en metal” Referencia: CTQ2014-53736-C3-1-P, cofinanciado con fondos FEDER adscrito al Programa estatal de fomento de la investigación científica y técnica de excelencia, subprograma estatal de generación del conocimiento, MINECO. (2015-2017) y al Ministerio de Ciencia y Educación de Polonia con subvención durante 2014-2017 bajo el marco del Programa Nacional para el desarrollo de las Humanidades (Decisión No. 0100/NPRH3/H12/82/2014).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ager, F.J., Gómez-Tubío, B., Paúl, A., Gómez-Morón, A., Scrivano, S., Ortega-Feliu, I., Respaldiza, M.A. (2016). “Combining XRF and GRT for the analysis of ancient silver coins” en *Microchemical Journal*, 126, pp. 149-154.
- Alfaro Asins, C. (1996). *La moneda algo más que dinero*. Madrid, Ayuntamiento de Leganés.
- Álvarez-Romero, C., Doménech-Carbó, M.T., Martínez-Bazán, M.L., Pasies-Oviedo, T., Buendía-Ortuño, M., Doménech-Carbó, A. (2017). “Aportación de las técnicas de microscopía electrónica y nanoelectroquímicas al estudio histórico de una colección numismática” en *Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración del Patrimonio*, Valencia; Servicio Publicaciones Universitat Politècnica de València.
- Del Hoyo-Meléndez, J., Swit, P., Matosz, M., Wozniak, M., Klisinska-Kopacz, A., Bratasz, L. (2015). “Micro-XRF analysis of silver coins from medieval Poland” en *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 349, pp. 6-16.
- Di Turo, F., Montoya, N., Piquero-Cilla, J., De Vito, C., Coletti, F., Favero, G., Doménech-Carbó, A. (2017). “Archeometric analysis of Roman bronze coins from the *Magna Mater* temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy” en *Analytica Chimica Acta*, 955, pp. 36-47.
- Domenech, A., Domenech-Carbó, M.T., Martínez-Lázaro, I. (2010). “Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles approach” en *Analytica Chimica Acta*, 680, pp. 1-9.
- Doménech, A., Doménech-Carbó, M.T., Pasies, T., Bouzas, M.C. (2011). “Application of Modified Tafel Analysis to the Identification of Corrosion Products on Archaeological Metals Using Voltammetry of Microparticles”, en *Electroanalysis*, 23, pp. 2803–2812.
- Domenech, A., Domenech, M.T., Pasies, T., Bouzas, M.C. (2012). “Modeling corrosion of archaeological silver-copper coins using the voltammetry of immobilized particles” en *Electroanalysis*, 24, pp. 1945-1955.
- Doménech-Carbó, A., del Hoyo-Meléndez, J. M., Doménech-Carbó, M.T., Piquero-Cilla, J. (2017). “Electrochemical analysis of the first Polish coins using voltammetry of immobilized particles” en *Microchemical Journal*, 130, pp. 47-55.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Montagna, E., Álvarez-Romero, C., Lee, Y. (2017). “Electrochemical discrimination of mints: the last Chinese emperors Kuang Hsü (光緒) and Hsüan T'ung (宣統) monetary unification” in *Talanta*, 169, pp. 50-56.
- <http://espanol.mapsofworld.com/continentes/europa/polonia/> [Accesado el día 13 de marzo de 2017]
- Linke, R. and Schreiner, M. (2000): “Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis and X-Ray Microanalysis of Medieval Silver Coins” en *Mikrochimica Acta*, 133, pp. 165-170.
- Moreno-Suárez, A.I., Ager, F.J., Scrivano S., Ortega-Feliu, I., Gómez-Tubío, B., Respaldiza, M.A. (2015). “First attempt to obtain the bulk composition of ancient silver-copper coins by using XRF and GRT” en *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 358, pp. 93-97.
- Rehren, TH. y Pernicka, E. (2008). “Coins, artefacts and isotopes. Archaeometallurgy and archaeometry” en *Archaeometry*, 50, 2, pp. 232-248.
- Rodrigues, M., Schreiner, M., Melcher, M., Guerra, M., Salomon, J., Radtke, M., Alram, M., Schindel, N. (2011). “Characterization of the silver coins of the Hoard of Beçin by X-ray based methods” in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section*

B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 269,
pp. 3041-3045.

Suchodolski, S. (1967). "Moneta polska w X/XI wieku"
en *Wiadomości Numizmatyczne*, XI, pp. 67-193.

JOANES, BORRÁS Y PORTA. ESTUDIO TÉCNICO Y ANALÍTICO DEL TRATAMIENTO DEL ORO EN LA PINTURA VALENCIANA DEL RENACIMIENTO

Amparo Castelló Palacios, María Teresa Doménech Carbó, Vicente Guerola Blay y Eva Pérez Marín

Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València

Autor de contacto: Amparo Castelló Palacios. Email: amcaspa@alumni.upv.es

Resumen

Con este trabajo se pretende dar a conocer y enfatizar la importancia de las ornamentaciones doradas empleadas en pinturas de la escuela valenciana del Renacimiento pleno. Para ello, se han seleccionado tres pinturas sobre tabla de artistas valencianos de gran relevancia como Juan de Joanes (h. 1503/1505 -Bocairente, 1579), máximo referente de la pintura renacentista en el ámbito artístico de la antigua Valencia foral del siglo XVI; Fray Nicolás Borrás (Cocentaina, 1530-Cotalba, 1610), fiel discípulo joanesco y gran representante de la pintura monástica; y Miguel Joan Porta (Ager, Lérida, 1544?-1616?), pintor perteneciente al círculo de discípulos de Joanes formados en su taller. En estas tres pinturas inéditas, concretamente un “Calvario” joanesco, un “San Jerónimo penitente” de Borrás y un “San Antonio de Padua” de Miguel Joan Porta, la técnica del dorado había sido empleada para pequeños detalles como la elaboración de las decoraciones en brocado de las telas, un atributo de San Antonio o los nimbos de los personajes. Para un mayor conocimiento de la técnica de ejecución empleada en los elementos decorativos dorados de las obras mencionadas, además de la revisión de diversas fuentes documentales y literarias como los tradicionales tratados y manuales de pintura, ha sido necesario recurrir a métodos científicos como herramienta de interpretación. Por tanto, la extracción de micromuestras y el empleo de diversas técnicas instrumentales de análisis como la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), ha permitido caracterizar los materiales empleados en los dorados y determinar la técnica de ejecución gracias al estudio secuencial de los estratos.

PALABRAS CLAVE: nimbo dorado, manierismo pictórico valenciano, Joan de Joanes, Nicolás Borrás, Miquel Joan Porta.

1. INTRODUCCIÓN

Desde finales del siglo XV y casi definitivamente en el XVI, el oro dejó de ser empleado para los fondos quedando restringido a determinadas zonas ornamentales de los retablos (González-Alonso, 1997: 43). Atrás queda el Gótico Internacional valenciano, muy influenciado por las escuelas italianas y caracterizado por el uso recurrente del pan de oro en el recubrimiento de marcos, fondos y, en ocasiones, de las zonas que posteriormente serían ropajes. Por lo general, eran habituales en la pintura gótica valenciana los fondos completamente dorados, unas veces con ornamentación floral en los bordes y otras sin ningún motivo decorativo. A partir del 1400 se empezaron a introducir los fondos paisajísticos y arquitecturas pintadas donde el oro únicamente se destinaba a la zona del cielo.

El empleo del oro en el arte ha sido trascendental por su simbología y significado, ya que en todas las culturas y en sus respectivas manifestaciones religiosas, sociales y artísticas está relacionado con el

concepto de luz, vinculado a su vez a la divinidad (López, 2007: 52). Por ello, en las representaciones cristianas era muy apreciado su valor lumínico, relacionado directamente con la luz divina. La presencia de fondos dorados en la pintura gótica otorgaba a los personajes un aura divina, extrayéndolos del tiempo y el espacio terrenales y elevando la obra a la categoría de lo sagrado.

Además del simbolismo con lo divino que adquiría el oro, también suponía una proclama de la riqueza y el poder dado su valor económico y matérico. Por ello, en el período gótico el oro tenía una doble connotación, aludiendo tanto al bien como al mal y coexistiendo un dualismo entre la espiritualidad y el esplendor material. Esta doble concepción se originó con la transformación del oro en la moneda de uso común, ya que hasta entonces se consideraba como parte de la naturaleza de Dios (López, 2007: 60).

Lejos del simbolismo y valores con los que se asocia el uso del oro en la pintura, este trabajo se centra en el estudio de la propia materia a través del conocimiento de los elementos que la integran. Además de la

identificación de los materiales constitutivos, es importante comprender la tecnología del dorado a través de los diversos tratados y manuales de pintura, los cuales, a su vez, apoyan los estudios analíticos aplicados a tres obras de artistas de renombre dentro de la pintura valenciana del Renacimiento. Concretamente, un *Calvario* de Joan de Joanes, un *San Jerónimo penitente* de Fray Nicolás Borrás y un *San Antonio de Padua* de Miguel Joan Porta.

2. OBJETIVOS

La finalidad de esta investigación es la de esclarecer, mediante el apoyo documental y científico, cuáles son los materiales y técnicas empleadas en la elaboración de determinados elementos dorados presentes en un conjunto de pinturas de la escuela valenciana del Renacimiento. Como objetivos secundarios que derivan de esta finalidad última, cabe mencionar el estudio de las técnicas tradicionales de dorado a través de la revisión de diversas fuentes bibliográficas y documentales como pueden ser los tratados y manuales de pintura.

Otro de los propósitos radica en el reconocimiento de aquellos elementos dorados presentes en la producción pictórica de los pintores valencianos seleccionados para este estudio, concretamente, de Joan de Joanes, Fray Nicolás Borrás y Miguel Joan Porta. Por último, no mucho menos importante es el estudio técnico y analítico de las ornamentaciones doradas que presentan las obras escogidas de cada uno de los pintores anteriormente mencionados. La obtención de resultados científicos confirma cuáles son los materiales constitutivos y permite establecer conclusiones con respecto a la técnica de dorado ejecutada.

3. METODOLOGÍA

Partiendo del objetivo principal planteado anteriormente de verificar los procedimientos, técnicas y materiales empleados en el tratamiento del dorado de tres pinturas inéditas de Joanes, Borrás y Porta, se ha organizado este estudio en tres bloques o apartados que se corresponden con los objetivos secundarios que derivan de esta investigación.

3.1. Estudio de las técnicas de dorado a través de los tratados de pintura y diversas fuentes bibliográficas

Para ofrecer una visión generalizada de la manera de elaborar motivos decorativos dorados en la superficie pictórica de pinturas valencianas de finales del siglo XVI y principios del XVII, es importante revisar aquellas fuentes bibliográficas y tratados de pintura que hagan referencia a las técnicas comúnmente empleadas. Dentro de ese arco cronológico se insertan pintores valencianos de la talla de Joan de Joanes, Fray Nicolás Borrás y Miguel Joan Porta, a través de los cuales se pretende ejemplificar los procesos de ejecución de elementos dorados realizados en la propia pintura.

La vía más elemental y decisiva para conocer una obra en su nivel más íntimo supone la inevitable aplicación de análisis científicos que determinen de manera cualitativa los componentes que la integran. Pero aún así, es de suma importancia para la interpretación analítica atender a diversas fuentes escritas. Actualmente, existen varios estudios muy completos que profundizan en la tecnología y ornamentación del dorado. Entre ellos destaca el excelente *Tratado del dorado, plateado y su policromía* (González-Alonso, 1997), o la tesis doctoral de Xavier Ferragud sobre las técnicas de dorado y policromía del oro en la escuela valenciana del siglo XV al XX (Ferragud, 2015). También es relevante la tesis doctoral de Eva López en la que hace un repaso a los materiales y procedimientos del dorado a través del estudio de las fuentes literarias antiguas (López, 2007).

En cuanto a los tratados y manuales de pintura, no sólo se han consultado los propios de la época en la que se centra este estudio. Tampoco se han obviado aquellos escritos fuera de nuestras fronteras, jugando un papel muy importante para este trabajo la tratadística italiana, dada la gran repercusión que tuvo la pintura italiana en todos aquellos pintores que viajaron a Italia. Según Vicente Poleró y Toledo, en lo que respecta a la pintura valenciana, ésta fue, de entre todas las escuelas españolas, la que más exhibe su procedencia italiana (Poleró y Toledo, 1886: 17) Por ello, aunque es imposible saber a ciencia cierta si los tratados italianos fueron conocidos en Valencia durante los siglos XVI y XVII, son indudables las semejanzas existentes en lo que respecta a los tratamientos y técnicas procedentes de Italia.

La influencia italiana se evidenció en la manera de preparar las tablas en Valencia. Después de acondicionar los paneles de madera aplicando una mano de cola de conejo y, en algunos casos, una tela pegada al anverso para paliar los movimientos del soporte, era común imprimir con gesso grosso y finalizar con gesso sottile, más fino que el anterior. Este proceso lo describe perfectamente Cennino Cennini en su tratado:

Cuando hayas imprimado con yeso vivo o moreno y ya limpio y raído con delicadeza, toma de este otro yeso

apagado o fino [...] Cuando hayas molido todo el yeso que necesites [...] toma de aquella misma cola con la que templaste el yeso moreno; y prepara tanto de este yeso cuanto templaste del otro (Cennini, 1979: 87-88).

La mayoría de los tratadistas coinciden en la necesidad de una buena preparación magra a base de sulfato de calcio y cola animal para dorar. Esta preparación se disponía en dos capas, gesso grosso y gesso sottile, sobre las que se delimitarían las zonas que posteriormente se iban a dorar. La técnica tradicional de dorado al agua requería previamente una preparación especial de estas superficies. Para el buen asentamiento del oro era necesario obtener una base lisa y mullida que permitiera el bruñido del mismo sin que se rasgaran los panes. Esta base se conseguía mediante la aplicación del bol, una variedad de tierra que puede presentar diferentes tonalidades siendo la más habitual la de color rojo. Según los tratados y manuales de pintura, el bol más conocido y apreciado era el procedente de Armenia.

Aunque en el tratado de Teófilo (Theophilus, 1979) no se mencione la aplicación de superficies emboladas sobre las preparaciones de yeso, la mayoría de los tratadistas sí que lo tienen en cuenta en lo que respecta a la técnica de dorado al agua. Cennini recomienda en su tratado el bol rojo o pardo, pero también indica que se puede utilizar la tierra verde:

Al modo de los antiguos, puedes usar, en vez de bol, tierra verde, moliéndola con el mismo temple que te he enseñado (Cennini, 1979: 97).

Por otro lado, Francisco Pacheco hace referencia en su tratado a un tipo de bol de tonalidad muy oscura conocido como bol de Llanos:

La calidad del bol de Llanos es casi negro, duro de moler y muy fuerte y requiere la templa más flaca (Pacheco, 1968: 125).

Algunos tratadistas coinciden en utilizar como temple o aglutinante del bol la clara de huevo batida (Cennini, 1979: 95-96) (Vasari, 1907: 249). Pacheco en cambio prefiere templar con cola animal, concretamente con engrudo de carnero, que es el mismo con el que recomienda que se aglutinen las capas de yeso grueso y el yeso mate utilizadas para la preparación:

A una escudilla de engrudo de lo que se templó con el yeso mate se le echarán tres de agua dulce, y si es verano cuatro, porque con el calor se fortalece. [...] con ella caliente se templa el bol para la primera mano, la cual se da refregada; si está flaca se ve en que sale muy colorada y no cubre; si fuerte, se pone el bol negro y entonces está en tiempo de poderse remediar, o añadiendo agua o cola (Pacheco, 1968: 126).

Continuando con lo anterior, también dice que:

Algunos echan al bol un poco de lápiz-plomo molido muy bien al agua, para hallar suave el bol, y que al bruñir corra la piedra sin rozar, pero ha de ser muy poco y si está bueno el aparejo puede pasar sin él [...] (Pacheco, 1968: 126)

Una vez embolada y seca la superficie que se va a dorar, es fundamental conseguir que esta base sea lo más lisa posible. Para ello, algunos tratadistas aconsejan:

Con un trozo de lino, ve bruñendo allí donde pusiste el bol, con un santo cuidado. Si lo frotas con blonda, esto no puede sino ayudarte (Cennini, 1979: 97).

El paso siguiente al embolado era la aplicación de los panes de oro, hojas metálicas muy delgadas destinadas expresamente para la decoración de obras de arte. Además de los lingotes de metal, la fuente principal para la fabricación de panes de oro eran las monedas, las cuales eran sometidas a un proceso de batido para la obtención de hojas metálicas. Este proceso era llevado a cabo por los batihojas, o *batifullas* en Valencia, artesanos encargados de convertir los doblones de oro en finas láminas. En Europa, los tipos de monedas más empleadas en el batido eran el ducado y el florín florentino (López: 2007: 108).

Para que los panes de oro se adhirieran bien al bol es necesario humedecerlo con anterioridad. El mismo Vasari recomienda el uso únicamente de agua (Vasari, 1907: 249) mientras que otros tratadistas aconsejan el empleo de una sustancia adhesiva como la clara de huevo (Cennini, 1979: 97), la vejiga de esturión o la vitela de becerro (Theophilus, 1979: 37). Una vez asentados los panes de oro sobre el bol se debe esperar un tiempo para proceder al bruñido.

La manera tradicional de aplicar las láminas de oro sobre superficies emboladas en pintura sobre tabla o lienzo aparece descrita en los principales tratados y manuales de pintura. En ellos se suele distinguir entre el dorado pulido y el mate. El dorado pulido se caracteriza porque las superficies metálicas se pueden bruñir mediante el uso de objetos muy duros como los dientes de perro o de lobo, tal y como se empleaban antiguamente, mientras que en la actualidad es más común el uso de la piedra de ágata. Con esta técnica de dorado bruñido el oro obtenía un aspecto muy brillante, liso y uniforme. Por otro lado, el dorado mate no puede ser bruñido, de manera que las láminas de oro son aplicadas directamente sobre un mordiente conocido como "sisá", que en este caso puede estar compuesta

por una mezcla de aceites secativos, resinas y pigmentos (González, 1992: 205).

En el caso del dorado mate a la sisa, algunos autores aseguran que no es necesario preparar los soportes de madera previamente con gesso, ya que bastaría con la aplicación de dos capas de cola (Vasari, 1907: 249-250). Aunque Pacheco sugiere que los soportes de madera se preparen con yeso y una imprimación oleosa antes de proceder al dorado con oro mate, también indica que: [...] *si los cuadros estuvieren bien lisos y no tuviere poros la madera, bastará darles –por más brevedad- dos manos de negro carbón, bien molido al agua, templado con cola no muy fuerte, habiéndole dado primero una mano de cola flaca con sus ajos a la madera; lijarse han luego y dándoles otra mano de cola más fuerte, se podrá sisar* [...] (Pacheco, 1968: 129)

Otros autores prefieren preparar los soportes:

[...] *dándole primero á la pieza que se ha de dorar una mano de cola de retazo, no fuerte, y caliente [...] después otra de imprimación, bien molida, á el olio; y en estando esta seca, darle una mano de sisa bien tiradita* [...] (Palomino, 1795: 334)

En cuanto a los mordientes o sisas empleadas para dorar en mate encontramos diversidad de opiniones. Por un lado, Vasari sugiere el empleo de pigmentos secativos al óleo aglutinados con aceite cocido y barniz, pero en aquellos casos en los que se tenga prisa podría utilizarse la goma-amoniaco (Vasari, 1907: 249-250). Algo parecido recomienda Poleró y Toledo cuando menciona como mordiente una mezcla compuesta de *raeduras ó sobrantes de la paleta al óleo, hervidas previamente con aceite de linaza* (Poleró y Toledo, 1886: 117). Palomino aconseja como mordiente el empleo de cola fuerte de retazo caliente y sobre ella barniz, o para mayor celeridad, *se le puede dar una mano de barniz de aguarrás bien tirada* (Palomino, 1795: 335). También sugiere que el modo más común de hacer una sisa es con colores viejos de la paleta cocidos con un secante, pero si no se tienen pigmentos viejos, *se puede hacer con sombra de Italia, albayalde, y ocre claro, con un poco de azarcón, muy bien remolido todo con aceyte de linaza* (Palomino, 1795: 336). En el caso de realizar labores o letras en oro o plata sobre tafetanes indica:

[...] *se hace muy fácilmente con una sisa á el temple de cola fuerte de retazo, y miel, iguales cantidades, cubriendo con dicha sisa lo que se ha de platear, ú dorar; y luego que se yele, ó cuaje, sentar el oro, ó la plata suavemente con el algodón, sin apretar, ni estregar hasta que esté seco, y entonces se sacude, y*

quando mucho, se recortan con un pincel de punta [...] (Palomino, 1795: 335)

Otra manera de realizar dorados en pintura de caballete era gracias a la fabricación de polvo de oro. Teniendo en cuenta el elevado coste que suponía la materia prima, todos los residuos sobrantes de oro se molían mecánicamente con sal y miel, ésta última actuaba como deslizante. Estos ingredientes se eliminaban posteriormente con agua quedando únicamente el polvo de oro, el cual se aglutinaba con goma arábiga o clara de huevo para su uso. Este tipo de oro se conocía como “oro en concha” ya que el recipiente que habitualmente lo contenía era una concha (López, 2007: 241).

Diversos tratadistas distinguen tres tipos de técnica de dorado: el oro bruñido, el oro mate y el oro molido. El proceso de fabricación del oro molido lo describen así:

[...] *y si se quiere moler oro y plata, se hará previniendo goma espesa como miel, la piedra bien limpia se untará un poco con ella y encima se pondrá un pan, y se irá moliendo muy bien, iranse añadiendo los que quisieren y goma cuando fuere menester, y si secare se humedecerá algo con agua, molerase con paciencia por tres horas, y estando bien molido se recogerá, y echará en vidrio o vaso vidriado y se le pondrá agua tibia de suerte que se llene la vasija. Dejarase sosegar 24 horas y sin turbar lo que estará al fondo sentado se quitará el agua, y se repetirá lo mismo hasta que quede sin goma; enjugarse y se guardará bien tapado; gastarse con agua, goma floja, y se podrá bruñir* (García, 2006, tomo I: 8)

Cennini además especifica para qué puede utilizarse el oro molido en la pintura:

De este oro molido, o plata, u oro de metal (falso), podrás también recamar vestidos al modo antiguo y hacer algún adorno [...] (Cennini, 1979: 120).

Según Teófilo estas tintas de oro estaban destinadas a la decoración de libros y su preparación, una vez lavado el oro puro, requería de una estructura compleja para molerlo. Se trataba de una especie de mortero con un mazo del que Theobald (1933) realizaría una reconstrucción a partir de la descripción del monje Teófilo (Fig. 1) (Theophilus, 1979: 35).

Por último, en algunos casos para la fabricación de tintas el oro se mezclaba con otros metales como por ejemplo el cobre molido, o se añadían diversas soluciones para alterar la coloración del mismo. Por ejemplo, la adición de una solución compuesta por cardenillo cristalizado y vitriolo azul en agua, aportaba un tono rojizo a la tinta final (López, 2007: 241).

3.2. El tratamiento del oro en la producción pictórica de Joan de Joanes, Fray Nicolás Borrás y Miguel Joan Porta

En el legado pictórico de Joanes, Borrás y Porta se pueden hallar diversos ejemplos de obras en las que el oro fue empleado en la pintura, pasando a formar parte integrante del cromatismo de la película pictórica. Comúnmente, el tratamiento del oro como elemento pictórico en la escuela valenciana del Renacimiento solía estar destinado a la elaboración de algunos objetos, inscripciones, bordados o de forma más reiterativa, para los nimbos. En el arte cristiano, los nimbos son formas circulares que se colocaban sobre las cabezas de determinados personajes. En los inicios, únicamente los llevaban la Santísima Trinidad y los ángeles, pero con el tiempo su uso terminaría extendiéndose también a la Virgen, los santos y los apóstoles.

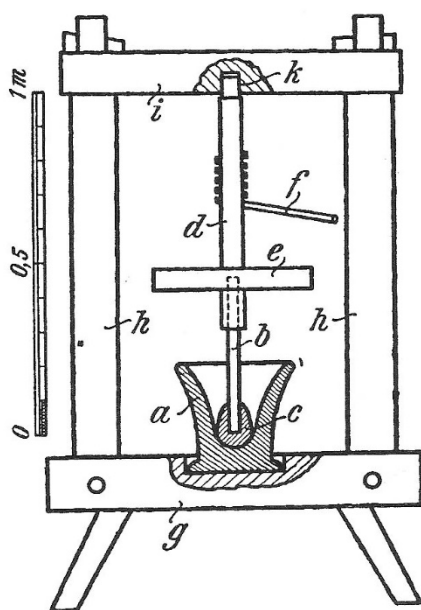


Figura 1. Gráfico del molinillo para la fabricación de polvo de oro.

En la extensa producción pictórica joanesca es frecuente encontrar el recurso del nimbo dorado. Tal es el caso de obras como la *Última Cena* pintada para el banco del Retablo Mayor de San Esteban (Valencia) y que se conserva actualmente en el Museo Nacional del Prado. En esta tabla, los nimbos van acompañados de los nombres de cada uno de los apóstoles en latín y están realizados mediante una doble línea de trazo muy fino y sencillo, con forma oval y dispuestos flotando

sobre las cabezas de los personajes. Cabe destacar que a pesar de que los nimbos representados en numerosas obras de Joanes tengan un aspecto dorado, actualmente no se han encontrado estudios científico-técnicos realizados y publicados donde se especifique la naturaleza de los dorados en los nimbos joanescos.

Por otro lado, en Joanes también son muy característicos los remates dorados de las telas, especialmente en la indumentaria de algunos personajes como la Virgen, cuyo manto en muchas ocasiones muestra todo un ribeteado de bordados dorados. Aunque esta particular ornamentación de las telas ya estaba presente en las obras del viejo Macip, Joanes adoptará esta manera de trabajar las vestimentas de los personajes en numerosas pinturas, como por ejemplo las que integran el retablo mayor de la Catedral de Segorbe, más concretamente la *Adoración de los Magos* o la *Adoración de los Pastores*. Este conjunto pictórico está documentado como obra de la mano de Vicente Macip a pesar de que presente una alta participación de su hijo, el joven Joan de Joanes.



Figura 2. Adoración de los Reyes de Joan de Joanes. Colección particular, Madrid.

Además de los catálogos monográficos publicados sobre Joan de Joanes, la revisión de ciertas fuentes bibliográficas y artículos ha sido esencial para aportar datos científico-técnicos respecto al uso del oro en algunas de sus pinturas. En el caso de la tabla de *Las*

bodas místicas del Venerable Agnesio, la inscripción de la zona superior “CRUX EST INNOCUIS AD STEMMATA FLORIDA TRAMES” (La cruz es para los inocentes camino hacia las coronas floridas), está realizada con letras doradas en las que los microanálisis detectaron la presencia de oro con impurezas de cobre o mezclado con él (VVAA., 1999: 289). También cabe mencionar los estudios analíticos realizados en la tabla de la *Adoración de los Reyes*, incorporada al corpus de obras joanescas tras salir a subasta en el mercado de arte madrileño (Fig. 2). En esta tabla llaman la atención los materiales con los que se ha pintado la copa dorada del suelo, en la que se ha mezclado oro en polvo con pigmentos como el amarillo de plomo y estaño y tierras (Romero e Illán, 2013: 122).



Figura 3. *Sagrada Familia* de Fray Nicolás Borrás
Museo de Bellas Artes de Valencia.

En cuanto a la producción pictórica de Nicolás Borrás y Miguel Joan Porta, no se han encontrado estudios analíticos que confirmen la presencia de oro en algunas de sus pinturas. No obstante, cabe destacar la dificultad que actualmente conlleva encontrar publicaciones relacionadas con estudios científicos aplicados en obras del ámbito valenciano, especialmente de artistas no tan

distinguidos como Joan de Joanes. Aún teniendo en cuenta esta problemática, se han revisado el conjunto de obras correspondientes al legado pictórico de Borrás y Porta seleccionando aquellas pinturas donde parece que se ha empleado el oro en la película pictórica.

Por un lado, en la pintura de Borrás, y dada su condición de discípulo y gran continuador del estilo joanesco, se pueden encontrar nimbos de idéntica caligrafía a los realizados en algunas obras de Joanes. Por ejemplo, en la *Sagrada Familia* del retablo de Santa Ana conservado en el Museo de Bellas Artes de Valencia (Hernández, 2010: 66-67), los nimbos presentan una forma ovalada con una doble línea cuyo aspecto metálico lleva a pensar que pueda haber sido realizado con oro (Fig. 3). Lo mismo ocurre en otras pinturas como la tabla de *San Pedro* y *San Juan curando al paralítico* o el *San Esteban* y *San Lorenzo* de la polsera del retablo del Monasterio de San Jerónimo de Cotalba, conservadas todas ellas en el Museo de Bellas Artes de Valencia.



Figura 4. *Éxtasis de San Francisco* de Miguel Joan Porta
Museo de Bellas Artes de Valencia.

Por último, en la tabla del *Éxtasis de San Francisco* realizada por Miguel Joan Porta en 1571, también se aprecia la posible presencia de oro en el nimbo que flota sobre la figura de San Francisco (Fig. 4). Además, el hecho de que Porta perteneciera al círculo de discípulos de Joan de Joanes formados en su taller, justifica en cierta manera las similitudes que guarda el nimbo de San Francisco con los representados en

diversas pinturas joanescas. La única diferencia destacable es que en la obra de Porta el nimbo se ha realizado con una sola línea en lugar de dos, como es común en Joanes



Figura 5. Visión general de las pinturas del Calvario, San Jerónimo penitente y San Antonio de Padua respectivamente.

3.3. Procedimiento de análisis de elementos dorados presentes en tres pinturas de Joanes, Borrás y Porta

Para dar a conocer los materiales, técnicas y procedimientos de ejecución utilizados en la elaboración de detalles dorados en obras de Joanes, Borrás y Porta, se han tomado como ejemplo tres pinturas inéditas realizadas por estos artistas valencianos del Renacimiento (Fig. 5). Concretamente las obras son:

-*Calvario*. Tabla inédita, 58,5 x 43,5 x 2,5 cm. Realizada por Joan de Joanes, se trata de una obra procedente del Real Monasterio de Santa Clara de Gandia.

-*San Jerónimo penitente*. Lienzo adherido a tabla inédito, 72,5 x 53,4 x 1,2 cm. Atribuido a Nicolás Borrás. De colección particular.

-*San Antonio de Padua*. Tabla inédita, 27 x 20 x 2,4 cm. Atribuida a Miguel Joan Porta, procede del Real Monasterio de Santa Clara de Gandia.

La preparación de muestras y el procedimiento de análisis empleado para la caracterización de los

elementos dorados presentes en estas tres pinturas consistió, en primer lugar, en seleccionar aquellas zonas donde posteriormente se extraerían micromuestras con la ayuda de un bisturí. En el caso del *Calvario* de Joanes

la muestra fue extraída del nimbo que porta una de las Santas Mujeres situadas a la derecha de Jesucristo, concretamente la que viste un manto rojo. Para la extracción de la muestra dorada del nimbo del *San Jerónimo penitente* se seleccionó una zona donde ya existían ciertas pérdidas, mientras que en el *San Antonio de Padua*, la muestra se extrajo del pie de la copa dorada que porta el santo.

Tras la extracción y observación de las micromuestras a través de una lupa binocular, se englobaron con resina de poliéster y posteriormente se pulieron de forma mecánica con discos de carburo de silicio utilizando una máquina desbastadora Knuth-Rotor 2 de Struers. De este modo se pudieron tomar fotografías de las muestras en su sección transversal quedando registrados los cortes estratigráficos. Para ello se empleó un microscopio óptico estereoscópico Leica S8 APO (X10-X80) con una cámara Digital FireWire Camera Leica DFC 480 acoplada al mismo y controlada mediante el software Leica Application Suite (LAS).

Tras ser fotografiadas en su sección transversal, las muestras fueron sometidas a un sombreado con carbono con la finalidad de dotarlas de conductividad. Este recubrimiento es necesario cuando se trata de realizar un estudio microanalítico con electrones de rayos X, permitiendo el examen de muestras estratigráficas a alta resolución.

El último paso consiste en la caracterización de los elementos que integran los diferentes estratos en que se dividen las muestras. El análisis elemental se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS, operando con un sistema de microanálisis de rayos X por dispersión de energías Oxford X-Max controlado por el software Inca. Las condiciones fueron 15 kV de voltaje de aceleración y una distancia de trabajo comprendida entre 6 y 7 mm. La cuantificación se efectuó mediante la aplicación del método ZAF de corrección de efectos interelementales con un tiempo de contaje del detector de 100 segundos. La composición química promedio de cada fase mineral se corresponde con el valor medio de tres medidas puntuales sobre granos y agregados individuales para obtener una estimación de su composición estequiométrica.

4. RESULTADOS

La observación y el análisis de muestras doradas mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), han sido determinantes para dar a conocer cómo y con qué materiales se realizaron los detalles dorados presentes en las tres pinturas seleccionadas. A continuación se detallan los resultados obtenidos:

4.1. Calvario

En la tabla del *Calvario* realizada por Joanes, se puede observar que tanto los nimbos como los bordados en dorado que rematan las vestimentas de algunos personajes como la Virgen o San Juan Evangelista, están realizados de la misma manera. El análisis de la muestra extraída del nimbo de una de las Santas Mujeres ejemplifica cómo fueron realizados estos detalles. En la fotografía de la sección transversal de la muestra se observa que está compuesta por tres estratos (Fig. 6): uno dorado dispuesto sobre una película pictórica de tonalidad ocre, aplicada ésta última sobre un grueso estrato de preparación blanca. El primer estrato, con un grosor de 3 μm , se trata de oro puro (Fig. 7) aplicado directamente sobre una película pictórica ocre correspondiente al fondo sobre el que se ha trazado el nimbo. Este estrato presenta un espesor

de entre 7 y 18 μm y está compuesto por pigmentos tierras, blanco de plomo y granos dispersos de azurita. Por último, la preparación, de entre 130 y 230 μm , está formada por granos medianos y grandes de sulfato de calcio.

4.2. San Jerónimo penitente

En esta obra de Nicolás Borrás, el soporte está compuesto por un lienzo de cáñamo adherido a una tabla de madera de pino formada por dos paneles. Sólo presenta una zona dorada, el nimbo de San Jerónimo, cuyo aspecto da lugar a pensar que no fue realizado a punta de pincel.



Figura 6. Microfotografía MO de la sección transversal. XPL X100.

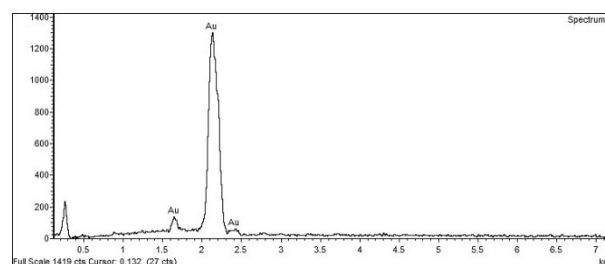


Figura 7. Espectro FESEM-EDX del estrato 1. Presencia de oro.

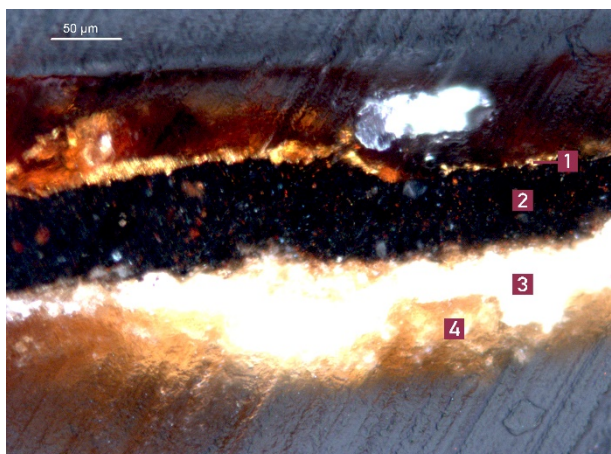


Figura 8. Microfotografía MO de la sección transversal. XPL X200.

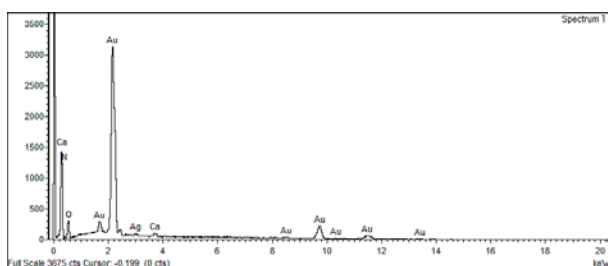


Figura 9. Espectro FESEM-EDX del estrato 1. Presencia de oro/plata.

El análisis de la muestra extraída del mismo ofrece resultados muy concluyentes respecto a los materiales y técnica de dorado empleada. Por un lado, la muestra en su sección transversal (Fig. 8) presenta un primer estrato correspondiente a una lámina metálica de 0,6 μm donde se ha identificado una aleación del 97,5% de oro con un 2,5% de plata (Fig. 9). Esta lámina dorada se ha colocado directamente sobre la película pictórica negra del fondo, la cual presenta un espesor de entre 40 y 78 μm y está formada por una mezcla de varios pigmentos como las tierras, rojo de plomo, pigmento de cobre, carbonato y sulfato de calcio. Tanto el aspecto del oro como la certeza de que está colocado directamente sobre la película pictórica lleva a pensar en una posible técnica de dorado mate a la sisa. Por último, la imagen estratigráfica también revela que la obra está formada por una capa de preparación compuesta por sulfato de calcio de 14 a 114 μm , sobre la que se ha aplicado una imprimación de blanco de plomo cuyo espesor oscila entre 7 y 57 μm .

4.3. San Antonio de Padua

En cuanto a la tabla realizada por Miguel Joan Porta, teniendo en cuenta que la muestra fue extraída de una zona oscura de la copa que sostiene San Antonio, la fotografía de su sección transversal (Fig. 10) muestra una capa marrón encima del oro. Este primer estrato, de 2 a 5 μm , se trata de una fina película pictórica formada por tierras y blanco de plomo que se ha empleado para dibujar las zonas de sombra y los contornos y relieves de la copa. Bajo este estrato se encuentra la lámina metálica de oro (Fig. 11), con un espesor de 0,4 μm dispuesta a su vez sobre una capa de bol de entre 13 y 23 μm , compuesto por una tierra roja. Además, la sección transversal de la muestra revela que el bol se aplicó directamente sobre la película pictórica del fondo, que en este caso está compuesta por blanco de plomo y tiene un espesor de 3 a 19 μm . Finalmente, toda la obra presenta un estrato de preparación de sulfato de calcio de 14-128 μm .

5. CONCLUSIONES

La caracterización de elementos dorados en las obras mencionadas de Joanes, Borrás y Porta supone un avance en los estudios relacionados con el tratamiento del oro en la pintura de estos artistas, ya que hasta ahora son muy escasos o prácticamente inexistentes. Aunque los resultados analíticos obtenidos confirman los materiales, técnicas y procedimientos de dorado empleados en estas pinturas, sería muy imprudente extrapolar estos resultados al resto de obras que constituyen la producción pictórica de dichos artistas. Por ello, si bien estos estudios técnicos y analíticos podrían explicar cómo fueron elaborados algunos nimbos o elementos dorados en otras obras de Joanes, Borrás y Porta, es necesario recurrir a técnicas instrumentales de análisis que permitan la identificación de los materiales constitutivos antes de establecer conclusiones generales.

Los datos obtenidos de los estudios analíticos aplicados a la tabla del *Calvario* confirman la presencia de oro puro en la realización de los nimbos. La apariencia de estos elementos dorados, de trazo muy preciso y grosor fino con zonas semitransparentes a modo de veladura, evidencia que la técnica de dorado empleada es el oro puro molido aplicado directamente a pincel sobre la película pictórica. A falta de los análisis correspondientes, el aglutinante del polvo de oro, también conocido como “oro en concha”, probablemente sea una mezcla de agua-cola o goma arábiga. La técnica del dorado con polvo de oro también es aplicable a los bordados que rematan las vestimentas de los personajes, ya que su aspecto es muy similar al de los nimbos. Además, Cennini ya

recomendaba el uso del oro molido para *recamar vestidos al modo antiguo y hacer algún adorno* [...] (Cennini, 1979: 120).



Figura 10. Microfotografía MO de la sección transversal. X200.

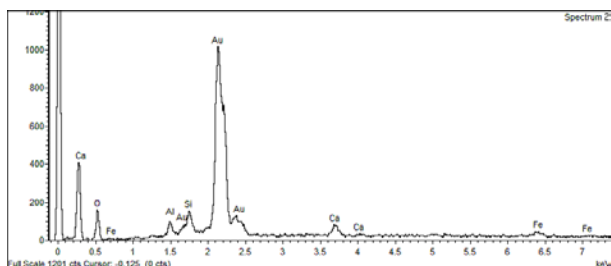


Figura 11. Espectro FESEM-EDX del estrato 1. Presencia de oro.

Esta particular ornamentación de las telas se repite en numerosas obras realizadas tanto por Joan de Joanes como por su padre Vicente Macip. Aunque sería necesario el apoyo analítico y la ejecución de un completo examen organoléptico de estas zonas, probablemente presenten el mismo procedimiento de elaboración mediante la técnica del dorado a pincel. Quizás Joanes heredara de su padre el gusto por el empleo del oro molido, tal y como confirman los estudios analíticos realizados en la tabla de la *Adoración de los Reyes*, donde mezcla el polvo de oro con otros pigmentos para la elaboración de determinados elementos dorados (Romero e Illán, 2013: 122).

El análisis de la muestra extraída del nimbo del *San Jerónimo penitente* ofrece resultados muy concluyentes respecto a los materiales y técnica de dorado empleada. Por el aspecto del oro en esta zona se puede concluir que Borrás, a pesar de ser discípulo y gran seguidor de la pintura joanesca, no recurrió en este caso a la técnica del dorado a pincel. En su lugar optó por un dorado a la

sisa, puesto que, a pesar de la falta de análisis de identificación de los aglutinantes empleados, tanto la apariencia mate del oro como la certeza de haber sido aplicado directamente sobre la película pictórica evidencian que se trata de esta técnica. Llama la atención el empleo de este sistema para una superficie tan pequeña, ya que podría haber sido resuelta de una manera más rápida mediante un dorado a punta de pincel. Aunque algunos tratadistas aconsejan un tipo de sisa formada por pigmentos cocidos con aceite de linaza, teniendo en cuenta que la capa sobre la que se ha aplicado el oro no se trata de este tipo de sisa sino de la película pictórica original, probablemente el mordiente sea una cola orgánica. Quizás se trate de algo parecido a lo que mencionaba Palomino cuando se refería a un tipo de sisa *á el temple de cola fuerte de retazo, y miel, iguales cantidades, cubriendo con dicha sisa lo que se ha de platear, ú dorar* [...] (Palomino, 1795: 335).

Cabe destacar que en la caracterización de los metales que integran la lámina dorada, a pesar de que un alto porcentaje es oro (97,5%), se ha detectado la presencia de plata en su composición. En sus escritos los tratadistas han mostrado su preocupación en cuanto a la fabricación de aleaciones de oro con otros metales, dada la escasez y elevado coste de este preciado metal. Los procedimientos que describen para obtener aleaciones con apariencia de oro tuvieron la finalidad de abaratar los costes que suponía la materia prima. Por ello, es bastante habitual encontrar polvo de oro o panes metálicos donde en su composición se identifique el oro mezclado con metales como la plata, el cobre y en algunas ocasiones el latón.

En numerosas obras de la producción pictórica de Fray Nicolás Borrás son comunes las escenas de personajes con nimbos de doble trazo. Tras el estudio de los resultados analíticos obtenidos en el *San Jerónimo penitente*, es probable que Borrás se incline más por la técnica del dorado a la sisa para la elaboración de estos elementos en sus representaciones. Aún así, lo más aconsejable y prudente sería la observación, extracción y análisis de micromuestras antes de lanzar hipótesis excesivamente genéricas.

En cuanto a la tabla de Miguel Joan Porta, la muestra extraída de la copa que sostiene San Antonio evidencia una técnica de dorado distinta a la empleada en las otras obras. El aspecto brillante del oro y la presencia de una capa de bol confirman que se trata del dorado bruñido tradicional al agua. Este sistema de dorado caracterizado por la aplicación de láminas de oro sobre una superficie lisa y mullida como es el bol, se describe desde la antigüedad en numerosos tratados y manuales. Los antiguos maestros ponían especial interés en la selección de materiales de calidad,

principalmente en la preparación del bol, siendo el más habitual el compuesto por tierra roja, tal y como se ha empleado en la elaboración de la copa dorada que porta San Antonio. Por último, cabe decir que en este caso la superficie dorada es más grande que en las obras del *Calvario* y *San Jerónimo penitente*, aunque no deja de ser pequeña ya que se trata de una tabla de reducido tamaño.

AGRADECIMIENTOS

El presente artículo es fruto del esfuerzo y trabajo de un equipo interdisciplinar cuyos miembros, conscientes de la importancia de la pintura valenciana y de la escasa información científico-técnica existente, contribuyen al desarrollo de los distintos estudios y análisis que conforman esta investigación. Lo mismo cabe decir del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia, que sin su generosidad este trabajo habría quedado incompleto. Cabe decir que el estudio analítico llevado a cabo en esta investigación ha formado parte del proyecto MINECO CTQ2014-53736-C3-1-P cofinanciado con fondos FEDER.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Benito, F., (1994) "Miguel Joan Porta. Nuevas obras" en *Ars Longa: cuadernos de arte*. Nº 5, pp. 133-138.

Benito, F., (2000) *Joan de Joanes: una nueva visión del artista y su obra*. València, Consorci de Museus de la Comunitat Valenciana.

Cennini, C., (1979) *Tratado de la pintura (El Libro del Arte)*. Barcelona, Sucesor de E. Meseguer.

Ferragud, X., (2015) *Estudi de les tècniques del daurat i la policromía sobre l'or a l'escola valenciana del segle XV al segle XX. Anàlisi dels materials, tècniques i procediments*. Tesis doctoral. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia

García, J., (2006) *Principios para estudiar el nobilísimo y real arte de la pintura*. T. 1, Valencia, UPV, Tératos.

González-Alonso, E., (1997) *Tratado del dorado, plateado y su policromía. Tecnología, conservación y restauración*. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia

González, M. J., (1992) *Estudio de las preparaciones de pintura sobre soportes de tela y tabla. Caracterización de sus principales componentes, comportamiento y factores de deterioro*. Tesis doctoral. Sevilla, Universidad de Sevilla.

Hernández, L., (2010) *Nicolás Borrás (1530-1610). Un pintor valenciano del Renacimiento*. València, Generalitat Valenciana.

López, E., (2007) *Estudio de los materiales y procedimientos del dorado a través de las fuentes literarias antiguas: aplicación en las decoraciones de pinturas castellanas sobre tabla*. Tesis doctoral. Madrid, Universidad Complutense de Madrid.

Pacheco, F., (1981) *Arte de la pintura*. Barcelona, Las Ediciones de Arte.

Palomino, A., (1795) *El Museo Pictórico y Escala Óptica*. Madrid, Imprenta de Sancha.

Poleró y Toledo, V., (1886) *Tratado de la pintura en general*. Madrid, E. Cuesta, á cargo de J. Giráldez.

Romero, R. y A. Illán, (2013) "Tradición y evolución técnica en la pintura renacentista valenciana. De

Francisco de Osona a Joan de Joanes: Nuevos datos a partir de recientes procesos analíticos". *Actas del X Congreso Ibérico de Arqueometría*. 16-18 de octubre de 2013, Museo de Bellas Artes de Castellón, pp. 111-126.

Theophilus, (1979) *On divers arts. The foremost medieval treatise on painting, glassmaking and metalwork*. New York, Dover Publications Inc.

Vasari, G., (1960) *Vasari on technique*. New York, Dover Publications Inc.

VVAA. (1999) *Recuperando nuestro patrimonio*. València, Consorci de Museus de la Comunitat Valenciana [etc.].

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Costa, V., 2009. *Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*. Ed. Springer Berlin, Heidelberg.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. & Peiró-Ronda, M.A., 2011. "One-Touch" Voltammetry of Microparticles for the Identification of Corrosion Products in Archaeological Lead en *Electroanalysis*, 23(6), pp.1391–1400.

Keturakis, C.J. et al., 2016. Analysis of corrosion layers in ancient Roman silver coins with high resolution surface spectroscopic techniques en *Applied Surface Science*, 376, pp.241–251.

Rizzo, F. et al., 2011. Non-destructive determination of the silver content in Roman coins (nummi), dated to 308-311 A.D., by the combined use of PIXE-alpha,

XRF and DPAA techniques en *Microchemical Journal*, 97(2), pp.286–290.

Romano, F.P. et al., 2012. In situ investigation of the surface silvering of late Roman coins by combined use of high energy broad-beam and low energy micro-beam X-ray fluorescence techniques en *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 73, pp.13–19.

Scholz, F. et al., 2015. *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Cham: Springer International Publishing.

Scholz, F., Nitschke, L. & Henrion, G., 1989. A new procedure for fast electrochemical analysis of solid materials en *Naturwissenschaften*, 76(2), pp.71–72.

Scott, D.A., 1992. *Metallography and microstructure of ancient and historic metals* P.G.M. Los Angeles. The Getty Conservation Institute, ed.

DISCRIMINATION OF MONETARY EMISSIONS USING RAMAN SPECTROSCOPY

Noemí Montoya¹, Antonio Doménech-Carbó¹, María Teresa Doménech-Carbó², Elena Montagna^b and Yu Lee³

¹*Departament de Química Analítica, Universitat de València, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (València) Spain*

²*Institut de Restauració del Patrimoni, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera 14, 46022, València, Spain*

³*Department of Cultural Heritage Conservation, National Yunlin University of Science and Technology, 123 University Road, 64002 Yunlin, Taiwan*

Corresponding author: Noemí Montoya. Email: noemi.montoya@uv.es

Abstract

The use of Raman spectroscopy to differentiate between a series of monetary emissions is described. The method is applied to a set of ten-cash coins emitted during the transition from the Chinese empire to the Republican regime. This study is based on the registration of Raman spectra of tenorite and cuprite corrosion products accounting for the variation in depth composition and crystallinity of the corrosion patina.

KEY WORDS: Archaeometry; concurrency; Raman spectroscopy

1. INTRODUCTION

In Archaeometry, conservation and restoration of cultural heritage, it is crucial to determine relevant information of objects, such as their components, production techniques and their provenances (Attanasio et al, 2001). Thus, there are many techniques used to characterize archaeological objects and to discriminate them between different production techniques and centers. In the case of metallic products, to obtain analytical information techniques such as Scanning Electron Microscopy/ Energy dispersive X-ray (SEM/EDX), X-ray fluorescence (XRF), Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR) and diffraction techniques as well as isotope analysis have been used. Some of these techniques require a hard treatment of the metal objects using destructive sampling, thus restricting their applicability. Robbiola et al, 2006; Bernard and Joiret, 2009).

In this context, Raman spectroscopy is being increasingly used in the study of artistic and archaeological objects due to its sensitivity and non-invasive character. Raman spectroscopy is widely utilized for identifying corrosion products of metals and characterizing patinas produced in copper-base alloys (Madariaga and Bersani, 2004).

In this work, we study the ability of Raman spectroscopy to differentiate between different

monetary emissions, even when these currencies are very similar to each other with respect to their corrosion products. The method is based on the hypothesis that minimal differences in composition and metallographic properties, due to different thermomechanical treatments of the pieces, will be reflected in changes in the composition and structure of the corrosion patina which can be detected in Raman spectra. These arguments coincide with previous studies using solid-state electrochemical techniques Doménech et al, 2017a, Doménech-Carbó et al, 2012; Doménech-Carbó et al, 2017b, Di Turo et al, 2017), where Raman spectroscopy was used as a complementary technique to identify corrosion products, particularly copper oxides, thanks to its sensitivity.

2. OBJECTIVES

To apply Raman spectroscopy to a series of ten-cash copper coins corresponding to the first currency, produced in different mints, by the last Chinese emperor and the Republic of China. To identify the corrosion products, in particular copper oxides, in two different ways, one superficially on the coin, and another varying the depth in the corrosion patina of the coin.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Samples

A total of 22 ten-cash Chinese coins from different mints were studied. In all cases, the coins presented a uniform light brownish patina, often with minor localized deposits of green corrosion products. The numismatic characteristics of the different currencies are shown in Table 1.

3.2. Instrumentation

Raman spectra of different coins were obtained by means of XPlora Horiba MTB model and a 532 nm laser as excitation with maximum power of 90 mW. The samples were measured in backscattering geometry at room temperature. A 100 confocal microscope objective was used to focus the excitation laser on the sample and collect the scattered light to the spectrometer. More than 6 different areas were analyzed per sample, to obtain representative results. Exposure time, number of acquisitions and laser power varied among 5–20 s, 10–50 and 30–80 mW, respectively. Data acquisition was carried out with the LabSpec 6 Spectroscopy Suite from Horiba MTB.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Raman spectra

Figure 1 shows, as an example, one of the coins studied within the series of 22 copper coins from different mints.



Figure 1. Photographic image of the obverse (left) and reverse (right) coin Honan #01.

These coins are included in the Regular Provincial series minted in 9 different provinces as well as the Ho Poo and Tu ChihPoo (度支部) (before and after 1906, respectively) and the Tai Ching Ti Kuo unified emissions whose characteristics are summarized in Table 1.

Raman spectra were made for all currencies, yielding in general the features of corrosion products of copper (cuprite CuO and tenorite Cu₂O) as shown in Figure 2,

taken as representative. Such products appear frequently as separated crystalline phases in the corrosion layers of the coins. Here, is represented a) the pattern of the cuprite crystalline phase and b) tenorite crystalline phase of Honan coin. In general, the spectra of Chinese currencies, although obscured by background fluorescence, presented well-defined, two main cuprite bands at 90 and 215 cm⁻¹, accompanied by shoulders at 145 and 186 cm⁻¹. Weak, broad peaks appear at 420, 525 and 620 cm⁻¹ (Fig. 2a), in agreement with literature data Frost, 2003; Lewis and Edwards, 2001). These last peaks can be assigned to the cuprite amorphous or finely divided (Niura, 2000) and characterize defective cuprite forming native passive layer on copper/bronze objects (Serghini-Idrissi et al, 2005). In tenorite (Fig. 2b) the principal band appeared at 297 cm⁻¹, accompanied by other signals at 344 and 619 cm⁻¹, which are also in agreement with the literature Basso et al, 2014; Keturakis et al, 2016).

Table 1. Summary of coins in this study.

Reference	Date
Regular provincial Series	
Chekiang #01 to #04	1901
Fukien #01	Kuang Hsü period
Peiyang #01	Kuang Hsü period
Tai Ching Ti Kuo Series	
Tai Ching Ti Kuo #12	1906
Tai Ching Ti Kuo #13	1906
Republic of China Series	
General use sub-series	
Anhui #01 and #02	1918, 1921
Kiangnan #01	After 1911
Hunan #01 to #03	After 1911
Shansi #01	After 1919
Commemorative sub-series	
Kiangnan #02 and #03	1911
Regular provincial sub-series	
Honan #01 and #02	After 1911

The intensity peaks for signals at 90, 145 and 215 cm⁻¹ of the cuprite crystalline phase of the Honan coin are depicted in Figure 3 in three replicate spectra, taken as representative of all series, in order to test possible systematic differences between studied currencies by the relationship between the intensities of the most characteristic bands of the cuprite phase. The spectra include bands which can be attributed, following literature (Niura, 2000; Serghini-Idrissi et al, 2005), to cuprite forms with different levels of crystallinity, a feature which will be exploited for discriminating monetary emissions. Accordingly, the bands at 90 and 215 cm⁻¹ would be characteristic of principal bands of cuprite, accompanied by shoulder at 145 cm⁻¹. Data corresponding to Regular Provincial (late imperial currency), Republican (General use) and Honan (provincial sub-series of the republican period) series are depicted in Figure 4 where the intensities of peaks at 90 and 215 cm⁻¹ (I_{90} , I_{215}) are plotted.

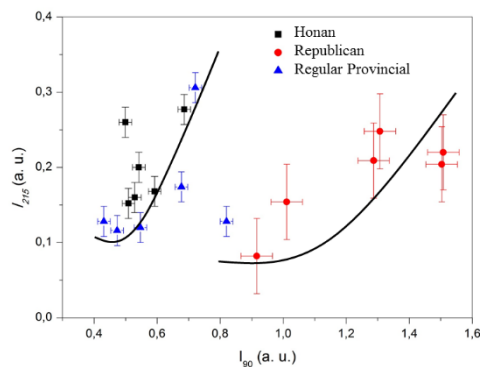


Figure 4. Variation of the intensity of peak at 215 cm^{-1} on the intensity of peak at 90 cm^{-1} recorded in Raman spectra of coins of Regular Provincial (Chekiang, Fukien, Peiyang), Republican and Honan series. Experimental data points of fit of the same to potential laws (continuous lines).

4.2. In depth analysis of Raman data

Figure 5 shows the differences in intensity of Raman bands when the depth in the coin Hu Nan #01 is varied. One can see that the relative intensity of bands characterizing ‘ordinary’ cuprite (C), defective cuprite (Cdf) and tenorite (T) varies with depth. In Figure 6 are shown these variations, in which is represented the I_{625}/I_{215} and I_{295}/I_{215} peak intensity ratios measured following the criteria in Figure 3 for coin Hu Nan #01 taking an arbitrary, surface-like, zero level. In agreement with previous considerations, the ratio between the signal for defective cuprite, associated to the primary corrosion patina, and ‘ordinary’ cuprite, I_{625}/I_{215} , decreases in the external region, whereas the tenorite/cuprite ratio, given by the I_{295}/I_{215} ratio, increases from the primary patina to the external region, further decreasing in the more external layers. This last feature can be attributed to failure in focalization or to the existence of a compromise between the rates of oxygen permeation and cuprite to tenorite oxidation in the corrosion layers.

These results can be interpreted on considering that, as described by different authors [Robbiola et al, 2006; Robbiola et al, 1998] under ‘ordinary’ atmospheric corrosion, copper-based objects form a primary patina of cuprite subsequently growing and forming a more permeable secondary patina whose composition will be dependent on the type of environmental attack so that copper corrosion patinas should be viewed as stratified systems where composition gradients exist. Accordingly, that the absolute intensity of the Raman bands increases as the effective excitation increases and that, at the same time, the depth of the Raman-responsive region in the coin’s patina increases. Then, the variations in the relative intensity of the bands will

reflect the in depth variation of the composition and crystallinity of the cuprite patina (Montoya et al, 2017).

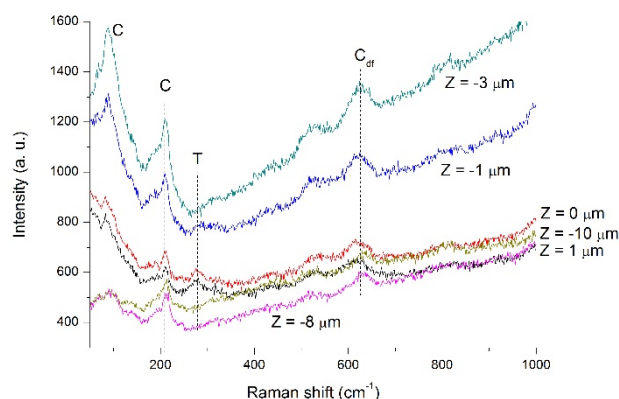


Figure 5. Raman spectra of coin Hu Nan #01 at different depths. The bands characterizing ‘ordinary’ cuprite (C), defective cuprite (Cdf) and tenorite (T) are marked by arrows.

4.3. Archaeometric implications

In order to grouping the different currencies, graphs such as in Figure 4 can be used. The obtained Raman grouping can be summarized as:

- Republican coins from the different mints formed a homogeneous group characterized by the largest I_{90}/I_{215} ratios.
- Coins from Honan and Tai Ching Ti Kuo series formed a second group having minor I_{90}/I_{215} ratios.
- Coins from Hu Poo and the regular provincial coins from Chekiang and Fukien formed a third Raman group characterized by low I_{90}/I_{215} ratios.

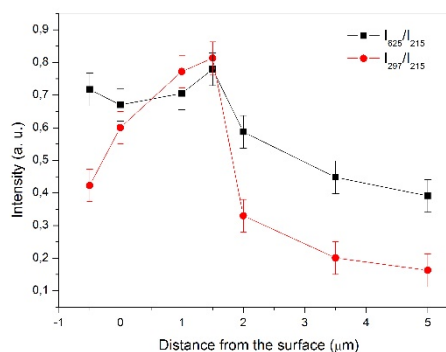


Figure 6. Variation with the depth from the coin surface of the I_{625}/I_{215} and I_{295}/I_{215} peak intensity ratios measured following the criteria in Figure 3 for Raman spectra of coin Hu Nan #01 at different depths from an arbitrary, surface-like, zero level.

The above data indicate that the monetary unification was not made effective until the creation of the Republic of China, confirming that the set of coins of imperial time are different, suggesting that the production of unified currency, ideally initiated with the Hu Poo and Tai Ching Ti Kuo series, was not totally performed, confirming electrochemical data Doménech et al, (2017a). Raman data indicate that there were differences in the coin production between the regular provincial series, the unified imperial concurrency and the Republican production.

5. CONCLUSIONS

Application of Raman spectroscopy to a series of ten cash coins of the provincial series, unified imperial emissions and Republic of China series permits to detect features characterizing the presence of tenorite and different cuprite forms in the corrosion patina. The depth variation of the relative intensity of bands for the different cuprite forms was consistent with the expected variation in crystallinity from the primary and secondary patina of the coins. The differences in the variation of the above intensities can be considered as representative of the light differences in the production mode associated to different mints and permit the grouping of the studied coins in three different Raman types. As a result, one can conclude that provincial, local production types of currency were maintained, contrary to the presumed monetary unification carried out in this period, during the late empire, and that the unified production of concurrency was effective only in the Republic of China emissions. All these results indicate the possibility of using Raman spectroscopy as a complementary tool for discriminating monetary emissions of application in numismatic and archaeological studies.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the MINECO Projects CTQ2014-53736-C3-1-P and CTQ2014-53736-C3-2-P which are also supported with ERDF funds.

REFERENCES

- Attanasio, D., Bultrini, G., Ingo G.M., (2001). "The Possibility of Provenancing A Series of Bronze Punic Coins Found At Tharros (Western Sardinia) Using the Literature Lead Isotope Database" en *Archaeometry*, 43, pp. 529-547.
- Basso, E., Invernizzi, C., Malagodi, M., La Russa, M. F., Bersani, D., Lottici, P.P. (2014). "Characterization of colorants and opacifiers in roman glass mosaic tesserae through spectroscopic and spectrometric techniques" en *Journal of Raman Spectroscopy* 45, pp. 238-245.
- Bernard, M.C., Joiret, S. (2009). "Electrochemistry down to the molecular level interfacial science for life and technology" en *Electrochimica Acta*, 54, pp. 4945.
- Di Turo, F., Montoya, N., Piquero-Cilla, J., De Vito, C., Coletti, F., Favero, G., Doménech-Carbó, A., (2017). "Archaeometric Analysis of Roman Bronze Coins From the Magna Mater Temple Using Solid-State Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy" en *Analytica Chimica Acta*, 955, pp. 36-47.
- Doménech-Carbó^a, A., Doménech-Carbó, M.T., Montagna, E., Álvarez-Romero, C., Lee, Y. (2017). "Electrochemical discrimination of mints: The last Chinese emperors Kuang Hsü and Hsüan T'ung monetary unification" en *Talanta*, 169, pp. 50-56.
- Doménech-Carbó^b, A., Del Hoyo-Menéndez, J., Doménech-Carbó, M.T., Piquero-Cilla, J. (2017). "Electrochemical analysis of the first Polish coins using voltammetry of immobilized particles" en *Microchemical Journal*, 130, pp. 47-55.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Pasíes, T., Bouzas, M.C. (2012). "Modeling Corrosion of Archaeological Silver-Copper Coins Using the Voltammetry of Immobilized Particles" en *Electroanalysis*, 24, pp. 1945-1955.
- Frost R.L. (2003). "Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion" en *Spectrochimica Acta A*, 59, pp. 1195-1204.
- Keturakis, C.J., Notis, B., Blenheim, A., Miller, A.C., Pafchek, R., Notis, M.R., Wachs, I.E. (2016). "Analysis of corrosion layers in ancient Roman silver coins with high resolution surface spectroscopic techniques" en *Applied Surface Science*, 376, pp. 241-251.
- Lewis, I.R., Edwards H. (2001). *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, New York, Marcel Dekker.
- Madariaga, J.M., Bersani, D. (2012). "Raman spectroscopy in art and archaeology, Special issue." en *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, pp. 1523-1844.
- Montoya N., Montagna E., Lee Y., Doménech-Carbó M.T., Doménech-Carbó A. (2017). "Discrimination of monetary emissions using Raman spectroscopy: from the late Chinese emperors to the Republic", 48, pp. 1337-1345.
- Niura, G. (2000). "Surface-enhanced Raman spectroscopic observation of two kinds of adsorbed OH-

ions at copper electrode” en *Electrochimica Acta*, 45, pp. 3507-3519.

Serghini-Idrissi, M., Bernard, M.C., Harriz, F.Z., Joiret, S., Rahmouni, K., Srhiri, A., Takenouti, J., Vivier, V., Ziani M. (2005). “Electrochemical and spectroscopic characterizations of patinas formed on an archaeological bronze coin” en *Electrochimica Acta*, 50, pp. 4699-4709.

Robbiola, L., Blengino, J.M., Fiaud, C. (1998). “Morphology and mechanisms of formation of natural patinas of archaeological Cu-Sn alloys” en *Corrosion Science* 40, pp. 2083-2111.

Robbiola, L., Portier, R. (2006). “A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system” en *Journal of Cultural Heritage* 7, pp. 1-12.

Part III

Conservation treatments

LOS OBJETOS DE COBRE Y BRONCE ARQUEOLÓGICOS INTENSAMENTE CLORURADOS: POSIBILIDADES TÉCNICAS DE INTERVENCIÓN Y PERSPECTIVAS DE CONSERVACIÓN FUTURA

Joaquín Barrio Martín^{1,2}, Ana Isabel Pardo Naranjo², Inmaculada Donate Carretero¹, María Cruz Medina Sánchez¹

¹ SECYR- Universidad Autónoma de Madrid

²Laboratorio Docente de Prehistoria y Arqueología, Universidad Autónoma de Madrid

Autor de contacto: Joaquín Barrio Martín. Email: joaquin.barrio@uam.es

Resumen

Este trabajo quiere ser una síntesis de las intervenciones de restauración y conservación realizadas en nuestros laboratorios de la UAM durante casi 20 años en numerosas piezas arqueológicas de bronce o aleaciones de base Cu afectadas por un intenso deterioro debido a diversos tipos de cloruros. Sin duda, se trata de uno de los problemas de mayor complejidad que tiene el Patrimonio Arqueológico Metálico. Y así ha sido reconocido por los profesionales más cualificados que se han enfrentado a él desde que se crearon los primeros laboratorios de restauración en Museos e Instituciones. Hoy se le sigue atribuyendo la misma cualificación.

Estas páginas no sólo quieren ofrecer un recorrido histórico de nuestra actividad restauradora en estos bienes arqueológicos, sino también una evaluación de las decisiones tomadas y de los procedimientos seguidos en los casos a que nos vamos a referir. Es indudable que el desarrollo de estos trabajos se hizo en cada objeto o conjunto de objetos contando con las experiencias y capacidades del grupo de personas responsables de ese proyecto en un momento dado. Y por qué no decirlo, también del equipamiento técnico a nuestra disposición para la ejecución de estas restauraciones; desde la creación del SECYR hace 10 años hemos podido contar con la mejor tecnología. No obstante, es necesario señalar que el equipo ha tenido en cuenta los progresos y resultados de otros restauradores e investigadores que han logrado en su trabajo con estos bronceos afectados por cloruros y siempre que hayan quedado plasmados en informes, capítulos de libros o artículos en revista. Estas experiencias nos han aportado un conocimiento sustancial a la hora de enfrentarnos a este difícil problema.

PALABRAS CLAVE: Arqueología, restauración, metales, aleaciones de cobre, cloruros.

Abstract

This work aims to be a synthesis of the conservation interventions carried out during almost 20 years in our laboratories at the Universidad Autónoma de Madrid, in numerous bronze or copper based alloys, affected by an intense deterioration due to different types of chlorides. Undoubtedly, salts are one of the problems of greater complexity in Archaeological Metallic Heritage, as they have been recognized by the most qualified professionals who have faced them since the first restoration laboratories were created in Museums and Institutions. Today chlorides are still attributed the same qualification.

In these pages we want to offer a historical view of the restoration activity on archaeological objects as well as an evaluation of the decisions made and the procedures followed in the referred cases. The development of these works was done in each object or set of objects depending on the experiences and capabilities of the group of people responsible for each treatment. And why not say so, also of the technical equipment at our disposal for the execution of these restorations; since the creation of the SECYR 10 years ago we have been able to count on the best technology. However, it is necessary to say that the team has always taken into account the progress and results of other restorers and researchers with these bronzes affected by chlorides. These experiences have given us substantial knowledge in dealing with this difficult problem.

KEYWORDS: Archaeology, conservation, metals, copper alloys, chlorides.

1. INTRODUCCIÓN: EL PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Para hacerse una idea aproximada de la complejidad de este problema es preciso apuntar el resultado que la cloruración puede generar sobre los objetos muy afectados por ella. Esto es, en qué situación nos llegan para ser restaurados estos objetos arqueológicos en cobre y aleaciones.

Fruto de un conjunto de problemas físicos y químicos entrelazados, interconectados y con interacciones entre ambos, los objetos se nos presentan intensamente alterados en una estructura que ha perdido gran parte de la resistencia, tenacidad, ... y cualquiera otra característica propia de un objeto de naturaleza metálica. Por esta razón su fragilidad es muy alta, lo que supone que en su mayor parte se encuentren ya muy fracturados en el momento de su rescate en el propio yacimiento arqueológico del que provienen. Si a esta fragilidad añadimos la capacidad de estas especies de cloruros de disolverse en el medio geológico con HR muy elevada llegando a transformar al completo todo el espesor del objeto, nos podemos encontrar con piezas arqueológicas que durante su enterramiento han perdido parte o partes de su estructura; irrecuperables como es lógico. En alguno de los casos presentados (p.e braserillo y urna de la necrópolis de Pajares) éste es un hecho tan manifiesto que no precisa explicación alguna para ser comprendida la gravedad de este fenómeno.

A los problemas físicos enumerados hay que añadir los de naturaleza química, derivados de este tipo de corrosión tan agresiva generada por los cloruros, unos aniones que mientras las condiciones de humedad sean propicias van a seguir reaccionando con los cationes de Cu^{+} y volverán a formar nuevos $CuCl$ en las áreas donde se han formado los cráteres de corrosión. En definitiva, el proceso se evidencia y reconoce en productos heterogéneos y muy porosos (nantokita, atacamita y paratacamita) que pueden tener una afectación puntual o generalizada, llegando en el extremo de este ciclo continuo a la completa mineralización del objeto (Robbiola 1992). Aún a pesar de ello, éste puede mantener su forma originaria, lógicamente con las consiguientes alteraciones en superficie, pues estas nuevas especies formadas a expensas del núcleo metálico no tienen el mismo volumen. En el variado repertorio de objetos intervenidos estos años en el Laboratorio UAM hemos podido observar el

desarrollo de la cloruración en todas sus fases, desde la más inicial hasta la muy avanzada.

En función de todos estos problemas físicos y químicos, enumerados aquí de manera somera, sin querer entrar intencionadamente en su formulación analítica, se determina el estado de conservación en cada objeto de aleación de Cu, esto es, la consistencia y la fragilidad de la pieza. Ello lleva aparejado en muchas piezas no sólo la pérdida total o parcial de la pátina, sino que la misma forma puede estar sólo sustentada por los propios cloruros de cobre; algo que pone en entredicho, al mínimo cambio en su estabilidad, la existencia material del objeto arqueológico, y en consecuencia su valor patrimonial.

La forma de presentarse estos cloruros en los objetos de cobre y aleaciones afectados suele ser muy variada:

- Eflorescencias a través de la pátina, que se ubican en la superficie.
- Criptoflorescencias en capas internas sobre el núcleo.
- Picaduras en forma de cráteres en el núcleo con un desarrollo que puede llegar a ser una perforación completa (efecto "colador").
- Pérdidas por disolución de grandes áreas del objeto.
- Grietas y microfisuras.
- Aumento de volumen y porosidad en áreas concretas.

Dentro de los planteamientos previos antes de la intervención conviene tener en cuenta ciertos aspectos o singularidades, que serán determinantes en el estado de conservación de las piezas y en consecuencia para abordar el trabajo con alguna garantía.

- a).-Naturaleza de aleación y su importancia en el deterioro de origen.
- b).-Tecnología de manufactura: laminar estirada, varilla o en bloque fundido
- c).-Estado de conservación estructural y grado de activación de los cloruros
- d).-Presencia de patinas originales, capas doradas o plateadas, decoraciones superficiales, etc., cuyo mantenimiento debe hacerse posible.

Este problema de los metales arqueológicos, denominado desde antiguo "la enfermedad del cobre", históricamente ha sido reconocido en su gravedad. En consecuencia, se buscaron soluciones desde la "restauración científica", iniciada en los primeros laboratorios creados en los Museos europeos que custodiaban

importantes colecciones arqueológicas. Pioneros como G. Rosemberg (1917), R.M. Organ (1968) o H. J. Plenderleith (1967), fueron muy conscientes de la extrema seriedad del problema y de las dificultades para encontrar soluciones de curación completa. Valga para ilustrarlo estas frases de este último autor referido, director del Laboratorio de Investigación Científica del Museo Británico en algunos años de la primera mitad del siglo XX: “...El principiante tiende a buscar un método sencillo de tratamiento, y le tentará averiguar si no es posible simplificar la operación.... Este procedimiento tiene pocas posibilidades de éxito. ...La presencia de una bella pátina limita los métodos disponibles para el tratamiento de los broncees corroídos” (Plenderleith 1967:267, 282).

Aunque siguen siendo válidos los métodos de base química o electroquímica que muchos de estos autores refieren y que se aplicaron con escaso control, hoy es necesario incorporar nuevos tratamientos que colaboren con los más tradicionales en la mejor solución del problema. Pero teniendo siempre presente que es preciso abordar la restauración de cada objeto como un caso singular, que exige tratamientos personalizados (Mourey, 1987). Todas las soluciones y procedimientos de restauración son necesarias ante un problema tan grave como son los cloruros y que puede implicar la desaparición física del objeto: tratamientos mecánicos, químicos, ultrasonidos, electroquímicos con control potencioestático, Láser de ablación y Plasma Frío de Hidrógeno. Seguramente en la acertada complementariedad de todos ellos está la mejor garantía para estos objetos metálicos afectados por una intensa cloruración.

2. LA RESTAURACIÓN DE LOS OBJETOS: UNA SELECCIÓN DE CASOS EN 20 AÑOS DE EXPERIENCIA.

2.1 Caso I.- Bronces de la Necrópolis Protohistórica de Pajares. Villanueva de la Vera (Cáceres). Resultados.

El proyecto fue ejecutado entre el año 1995 y 1997 (Barrio y Asensio-Wandosell 2000:165-189). Consistió en la restauración de un amplio conjunto funerario compuesto por urnas (4), braserillos (2), escudilla (1), pulseras (3), brazaletes (1), fíbulas (2) asador (1) y lanza (1). Salvo esta última en hierro, todos los objetos eran de bronce.

Presentaban un estado de conservación muy deficiente y características de deterioro propias de los objetos intensamente afectados por cloruros. Al tratarse de producciones en bronce laminado, muchas de las piezas, en especial las urnas y braserillos habían perdido grandes áreas y presentaban una amplia afectación en picadura, hasta llegar a generar un estado que coloquialmente denominamos de “colador”. El hecho de la pérdida de materia física de estas finas láminas, diluyéndose y desapareciendo en la tierra, como resultado final del proceso de transformación mineral es sin duda el de mayor gravedad ya que no admite ninguna posibilidad de actuación restauradora reversible. También el avance del proceso de cloruración en ciertos casos, como la Urna IV, llevó a una multifragmentación; en su entrada en el Laboratorio se contabilizaron casi 100 fragmentos de esta pieza (Figura 1).



Figura 1. Estado de conservación original de la urna IV, en múltiples fragmentos.

Un dato de gran interés para nosotros fue comprobar que algunas de las urnas habían sido ya reparadas de antiguo, en el momento de su manufactura, por el bronceista que las habían confeccionado. Mediante rechapados y remaches se taparon las numerosas fisuras y microfisuras que había generado el estiramiento de un metal demasiado rico en Sn (Figura 2). El estudio arqueométrico de las piezas evidenció que las proporciones de este metal estaban muy por encima del 10% (la media se sitúa en el 18,2%), lo que genera en el bronce una estructura dura y frágil (Rovira y Montero 2000: 191-194). Este hecho supuso un enorme riesgo a la fractura a la hora de laminar por estiramiento las placas necesarias para modelar cada parte de la urna o el braserillo al completo.



Figura 2. Detalle de una de las reparaciones de época mediante una chapa unida con remaches.

Ello demuestra una vez más que el tipo de aleación tiene suma importancia en el deterioro de origen de muchos bronce antiguos, y en consecuencia, algo que debe ser considerado. Por ello la combinación de los datos analíticos de las aleaciones de las piezas y las técnicas de conservación-restauración es la mejor manera de abordar con acierto su recuperación.

Las características del proceso de restauración fueron una respuesta a la problemática definida. La intervención de todo este conjunto de Pajares se planteó con diversas soluciones y técnicas de restauración, pues la complejidad de las alteraciones así lo requería. Se efectuó una limpieza mecánica de las tierras y productos de corrosión deformantes, entre ellos los abultamientos compuestos de especies de cloruros de cobre, bajo los cuales estaba la picadura en forma de pequeño cráter tal como se observa en la imagen que acompaña (Figura 3); en muchos casos fue preciso una consolidación previa de refuerzo con engasados para evitar más fracturas en el bronce laminado transformado en un metal frágil. Bajo esta capa superficial se podía observar una pátina bastante homogénea de carbonatos de cobre, alternando con ciertas áreas de óxidos de cobre (cuprita y tenorita).

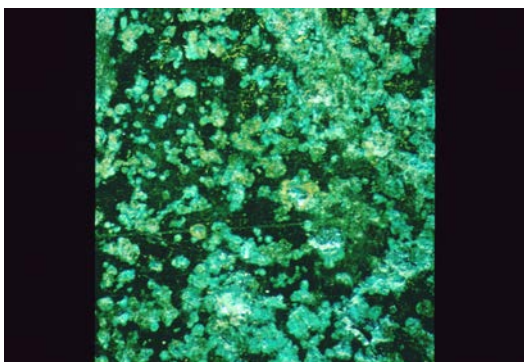


Figura 3. Área donde se observa el sistema de picadura producida por los cloruros.

No obstante, numerosas piezas mantenían muchas áreas transformadas completamente en cloruros de cobre; eliminarlas era perder la misma pieza. Nuestro criterio de restauración fue siempre mantener estas áreas, donde la pátina también podía ser estéticamente muy aceptable.

Ya de entrada resultaba imperioso, para garantizar buena parte de la materia de las piezas, llevar a cabo la estabilización de focos de cloruros. Por esta razón, la limpieza concluyó con un tratamiento químico de reducción obturando con óxido de plata disuelto en alcohol aquellos focos que nos parecía que estaban más activos o bien que en el futuro en condiciones ambientales de cambios de HR podrían reactivarse. Mediante esta técnica de fácil aplicación y muy utilizada en los años 70 y 80 del siglo XX, conocida como “método Organ”, se generaba en el fondo de los cráteres o en los bordes de las áreas cloruradas un compuesto de cloruro de plata, mucho más estable a estos cambios medioambientales. La protección superficial se realizó con una doble capa de Paraloid B-72® y cera microcristalina en disolvente orgánico.

En cuanto a la tarea de reintegración, las pequeñas áreas perdidas por la intensa mineralización generada por los cloruros sólo se reintegraron mediante resina epoxídica con carga de color, si era imprescindible garantizar la solidez del entorno; y una buena parte de los puntos no se rellenaron. Por tanto, se acometía una reintegración mínima perfectamente reversible e identificable, en línea con los criterios más actuales de la restauración científica. Sin embargo, la multifragmentación causada por los cloruros de ciertas piezas (Urna IV y Braserillo II) nos obligó a la adopción de técnicas de reintegración con subestructuras. Y esto es debido a que los objetos intensamente clorurados, si tienen que cumplir una función estructural, pierden tanta resistencia que necesitan soportes para su sustentación donde poder montar los fragmentos. Después de experimentar con una lámina de metacrilato GS de 2 mm (PLEXI®), que descartamos porque su transparencia causaba un impacto poco atractivo, se eligió una subestructura en lámina de resina de poliéster de 1,5 mm con carga de color; a ella se pudieron fijar de manera correcta los diversos fragmentos en su posición original (Figura 4). La solución hasta la fecha ha sido muy exitosa, no sólo al permitir en exposición una lectura completa de piezas tan desmembradas, sino también por garantizar su

seguridad en el manejo y transporte de piezas tan frágiles.



Figura 4. Estado final del braserillo II con los fragmentos originales dispuestos en la subestructura de resina.

2.2. Caso II.- Jarro de latón islámico de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja, Ciudad Real). Resultados.

La pieza referida llega hasta el Laboratorio (el proyecto se ejecutó entre 2005 y 2007) sin retirar parte de su contenido y sin previo tratamiento desde la excavación (Figura 5), circunstancia que aprovechamos para hacer un estudio radiográfico de su posible contenido antes de proceder a la remoción de la tierra que contiene en su interior. En la radiografía se reconocieron, además de la intensa mineralización de partes del jarro, restos de cáscara de huevo y huesos de ave, lo que nos hizo pensar en la función alimentaria del jarro entre la vajilla metálica de una casa islámica medieval.



Figura 5. Estado inicial del jarro medieval de Calatrava La Vieja.

Se trata de una pieza metálica de latón; incidimos en su composición de cobre y zinc, puesto que otras piezas de esta aleación procedentes del mismo sitio arqueológico suelen

tener un comportamiento bastante mejor frente a la corrosión generada en el lugar de enterramiento que otras de cobre, cobre dorado y bronce también restauradas (más de dos centenares hasta la actualidad) en este Laboratorio UAM procedentes de Qalat Rabah. Su estado de conservación se caracterizaba por una corrosión muy avanzada, protagonizada por la presencia de cloruros de cobre en casi la totalidad de la pieza. Está bien demostrado que el cloruro cuproso y el cloruro cúprico, combinados con el oxígeno y el agua del medio producen ácido clorhídrico ocasionando unos depósitos pulverulentos color verde pálido a azul verdoso, sobre la superficie del objeto, corroyéndolo y produciendo más cloruros de cobre, iniciando de nuevo la reacción para generar más ácido clorhídrico, y así sucesivamente hasta hacer desaparecer grandes áreas del objeto o el objeto mismo. Como sucedía en este caso, el avance de las sales había provocado ya la pérdida irreparable de grandes áreas de materia metálica, haciéndose evidente en varias zonas del cuerpo del vaso, pero sobre todo en los bordes.

Por circunstancias que expondremos a continuación la pieza se restauró en dos etapas.

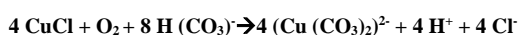
1ª Etapa

En un primer momento se procedió a realizar una micro excavación en el interior de la pieza para documentar exhaustivamente su contenido revelado por la RX. Tras la remoción de las tierras pudimos valorar las pérdidas de material en zonas concretas de las paredes del jarro así como la debilidad estructural de las áreas inmediatamente aledañas a las lagunas producidas por el avance de los cloruros de cobre. Esto nos permitió realizar con mayor precisión una limpieza mecánica manual muy suave (brochas, pinceles y bisturí) de toda la superficie de la pieza con el objetivo de retirar los distintos productos que la afectaban: tierras, suciedad superficial y eflorescencias de cloruros amalgamadas. La limpieza fue cuidadosa y como criterio de restauración se mantuvo el respeto al nivel de superficie de las pátinas estables del cobre.

El tratamiento de los cloruros, tras esta primera limpieza manual, se realizó mediante una estabilización en sesquicarbonato sódico de manera experimental, con medición diaria de sales en la disolución y renovación del baño a diario. Buscábamos un sistema de estabilización de sales que nos permitiera detener el proceso de deterioro transformando los cloruros en un producto de corrosión más estable. El objetivo

de este tratamiento es permitir la extracción o el aislamiento de cloruros activos preservando la integridad de las capas de corrosión que soportan dicha superficie original.

La metodología empleada es bien conocida y aplicada por los profesionales de la restauración en el campo de los bienes arqueológicos metálicos, mediante inmersión en solución de sesquicarbonato de sodio al 5 % (solución equimolar de hidrógenocarbonato de sodio y de carbonato de sodio). La acción química del sesquicarbonato consiste principalmente en favorecer la disolución del CuCl mediante su pH básico (pH 10,1 aprox.) o por complejación según las reacciones:



El poco avance en la eliminación de cloruros del jarro y la inestabilidad creciente del metal conservado, ya que se debilitaban y perdían las pátinas estables de la pieza, nos hicieron abandonar este tratamiento a las cuatro semanas de su comienzo (24 de junio a 18 de julio de 2005), aun sabiendo que aún se mantenían en su interior muchos cloruros. Una vez neutralizado el sesquicarbonato aplicamos a las zonas que lo necesitaban una reintegración con resina epoxy coloreada mediante pigmentos inorgánicos y una inhibición con una solución alcohólica de BTA (benzotriazol) (Cano y Lafuente, 2013: 579-583).

Para finalizar los procesos de estabilización aplicamos una doble capa de protección acrílica final con Paraloid y Cosmolloid sucesivamente y embalamos la pieza con materiales inertes, una caja tipo "Tupper®", elementos protectores de espuma de polietileno y etiquetado inerte. La pieza se entregó en el 2005, (Figura 6) y en el informe, como siempre, indicábamos las condiciones preventivas para la conservación óptima de la pieza, en especial el control de la HR evitando cambios muy bruscos.

2ª Etapa:

En 2007 la Dirección Arqueológica del yacimiento solicitó una nueva intervención de la pieza, pues un almacenaje incorrecto (cambios extremos de HR) había provocado la aparición de nuevos focos activos de cloruro de cobre (Figura 7). En ese momento, ya creado el SECYR, pudimos disponer de un equipo LASER de ablación, y plantearnos un tratamiento que evitase en lo posible la inmersión de la pieza en disoluciones químicas que supusieran un riesgo para este jarro.



Figura 6. Resultado tras la primera intervención del jarro.



Figura 7. Nueva eclosión de cloruros en la pieza tras su estancia en la zona de reserva del yacimiento.

Como siempre sucede, una segunda intervención correctiva de la estabilización de los cloruros es compleja; y ésta lo fue. La pieza ya estaba afectada en la pátina de su superficie por la nueva eflorescencia de los cloruros.

Una vez retiradas las capas de protección aplicadas en la primera intervención, planteamos una nueva propuesta de limpieza y estabilización de los focos de cloruros mediante una limpieza puntual mecánica manual de la corrosión activa y una estabilización posterior por medio de LASER para lo que utilizamos el equipo EOS 1000, Nd:YAG de 1064 nm, SFR. (Short free running). En líneas posteriores ampliaremos la información sobre esta técnica láser y los equipos disponibles en el SECYR.

En el caso del jarro islámico, los parámetros utilizados fueron: Energía: 250J, Spot 5mm, Frecuencia 4 Hz, Fluencia 1-3 J/cm²

Aplicamos el láser progresivamente sobre los cloruros de cobre activos dejando la pieza en su contenedor de embalaje hasta la reaparición de los mismos para volver a estabilizarlos de nuevo con láser, dejando que la pieza se adaptara poco a poco al medio.

Para testar este proceso se llevó a cabo en el interior del contenedor un control de la HR con gel de sílice con indicador azul, verificando su color (nivel de humectación) en cada medición y la relación de este con la aparición de nuevos cloruros activos (Tabla I). Cuando el gel llegaba a su punto de saturación de humedad iniciábamos de nuevo el proceso de estabilización con láser, y así sucesivamente hasta que los cloruros dejaron de aparecer. Con este sistema necesitamos cuatro etapas de aplicación puntual láser para estabilizar la pieza definitivamente.

Una vez terminado el proceso de estabilización de cloruros procedimos a inhibir de nuevo la pieza y aplicar las capas de protección similares a las de la primera restauración (Figura 8).



Figura 8. Estado final de la pieza tras la segunda intervención.

Tabla I. Control de medición de HR en relación con la eclosión de cloruros en presencia de gel de sílice.

Tiempo (días)	HR %
Gel de sílice con indicador azul	28.1
3 días	19.8
6 días	15.5
9 días	25.3 → aparecen focos de cloruros en la parte interna de la boca de la pieza.
13 días	21.4
15 días	21.7
19 días	27.4
21 días	26.7 → aparecen cloruros activos en el asa
23 días con el gel de sílice ligeramente hidratado (rosa)	26.3 → aparece un foco de cloruros activos en la parte inferior externa de la pieza
26 días	30.1
34 días: gel de sílice saturado	32.3 → aparece un foco de cloruros activos en la parte superior externa de la pieza

2.3. Caso III. Disco coraza de El Salobral: la experimentación con Láser. Resultados.

Con el objetivo de testar la evolución del estado de conservación del jarro, se mantuvo durante un tiempo en nuestras instalaciones antes de entregarla. El programa de conservación preventiva recomendado para su almacenaje, evitando su permanencia en lugares sometidos a cambios bruscos de HR y rangos elevados, garantizaría esta vez su buena conservación.

A raíz de los prometedores resultados de la aplicación puntual del láser sobre piezas arqueológicas altamente cloruradas y alentados por los resultados de otros autores (Debin et al., 1991; Pini et al., 2000), se decidió desarrollar una investigación científica en el laboratorio SECYR. Esta no sólo validaría la eficacia del método, sino que también ayudaría a comprender los fenómenos físico-químicos que se producen durante la irradiación del láser sobre la superficie, y que conllevan a la eliminación de los cloruros.

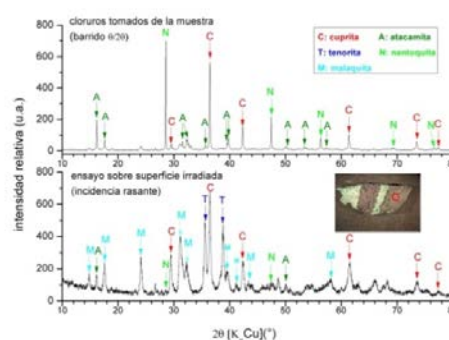


Figura 9. Difractogramas: barrido theta/2theta de una muestra en polvo de cloruros tomados de la muestra antes del tratamiento con el láser (arriba) y ensayo de incidencia rasante sobre la superficie de la muestra después de la aplicación del láser (abajo).

Inicialmente, se llevaron a cabo ensayos sobre fragmentos arqueológicos con un contexto indeterminado. Empleando un láser pulsado Nd:YAG, modelo EOS 100 Short Free Running (SFR), que emite en el infrarrojo ($\lambda=1064\text{nm}$) pulsos en el rango de los microsegundos (60-120 μs), se aplicaron fluencias dentro del intervalo 2-4 J/cm^2 , a frecuencias de 1-2 Hz. Durante las pruebas se apreciaba claramente como las zonas irradiadas cambiaban de color, del verde al gris oscuro o marrón. Y los análisis de difracción de rayos X-policristal (DRX-P) indicaban una notable disminución de los

cloruros del cobre (nantoquita CuCl y atacamita $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) en las superficies irradiadas con el láser (Figura 9).

De esta manera, estas primeras pruebas ya apuntan la alta absorción de la radiación infrarroja por parte de los cloruros con respecto al resto de los compuestos presentes en la superficie de los bronceos arqueológicos; y que deriva en su eliminación por un mecanismo de fotoablación, incluso a energías bajas (Chamón, 2010: 388).

A continuación, para profundizar en la comprensión de los procesos de eliminación se desarrolló un protocolo de evaluación de la metodología de limpieza con láser (Donate et al., 2017). Uno de sus objetivos era testar la influencia de ciertas variables que participan en la interacción láser materia: duración del pulso,

frecuencia del mismo, energía y tamaño del spot (ambos combinados definen la fluencia o densidad de energía que llega a la superficie irradiada), el número de pasadas, la composición química y el estado de conservación de la muestra y la preparación de la superficie a irradiar (limpieza en seco, húmeda: la superficie se impregnaba con una fina capa de agua-alcohol en proporción 1:1, o asistida con un gel refrigerante).

Para estudiar los efectos de la duración del pulso, se contó con un segundo sistema láser Nd:YAG, además del SFR previamente citado, un láser EOS 1000 Long Q-switched (LQS), que genera pulsos en el rango de los nanosegundos (120-300 ns). Esta diferencia es crucial ya que determina la intensidad de los pulsos y con ello los mecanismos producidos

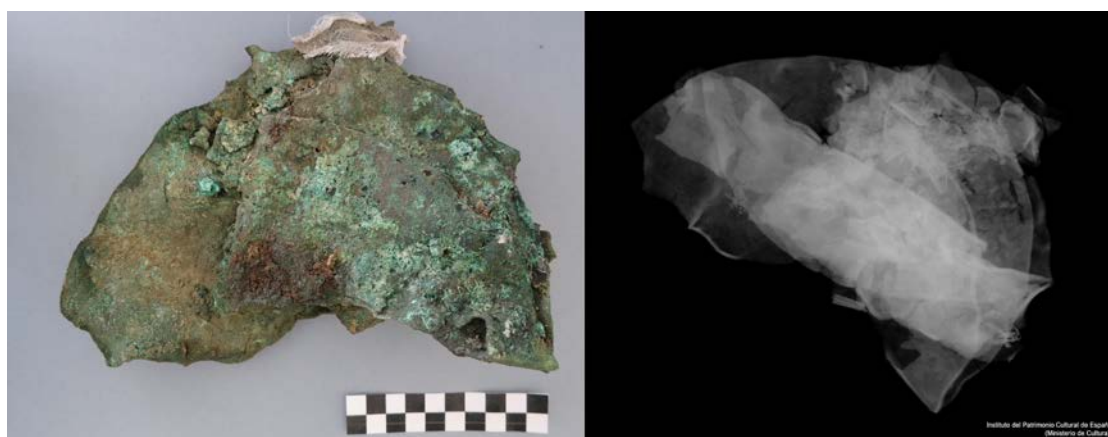


Figura 10. Posible casco de bronce de El Salobral: fotografía (a) y radiografía de rayos X (b)

durante el tratamiento. Generalmente pulsos más largos favorecen los efectos fototérmicos, mientras que los pulsos más cortos fomentan los fotomecánicos (Siano, 1997), aunque esta asunción es totalmente dependiente del resto de parámetros, especialmente de la composición y la cohesión de materia irradiada (Salimbeni, 2003).

Por este motivo, y por el acuciante problema generado por los cloruros en la estabilidad de las aleaciones en base cobre arqueológicas, era fundamental incluir en dicho estudio una muestra afectada por ellos, y en la que el tratamiento mecánico era inviable en algunas zonas, por el riesgo de fractura. La pieza elegida (SECYR 318) era un posible casco de bronce o disco coraza (Figura 10a) (Turégano, en prensa: 99) procedente de la necrópolis ibérica de El Salobral, Albacete, yacimiento del s. IV a.C. Durante la caracterización inicial de la muestra (Donate y Turégano, en prensa), la radiografía

(Figura. 10b) confirmó la ausencia de núcleo metálico en la mayor parte del objeto, las pérdidas de material y la presencia de múltiples grietas y pequeñas fisuras. Mientras, el análisis mineralógico mediante DRX-P de los materiales desprendidos de la superficie metálica permitió señalar la abundante presencia de trihidroxicloruros de cobre (especialmente la atacamita, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, indicando, por tanto, un proceso de deterioro agresivo con la participación de los aniones Cl^- (Scott, 2002: 15). Además se identificaron otros productos de corrosión del cobre: cuprita (Cu_2O), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), brocantita ($\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$); y compuestos propios de los depósitos acumulados en contexto arqueológico: cuarzo (SiO_2), dos isómeros de carbonato cálcico (CaCO_3): calcita y aragonita, dolomita

($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Por la demostrada debilidad estructural de la pieza se decidió llevar a cabo las pruebas sistemáticas de limpieza sobre fragmentos desprendidos y que presentaban los mismos tipos de problemáticas. De este modo, se dividieron las superficies de las muestras en pequeñas áreas y en cada una de ellas se aplicó un conjunto de parámetros diferente (Tabla 2). Durante los test, se observaba a nivel macroscópico y microscópico (Figura 11a), como el láser progresivamente eliminaba los cloruros a través de un proceso de sublimación. Los resultados más homogéneos a nivel estético se obtenían con la superficie humectada con el agua-alcohol, ya que la aplicación en seco causaba decoloraciones y microfusiones en la superficie; y el gel refrigerante disminuía la eficacia y además penetraba en las muestras porosas, dificultando su eliminación posterior.

En el examen comparativo, posterior a las pruebas, las imágenes de electrones retrodispersados (imágenes BSE) de las superficies irradiadas mostraban como las sucesivas pasadas láser destapaban la superficie metálica subyacente (Figura 11a). A su vez, en las imágenes de la sección transversal de las muestras (Figura 11b) se observaban los surcos que provoca la ablación láser. Y los análisis EDS (Figura 11c) certificaban la disminución de los aniones Cl^- en las zonas tratadas con respecto a las no irradiadas.

Con respecto a la duración de los pulsos aplicados, el sistema LQS era el que mejor resultados ofrecía. El efecto fototérmico de los pulsos en el rango de las centenas de nanosegundos es suficiente para provocar la ionización y evaporación de los cloruros, a la

vez que se evita un excesivo calentamiento sobre las superficies colindantes/anexas y, por tanto, las posibles microfusiones o transformaciones químicas indeseadas. Esto difiere, en parte, a lo apuntado en otros estudios, en los que se afirma la mayor eficiencia y progresividad del régimen SFR en la eliminación de minerales del cobre inestables (Siano, 2012: 429). Pero, en el caso de los artefactos arqueológicos, las gruesas capas de corrosión y la gran heterogeneidad de sus superficies implican la constante adecuación de los criterios o parámetros a cada caso particular, o incluso a cada área determinada de la pieza. Las fluencias de operación más adecuadas se situaban dentro del rango $1\text{-}3 \text{ J/cm}^2$, con frecuencias de pulso de $1 \text{ ó } 2 \text{ Hz}$; mientras el número de pasadas dependía del volumen/grosor de los cloruros en superficie. Así, los ensayos DRX-P certifican la substracción de los trihidroxicloruros $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Figura 12) gracias a la actuación del láser.

Ante los resultados obtenidos, se resolvió utilizar el tratamiento láser para la pieza SECYR 318. Empleando el láser LQS, se operó puntualmente sobre los focos de cloruros, aplicando una fluencia $F = 2.7 \text{ J/cm}^2$ a una frecuencia de pulso de 2 Hz (Turégano, en prensa: 81). El resultado fue la estabilización de la pieza, frenando en gran medida el proceso de corrosión que le afectaba (Figura 13).

A consecuencia del éxito de esta experiencia y otras sucesivas, el laboratorio SECYR adoptó/sistematizó/ ha sistematizado la metodología láser en el laboratorio SECYR en la eliminación de cloruros en piezas de aleación base cobre arqueológicas afectadas por una importante inestabilidad estructural.

Tabla 2. Ejemplo de tabla de parámetros aplicados en los test de limpieza láser sobre el fragmento C desprendido de la pieza SECYR 318

Zona	Tipo de láser	Preparación de la superficie	Energía $E \pm \Delta E$ (mJ)	diámetro del spot $d_{\text{spot}} \pm \Delta d_{\text{spot}}$ (mm)	Fluencia $F \pm \Delta F$ (mm)	frecuencia $f \pm \Delta f$ (Hz)	número de pasadas
C1	SFR	seco	50 ± 5	1.5 ± 0.1	2.8 ± 0.7	1.0 ± 0.1	1
C2	SFR	agua-alcohol (1:1)	50 ± 5	1.3 ± 0.1	4 ± 1	1.0 ± 0.1	6
C3	SFR	agua-alcohol (1:1)	100 ± 10	1.3 ± 0.1	8 ± 2	1.0 ± 0.1	2
C4	SFR	agua-alcohol (1:1)	50 ± 5	1.3 ± 0.1	4 ± 1	1.0 ± 0.1	3
C5	no irradiada	-	-	-	-	-	-

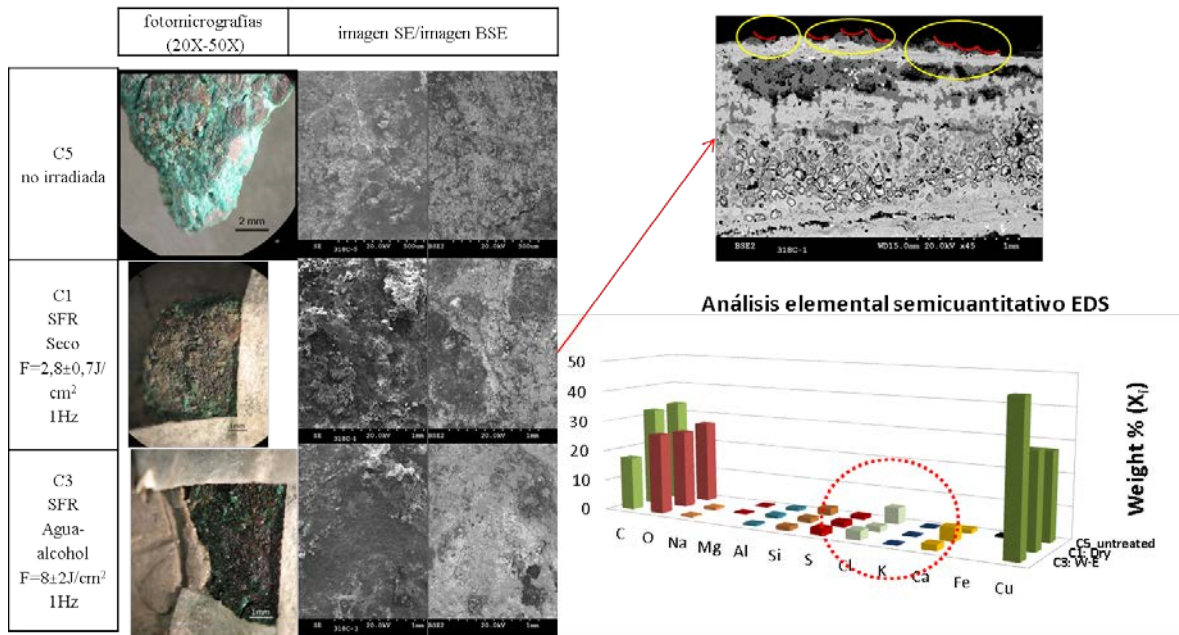


Figura 11. Fotomicrografías e imágenes SEM de las zonas de test de limpieza láser sobre el fragmento C desprendido de la pieza SECYR 318 (a); imagen SEM de la sección transversal de una zona irradiada (b); y histograma de los análisis EDS de cada una de las zonas (c).

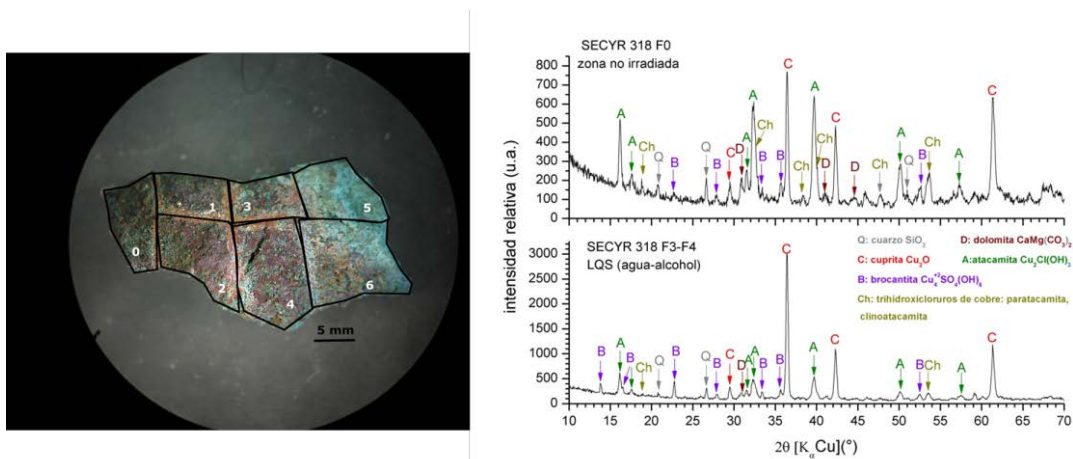


Figura 12. Fotomicrografía del fragmento F desprendido de la pieza SECYR 318 (a) y difractogramas de ensayos de incidencia rasante sobre la zona no irradiada y la zona irradiada con el láser LQS (b).

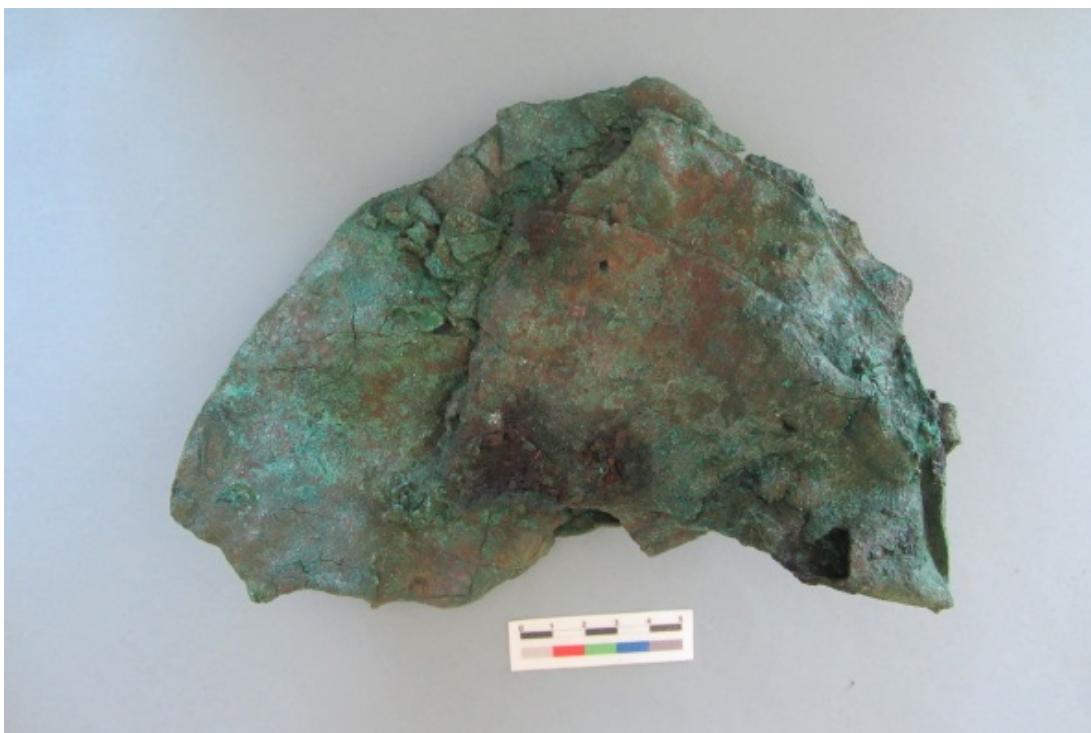


Figura 13. Imagen de la pieza SECYR 318 después de la limpieza.

5. CONCLUSIONES

A partir de las experiencias en los laboratorios de la UAM en los últimos veinte años podemos extraer la siguiente valoración:

- La eliminación de los cloruros y la estabilización en piezas de cobre y aleaciones es el problema mayor de su conservación y restauración. Hasta la fecha no tenemos una solución definitiva.
- No es posible la eliminación completa de cloruros en piezas arqueológicas de base cobre porque estos pueden ser el constituyente mayoritario de la pieza y el asiento de la pátina.
- Es necesario hacer un estudio analítico muy exhaustivo de cada caso.
- Siguen siendo imprescindibles las técnicas tradicionales.
- La aplicación de nuevas técnicas de tratamiento es muy esperanzadora, especialmente la aplicación de láser sobre los focos de cloruros activos.
- Sólo las medidas de control y la conservación preventiva garantizan el futuro de las piezas arqueológicas de cobre y aleaciones intensamente cloruradas.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la disponibilidad de los objetos a los directores de las investigaciones arqueológicas de Calatrava La Vieja, Pajares y El Salobral: Manuel Retuerce; Sebastián Celestino y Juan Blánquez. Asimismo agradecemos a los técnicos de análisis del SIdI (UAM): Esperanza Salvador, Enrique Rodríguez y Noemí González. Por último, nuestro agradecimiento a Tomás Antelo y Miriam Bueso del Dpto. de Estudios Físicos del Instituto de Patrimonio Cultural de España por la realización de las Radiografías.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barrio, J. Asensio-Wandosell, A. (2000). "Proyecto de conservación y restauración de objetos metálicos de la necrópolis de Pajares", en Celestino Pérez, S. (Ed.) *El Yacimiento Protohistórico de Pajares. Villanueva de La Vera. Cáceres: 1. La Necrópolis y El Tesoro Aúreo*. Memorias de Arqueología Extremeña, 3, pp. 165-189.
- Cano, E., Lafuente, D. (2013). "Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts", EFC book n°65 en P. Dillmann, A. Adriens, E. Angelini y D. Watkinson (eds.) *Corrosion and conservation of cultural heritage artefacts* WoodHead Publishing. European Federation of Corrosion.2013. pp. 570-594.
- Chamón, J. (2010). *Arqueometría, conservación y restauración de los metales dorados medievales*. Tesis Doctoral. Madrid, Universidad Complutense de Madrid.
- Donate, I. et al., (2017). "New advances in laser cleaning research on archaeological copper based alloys: methodology for evaluation of laser treatment" en Brunetto, A. (ed.) *Atti del Convegno Applicazioni Laser nel Restauro*. Musei Vaticani, 18-20 septiembre 2014, pp. 279-296.
- Donate, I., Turégano M. (en prensa). "Aplicación de técnicas instrumentales de análisis para el estudio de un arma en contexto funerario procedente de la Necrópolis Ibérica El Salobral, Albacete en Libro de Actas de IX Jornadas de Jóvenes en Investigación Arqueológica JIA 2016, Santander, 8-11 junio.
- Jiang, D., Luo, Y., Gao M., (1991). "Research with pulse laser to remove the rust on bronze" en Proceedings of the EEC China workshop on preservation of cultural heritage, Xian, Shaanxi. PR of China, 25-30 septiembre 1991, pp. 102-109.
- Mourey, W. (1987). *La conservation des antichités métalliques*. L.C.R.R.A. Draguignan.
- Organ, R.M. (1968). *Design for Scientific Conservation of Antiquities*, IIC/ Butterworths, London.
- Pini, R. et al., (2000). "Tests of laser cleaning on archeological metal artefacts" en *Journal of Cultural Heritage*. Vol. 1, pp. S129-S137.
- Plenderleith, H.J. (1967). *La conservación de antigüedades y obras de arte*. ICCR, M° de Educación y Ciencia. Madrid.
- Rosemberg, G.A. (1917). *Antiquités an fer et en bronze: leur transformation dans la terre contenant de l'acide carbonique et des chlorures et leur conservation*. Gyldendal, Copenhague.
- Salimbeni, R., Pini, R., Siano, S. (2003). "A variable pulse width Nd: YAG laser for conservation" en *Journal of Cultural Heritage*. Vol. 4, pp. 72-76.
- Scott, D.A. (2002). *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Los Angeles, Getty Publications.
- Siano, S. et al. (1997). "Cleaning processes of encrusted marbles by Nd: YAG lasers operating in free-running and Q-switching regimes" en *Applied Optics*. Vol. 36, n° 27, pp. 7073-7079.
- Siano, S. et al., (2012). "Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd: YAG lasers" en *Applied Physics A*. Vol. 106, n° 2, pp. 419-446.
- Turégano, M., (en prensa). *La investigación en la restauración arqueológica: una pieza de bronce procedente de la necrópolis ibérica de El Salobral (Albacete)*. Trabajo Fin de Máster. Madrid, Universidad Autónoma de Madrid.
- Robbiola, L., Fiaud, C. (1992). "Apport de l'analyse statistique de la composition des produits de corrosion à la comprehension des processus de degradation des bronzes archéologiques" en *Revue d'Archéométrie* 16, pp. 109-120.
- Rovira, S., Montero, I. (2000). "Análisis espectrográficos de materiales de Pajares" en Celestino Pérez, S. (Ed.) *El Yacimiento Protohistórico de Pajares. Villanueva de La Vera. Cáceres: 1. La Necrópolis y El Tesoro Aúreo*. Memorias de Arqueología Extremeña, 3, pp. 191-194.

COLABORACIÓN ENTRE ARQUEÓLOGOS Y RESTAURADORES EN EL INSTITUT CATALÀ D'ARQUEOLOGIA CLÀSSICA

Anna Bertral Arias¹, Maria Carme Belarte Franco¹ⁱ², Joan Canela Gràcia¹

¹Institut Català d'arqueologia Clàssica, (ICAC) Tarragona, Spain

²Institució per a la Recerca i Estudis Avançats (ICREA), Spain

Autor de contacto: Anna Bertral Arias. Email: abertral@icac.cat

Resumen

En este artículo queremos presentar el Institut Català d'Arqueologia Clàssica y su relación con la conservación restauración arqueológica. Para ello hablaremos de la organización y funcionamiento del Instituto así como de algunos de los trabajos que se vienen realizando en dicho centro en el ámbito de la conservación-restauración por parte del grupo de investigación en Arqueología de la Protohistoria. Estos ejemplos son: los trabajos realizados con los materiales recuperados en un silo en la Secuita (Tarragonès) (de cronología ibérica) y el trabajo llevado a cabo tanto in situ como en el laboratorio con los materiales exhumados en la necrópolis ibérica de Les Esquarterades (Ulldecona).

Queremos resaltar la toma de conciencia por parte de dicha institución mediante la inserción, en su funcionamiento, de la conservación y restauración como disciplina auxiliar de la arqueología, destacando la importancia del trabajo en común entre arqueólogos y restauradores para contribuir a la conservación del patrimonio arqueológico a largo plazo.

PALABRAS CLAVE: centros de investigación de Cataluña, conservación-restauración, cultura ibérica, necrópolis, ajuar funerario, metales.

1. INTRODUCCIÓN

El Institut Català d'Arqueologia Clàssica (en adelante ICAC) es un centro público creado por la Generalitat de Catalunya y la Universitat Rovira i Virgili, con la participación del Consell Interuniversitari de Catalunya en el año 2003.

El Instituto tiene su sede en un edificio cedido por la Universitat Rovira i Virgili y el Ayuntamiento de Tarragona en el Campus Universitario de dicha ciudad, emplazado en el antiguo Mercado del Foro. En este local, de más de 1.000 m², dispone de despachos para el personal investigador y para la administración, un centro de documentación y biblioteca, salas para los becarios, talleres y laboratorios equipados para permitir el pleno desarrollo de las tareas de investigación, seminarios, una sala de conferencias y almacenes.

Dicha institución tiene como finalidad la investigación, la formación avanzada y la difusión de la civilización y la cultura clásica en el Mediterráneo, desde la protohistoria hasta la Antigüedad tardía, en todas sus expresiones materiales e inmateriales, siendo un centro de referencia catalán en este ámbito.

La estructura de investigación es flexible y está organizada por distintos equipos de que participan en el Grupo de investigación consolidado "Miradas sobre el Mediterráneo en la antigüedad. De Oriente a Occidente, de la Protohistoria a la Antigüedad Tardía" (MIRMED-GIAC). Los equipos que conforman este gran grupo son: el grupo de Arqueología del Paisaje (GIAP); Poblamiento y territorio en época romana; Seminario de Topografía antigua (SETOPANT); Arqueometría y Producciones Artísticas (ArPA); Alimentación, economía y comercio en el mundo antiguo; Arqueología Protohistórica, Arqueología Cristiana y de la Antigüedad Tardía y finalmente el grupo del Mediterráneo oriental grecorromano. Cada equipo de investigación posee su propio coordinador.

Se cuenta además, con las unidades de Estudios Arqueométricos y de Documentación Gráfica como servicios de soporte a la investigación –tanto interna y como externamente-, a la docencia y como unidades de investigación e innovación tecnológica.

2. ¿QUÉ SE HACE EN EL ICAC A NIVEL DE CONSERVACIÓN-RESTAURACIÓN?

A diferencia de otras instituciones representadas en estas conferencias, el ICAC, en la actualidad, no dispone de una unidad específica en Conservación-Restauración, dedicada de manera permanente a asesorar y realizar los trabajos de conservación-restauración en el marco de los distintos grupos de investigación del Centro. A pesar de todo, desde algunos de los equipos se está tomando conciencia de dicha necesidad.

Desde el año 2008 el grupo de Arqueología del Paisaje (GIAP), dirigido por el Dr. Josep Maria Palet, ha contado y cuenta con la colaboración esporádica de un técnico en conservación-restauración arqueológica. Y desde 2015, el grupo de Arqueología Protohistórica, dirigido por la Dra. Maria Carme Belarte, cuenta puntualmente con un técnico en conservación-restauración, tanto para trabajos *in situ* como en el laboratorio.

Es a partir de estas colaboraciones que se han celebrado dos ediciones del Seminario Internacional “*La conservació i restauració en l’arqueologia: una eina per a la recerca i la divulgació*”, celebrados en la sede del ICAC en marzo de 2015¹ y diciembre de 2016², respectivamente.

Este seminario pretende ser y crear un punto de encuentro entre arqueólogos y restauradores, donde se puedan dar a conocer los trabajos realizados en común.



Figura 1. Salón de actos del ICAC durante la celebración del Seminario (marzo de 2015). Foto: C.Badia.

Durante la celebración de estas dos ediciones se han realizado varias entrevistas a profesionales de la Conservación-Restauración Arqueológica para la web del ICAC: Stefano Pulga³, Lucía López-Polín y Anna Bertral⁴.

También se ha introducido, en alguna ocasión, la Conservación-Restauración como tema central del programa “Toquem Pedra” que realiza semanalmente Radio Tarragona en colaboración con el Instituto, y que tiene como finalidad acercar el mundo de la arqueología al público en general⁵.

Además a raíz de estas colaboraciones el centro está participando en congresos de ámbito nacional e internacional en el campo de la Conservación-Restauración. Un ejemplo reciente es el del 5th International Conference YOUTH in CONSERVATION OF CULTURAL HERITAGE (YOCOUCU 2016), celebrado en Madrid el mes de setiembre de 2016, donde se presentó el póster “Archaeologists and conservator/restorers: teamwork needed for the study and conservation of archaeological heritage. The example of an Iberian funerary urn” (Bertral et al., en prensa).

Así pues, y a pesar de no contar con una unidad específica, la restauración va abriéndose camino en el ICAC.

3. EJEMPLOS DE COLABORACIONES ENTRE ARQUEÓLOGOS Y RESTAURADORES EN PROYECTOS DEL ICAC

Las colaboraciones que se han establecido hasta el momento son de distintos tipos según necesidades, características de las intervenciones y disponibilidad:

- *In situ*, trabajando en el yacimiento durante las campañas de excavación.
- En el laboratorio, realizando trabajos con materiales diversos.
- Asesorando a distancia en momentos puntuales.

La colaboración ideal sería aquella que permitiera al restaurador participar de todo el proceso, desde el inicio de la excavación, hasta el final del tratamiento de las piezas y el seguimiento de su estado una vez tratadas.

A continuación presentamos dos ejemplos de colaboración desarrollados por el equipo de Arqueología Protohistórica, dirigido por M.C. Belarte.

3.1. El Pontarró (La Secuita, Tarragonès)

En este caso, y debido a las características del hallazgo, se realizan tan solo trabajos de laboratorio.

3.1.1. Contexto arqueológico

El silo de El Pontarró es un hallazgo fortuito realizado en La Secuita (Tarragona). Se excavó en el marco de una intervención de urgencia, a cargo de la empresa Àtics,

bajo la dirección de Joan Canela en 2012. Los materiales fueron depositados provisionalmente en el ICAC.

El silo fue amortizado a finales del siglo V o inicios del IV a.C, y entre los materiales de su relleno destaca un conjunto de elementos de ornamentación de bronce (aproximadamente 1kg de peso) y cerca de 6.000 cuentas de collar de vidrio, junto a materiales cerámicos, fusayolas, molinos, restos de fauna, de malacología (en su mayoría de *Cypraea*) y restos arqueobotánicos.



Figura 2. Silo del Pontarró (la Secuïta). Foto: J.Canela (ICAC).

La excepcionalidad, desde el punto de vista cuantitativo, de algunos de estos elementos, así como la vinculación habitual de la mayoría de ellos con el mundo funerario o ritual, sugiere que la colmatación del silo responde a un acto ritual, tal vez previa destrucción de una necrópolis.

Las condiciones del hallazgo, de carácter fortuito, el estado de arrasamiento del terreno y las dificultades para continuar interviniendo en el mismo impiden obtener más información sobre el contexto y condiciones del depósito. No obstante, en el estado actual de la investigación se presenta como un *unicum*, con el mayor conjunto de cuentas de vidrio documentado en la protohistoria de la Península Ibérica.

3.1.2. ¿Qué encontramos y en qué estado de conservación?

Los elementos de ornamentación de bronce recuperados presentaban un estado de conservación, en conjunto, bastante bueno a pesar de haber sufrido procesos de cremación. Debido a este hecho algunas de las piezas se presentan soldadas entre sí. La mayor parte de ellas pero, tan solo presenta tierra concrecionada en superficie y corrosión.

Este amplio conjunto es representativo de la mayor parte de las patologías que sufren los bronce de procedencia arqueológica, de modo que se ha creído conveniente

destinar algunas muestras a experimentar nuevas metodologías de limpieza, actualmente en curso.



Figura 3. Muestra del estado inicial de algunas de las piezas de bronce a restaurar. Foto: A. Bertral.

3.1.3. Trabajos realizados

Tratamientos de los elementos metálicos

Los tratamientos de conservación-restauración realizados han ido encaminados a facilitar el estudio de las piezas por parte de los arqueólogos, así como a contribuir a la conservación a largo plazo de las mismas. Debido a la temática de las jornadas nos centraremos tan solo en comentar los trabajos realizados con las piezas de bronce recuperadas.

Se han realizado tratamientos sencillos y que se podrían considerar tradicionales: documentación, examen organoléptico, limpieza y eliminación de productos de corrosión, adhesión de fragmentos (en los casos en los que ha sido necesario), capa de protección final (inhibición y consolidación) y embalaje final (Berdoucou 1990; Mourey 1987; Selwyn 2004).

Se han realizado limpiezas mecánicas (Dremel, bisturí bajo la lupa binocular), y, en casos puntuales donde se ha detectado corrosión más resistente, se han aplicado tratamientos de agar-agar, sesquicarbonato sódico y óxido de plata (para eliminar los cloruros de cobre).



Figura 4. Técnico realizando trabajos de limpieza mecánica en el laboratorio del ICAC. Foto C.Badia (ICAC).



Figura 6. Preparación del sistema de embalaje y almacenaje (R-PNT6 UE 1001-1004). Foto: A. Bertral

Estado final de las piezas y almacenaje



Figura 5. Pieza del yacimiento del Pontarró (R-PNT6 UE 1001-1004) antes (arriba) y después (abajo) del tratamiento. Foto: A. Bertral.

Las piezas se han almacenado, finalmente, en camas de polietileno hechas a medida que se introducían en bolsas de plástico. Con estas camas se pretende facilitar el acceso de los arqueólogos a las piezas, una vez éstas entren en fase de estudio.

Todas las piezas se han guardado en cajas con gel de sílice para mantener una humedad relativa lo más estable posible. El estado del gel de sílice se controla periódicamente.



Figura 7. Presentación final de la pieza (R-PNT6 UE 1001-1004) Foto: A. Bertral.

3.2. Les Esquarterades (Ulldecona, el Montsià)

Éste es un ejemplo de la presencia del restaurador en todo el proceso, des de la excavación hasta los trabajos de laboratorio.

3.2.1. Contexto arqueológico

La necrópolis ibérica de Les Esquarterades (Ulldecona) fue descubierta en el año 2013, en una extensa planicie con campos de cultivo y olivos, actualmente abandonada. Se identificó a partir de la localización de tres objetos de hierro en superficie, correspondientes a piezas de armamento, que seguramente debían pertenecer a un ajuar ibérico.

A partir de este hallazgo se realizó una intervención de urgencia por parte de la empresa Àtics (2013), así como dos campañas programadas (2014 y 2015), a través del Proyecto de Investigación de la Universidad de Barcelona (UB) *El primer mil·leni aC als territoris del curs inferior de l'Ebre: la formació, desenvolupament i dissolució de la cultura ibérica*. Estas últimas se desarrollaron bajo la dirección de J. Noguera (UB) y

M.C. Belarte (ICREA-ICAC) mediante un convenio de colaboración entre la Universidad de Barcelona (UB), el ICAC y el Ayuntamiento de Ulldecona. Se contó con la presencia de un restaurador durante ambas campañas. La necrópolis está situada en el sur de las comarcas de Tarragona, en una zona donde el descubrimiento de cementerios de los siglos VI-IV aC ha sido recurrente.

Los trabajos han identificado una veintena de sepulturas, formadas por urnas de cerámica a torno y a mano acompañadas de objetos metálicos (armamento de hierro y ornamentos personales de bronce) (Belarte et al., 2016). Los materiales recuperados tienen sus paralelos más cercanos en las necrópolis de Mas de Mussols, Mianes, l'Oriola o La Solivella. La recuperación de distintos fragmentos de copa Cástulo, entre otros indicadores, le otorga a la necrópolis, una cronología de finales del S.V inicios del S.IV a.C.

3.2.2. ¿Qué encontramos y en qué estado de conservación?

Podemos dividir la necrópolis en dos zonas distintas: un área donde los trabajos agrícolas han sido más intensos a lo largo de los años, y otra donde éstos prácticamente han sido inexistentes. Este hecho ha marcado claramente el estado en que se han hallado los restos conservados, pudiéndolos clasificar en dos tipos:

Tipo 1. Principalmente urnas recuperadas durante la campaña del 2014, que provienen de la zona más afectada por los trabajos agrícolas. Las urnas y el ajuar asociado se presentan más dispersos, revueltos y en un pésimo estado de conservación.



Figura 8. Restos de una urna y su ajuar funerario correspondientes al Tipo 1 Foto: M.C. Belarte.

Tipo 2. Principalmente urnas recuperadas en la campaña de 2015, en la zona menos afectada por los trabajos agrícolas. Se presentan más completas (a pesar de estar fragmentadas por los procesos postdeposicionales), y con el ajuar metálico conservado a su lado o en su interior.



Figura 9. Restos de una urna correspondientes al Tipo 2 Foto: M.C. Belarte.

Por lo que respecta al estado de conservación de los metales, éste depende de cada una de las piezas. Tenemos elementos muy bien conservados, que sólo presentan tierra concrecionada en superficie, y otros que están muy degradados y apenas conservan núcleo metálico, siendo difíciles de recuperar.

3.2.3. Trabajos realizados

Trabajos in situ

Se trata de tareas de soporte en los trabajos de excavación de las urnas y recuperación del ajuar metálico asociado: primeros auxilios, consolidaciones puntuales, extracciones, supervisión de la recogida, embalaje y almacenamiento de todos los materiales exhumados (urnas cerámicas, objetos de bronce y hierro) (Pulga et al., 2013).

Análisis previos a los trabajos de laboratorio

Se realizaron radiografías y tomografías en aquellas urnas mejor conservadas (9 en total), en el Hospital de La Santa Creu i Sant Pau de Barcelona con la colaboración del técnico Xavier Tomás Gimeno.

Estos estudios previos nos han brindado una información valiosísima, ya que han permitido conocer el contenido de las urnas antes de empezar los trabajos de microexcavación en el laboratorio, con lo que nos ha permitido planificar el trabajo según la casuística de cada urna.

Trabajos en laboratorio

Las tomografías y radiografías realizadas permitieron planificar los trabajos de excavación de las urnas según las condiciones en que se encontraba cada una de ellas y el ajuar que las acompañaba. Nos encontramos con tres tipos de casuísticas:

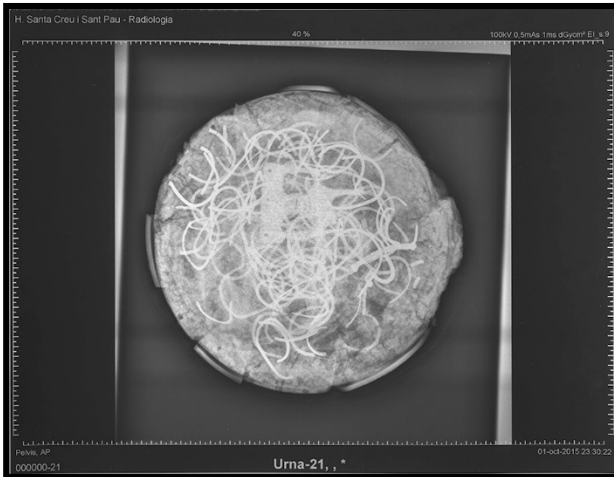


Figura 10. Radiografía SP 21, donde se puede ver gran cantidad de brazaletes, entre otros elementos metálicos conservados en su interior Foto: J.Noguera/X.Tomás.

1. Urnas que o bien no contenían metales en su interior o bien éstos eran muy escasos. Los arqueólogos realizaron la excavación de las mismas, siguiendo el método estratigráfico. El restaurador estaba en contacto permanentemente con ellos por si surgía algún problema de conservación durante el transcurso de la excavación. Aquí la figura del restaurador es de apoyo y supervisión.

2. Urnas con gran cantidad de metales en su interior. En este caso se trabajó en equipo: arqueólogo-restaurador-antropólogo. Se acordó el sistema de excavación. Los estratos superficiales fueron excavados por el arqueólogo y en el momento en que empezaban a aparecer los metales era el restaurador quien tomaba las riendas de la microexcavación. El protocolo que se siguió es el siguiente:

- Realización de una fotografía del estado del interior de la urna, donde se marcan los huesos a retirar para poder ir extrayendo también los elementos metálicos.
- Todos los huesos se guardan de manera individualizada y debidamente identificados para facilitar el posterior trabajo del antropólogo.
- En aquellos casos en que un hueso hubiese estado en contacto con una pieza metálica consolidada, se indica dicha información en la bolsa del hueso para que el antropólogo tenga toda la información.
- Cuando ya no quedan metales se extraen en bloque los huesos que quedan y se mandan al antropólogo.

Este método se ha ideado para facilitar el trabajo de los distintos especialistas implicados. El restaurador extrae los metales de la mejor manera y documentándolo bien

para sus futuros tratamientos y el antropólogo recibe parte de los huesos individualizados e identificados así como otros en bloque para poder proceder a su excavación como mejor le convenga.

3. Urnas con elementos de ajuar funerario metálico contenido en la tierra circundante exterior que se había mantenido para facilitar su traslado al laboratorio. En este caso se realiza en primer lugar la excavación de la tierra exterior, (por parte del restaurador) para poder recuperar los metales de la mejor manera posible con vistas a los posteriores trabajos de conservación-restauración en el laboratorio. Se sigue con la excavación del interior de la urna por parte del arqueólogo con la supervisión y ayuda del restaurador.



Figura 11. Ejemplo de la casística n°3. SP19 en proceso de excavación. Foto: A.Bertral.

Tratamientos de los elementos metálicos

Se han realizado tratamientos encaminados a facilitar el estudio de las piezas por parte de los arqueólogos, así como contribuir a la conservación a largo plazo de las mismas.

Estos tratamientos han sido sencillos y lo que se podría considerar tradicionales: documentación, examen organoléptico, limpieza y eliminación de productos de corrosión, adhesión de fragmentos (en los casos que ha sido necesario), capa de protección final (inhibición y consolidación) y embalaje final (Berdocou 1990; Mourey 1987; Selwyn 2004).

Se han realizado limpiezas mecánicas (Dremel, bisturí bajo la lupa binocular), y en casos puntuales donde se ha detectado corrosión más resistente se han aplicado tratamientos de agar-agar, sesquicarbonato sódico y óxido de plata (para eliminar los cloruros de cobre).

Estado final de las piezas y almacenaje

Las piezas se han almacenado en camas de polietileno hechas a medida que se han introducido en bolsas de plástico. Con ello se pretende facilitar el acceso de los arqueólogos a las piezas, una vez éstas entren en fase de estudio.



Figura 12. Pieza antes del tratamiento (R-ESQ 27) (arriba) y después (abajo) Foto: A. Bertral y M.C. Belarte

Todas las piezas se han guardado en cajas con gel de sílice para mantener una humedad relativa lo más estable posible. Se realiza un control periódico del estado del gel de sílice.

4. CONCLUSIONES

El ICAC es un centro de investigación que se dedica a los estudios en Arqueología Clásica, y a pesar de no contar con una unidad en Conservación-Restauración como tal, en los últimos años, algunos de sus equipos de investigación están tomando conciencia de la importancia y necesidad de poder contar con técnicos en conservación-restauración. En consecuencia, la colaboración es cada vez más estrecha y está creciendo el interés, por parte de los distintos equipos del ICAC, en consolidar la restauración de materiales arqueológicos como una disciplina auxiliar de la arqueología, teniéndola en cuenta en todo el proceso de investigación, e insiriéndola en su funcionamiento.



Figura 13. Caja donde se almacenan las piezas con gel de sílice. Foto: A. Bertral.

Además en la actualidad, desde el propio ICAC se está colaborando con otras instituciones en la investigación de nuevos métodos de limpieza y tratamientos de este tipo de materiales.

Creemos necesario reivindicar la importancia de la presencia de los restauradores en las excavaciones y en los centros de investigación, por distintos motivos:

- Porque la preservación de los materiales procedentes de la excavación debe estar en manos de profesionales cualificados.
- Porque un profesional sabe cómo actuar en cada caso, ganando así tiempo y eficacia.
- Porque trabajamos en equipos pluridisciplinares.

AGRADECIMIENTOS

Ayuntamiento de Uldecona
Ayuntamiento de La Secuita
Departamento de Cultura de la Generalitat de Catalunya
Estudiantes de Grado de Arqueología de la Universitat de Barcelona
Xavier Tomás (técnico de radiología del Hospital de la Santa Creu i Sant Pau de Barcelona).
Carme Badia (responsable de prensa del ICAC).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Belarte, M.C., et al. (2016). "Intervencions arqueològiques a la necròpolis ibèrica de Les Esquarterades (Uldecona, Montsià) 2014-2015" en *Actes de les I Jornades d'arqueologia de les Terres de l'Ebre, Tortosa, 6 i 7 de maig de 2016*, Departament de Cultura de la Generalitat de Catalunya, pp. 255-272.

Bertral, A., et al. (en prensa). "Archaeologists and conservator/restorers: teamwork needed for the study and conservation of archaeological heritage". YOCOCU. Madrid.

Berdocou, M.C. (1990). La conservation en archéologie. Ed. Masson. Paris.

Mourey, W. (1987). La conservation des antiquités métalliques: de la fouille au musée. Draguignan, LCRRA.

Pulga, S., Pedeli, C. (2013). Conservation Practices on archaeological excavations, Los Angeles, The Getty Conservation Institute,.

Selwyn, S. (2004). Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional, Ottawa, Canadian Conservation Institute.

NOTAS ACLARATORIAS

¹ <http://www.icac.cat/actualitat/noticies/2015/seminari-sobre-conservacio-i-restauracio-en-arqueologia/>

² <http://www.icac.cat/difusio/activitats-de-licac/agenda/ii-seminari-internacional-la-conservacio-i-restauracio-en-larqueologia/>

³ <http://www.icac.cat/actualitat/noticies/2016/la-restauracio-es-bona-quant-convergeix-amb-larqueologia/>

⁴ <http://www.icac.cat/actualitat/noticies/2015/en-qualsevol-excavacio-hi-ha-dhaver-un-restaurador/>

⁵ http://www.tarragonaradio.cat/contingut_programa/toquem_pedra_restauracio_i_arqueozoologia/1/838/8563

GESTIÓN Y CONSERVACIÓN DEL CONJUNTO MONETARIO DE LA FRAGATA NUESTRA SEÑORA DE LAS MERCEDES: RESTAURACIÓN DE 40.000 MONEDAS

Juan Luís Sierra Méndez¹, Milagros Buendía Ortuño¹

¹ Museo Nacional de Arqueología Subacuática

Autor de contacto: Juan Luís Sierra Méndez. Email: jluis.sierra@mecd.es.

Resumen

La recuperación de casi 600.000 monedas que forman parte del conjunto monetario de la fragata Nuestra Señora de las Mercedes ha sido un hito en la defensa del patrimonio cultural subacuático español. Tras su regreso a España, depositado y adscrito al Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena, recupera su valor como documento histórico y bien patrimonial, lo que ha hecho imprescindible una importante inversión en recursos y desarrollo de una metodología de trabajo específica. Se ha abordado la restauración de 40.000 monedas mediante limpieza y reducción química con el fin de devolverles la legibilidad y proporcionar monedas restauradas a la exposición itinerante el último viaje de la fragata Mercedes: la razón frente al expolio, y la exposición permanente del Museo Nacional de Arqueología Subacuática.

PALABRAS CLAVE: Fragata Nuestra Señora de las Mercedes, Patrimonio cultural subacuático, Arqueología subacuática, Conservación.

1. INTRODUCCIÓN

Después de un largo proceso legal que duró cinco años, el 22 de septiembre de 2009 el juzgado de Tampa dictaminó que la empresa *Odyssey Marine Exploration* debía devolver todo el material extraído durante sus actividades en aguas internacionales del océano Atlántico en 2007. Dicho material pertenecía a la fragata española Nuestra Señora de las Mercedes, buque de guerra hundido en octubre de 1804 por la armada inglesa frente a las costas del Algarve, que transportaba un importante cargamento monetario y que partió del puerto del Callao (Lima) con destino Cádiz. Según la documentación histórica y administrativa existente, llevaba una carga aproximada de «800.000 monedas, de oro y plata y variados productos como cascarilla (quinina), lana de vicuña, lingotes de estaño y cobre, y cañones de bronce».

Considerada irrevocablemente como propiedad del Estado español, por lo tanto integrante de su patrimonio histórico, el cargamento fue trasladado a España el 23 de febrero de 2012 y depositado en la Secretaría de Estado de Cultura en Madrid. Después de varios meses de trabajo para elaborar el inventario se trasladaron en Diciembre de ese mismo año al Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena 574.553 monedas, la inmensa mayoría son reales de a 8 de finales del s. XVIII y principios del XIX, donde quedaron definitivamente adscritas a su colección.

Las monedas están contenidas en 552 cubos cuadrangulares y 120 botes cilíndricos, y sumergidas en diversas soluciones acuosas. Presentan distintos estados de conservación debido a tratamientos previos no documentados por la empresa cazatesoros: agregadas en grandes y pequeños bloques, desagregadas con y sin productos de corrosión en superficie y algunas pocas restauradas.



Figura 1. Conjunto monetario en los almacenes del Museo Nacional de Arqueología Subacuática de Cartagena.

2. OBJETIVOS

Ante la complejidad que supone conservar y gestionar un volumen tan grande de monedas, resultó imprescindible establecer la situación inicial de la que partíamos y los objetivos que queríamos alcanzar. Uno de ellos consistió en acometer con urgencia la restauración de 40.000 monedas para darles legibilidad y contribuir a las exposiciones permanente e itinerante sobre la recuperación del cargamento de la fragata Mercedes.

Una de las primeras acciones emprendidas fue la formación de un comité de especialistas formado por conservadores, profesores de universidad especializados en numismática y técnicos en conservación para consensuar las estrategias de documentación, conservación-restauración e investigación.

Además de los primeros estudios analíticos de los líquidos en los que las monedas venían sumergidas y algunas muestras de productos de corrosión por parte del Instituto de Patrimonio Cultural de España, el Servicio de Asistencia a la Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena trabajó en estrecha colaboración con el Museo Nacional de Arqueología Subacuática en la caracterización de las monedas desde su estado inicial hasta el final en los tratamientos de conservación aplicados. Los resultados fueron presentados a la comisión de especialistas y valorados para determinar el procedimiento de conservación más adecuado para el conjunto monetario en general, y de las 40.000 monedas seleccionadas para las exposiciones permanente e itinerante en particular.

2.1. Caracterización del estado de conservación inicial

Para garantizar la conservación del conjunto monetario fue necesario definir con precisión el contenido de cada cubo, el tipo de monedas que contiene y la conductividad, pH y determinación de concentración de cobre y plata de los líquidos en los que están sumergidas. De forma periódica, cada seis meses, tomamos muestras de los líquidos de los cubos en los que estaban las monedas para realizar un seguimiento de su evolución y priorizar las actuaciones.

De forma particular, durante todo el año 2013 y casi la mitad de 2014, centramos los esfuerzos en el tratamiento de las monedas que formaron parte de las exposiciones permanente e itinerante, un total de 40.000 monedas.

La plata es uno de los metales más nobles, sin embargo, la presencia de cloruros y sulfuros en ambientes marinos aumenta la reactividad del metal y la formación de capas insolubles de sulfuros o cloruros sobre su superficie. Cuando los objetos de plata son recuperados del mar, frecuentemente se presentan en una estructura

de tres capas, en el centro, la aleación metálica, en el exterior productos de corrosión y cobre de material calcáreo, y entre ambas los haluros o sulfuros de plata (North 1987). La coloración pardo-rojiza que presentan numerosas monedas y bloques de ellas es debida a la contaminación de óxidos de hierro.

Los productos de corrosión más comunes en objetos de aleación de plata provenientes del medio marino aeróbico son una mezcla de cloruros y bromuros de plata (AgClBr , embolita) (AgCl , clorargirita) y mayoritariamente sulfuros (Ag_2S , acantita) en medios anaeróbicos. Por otro lado, el cobre se oxida preferentemente resultando varios productos de corrosión que incluyen cloruros (CuCl , nantokita), hidroxiclорuros como paratacamita y atacamita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) y carbonatos como malaquita y azurita ($\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$).

Un exhaustivo estudio analítico previo, mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos x (MEB-EDS) y difracción de rayos x (DRX), nos permitió realizar una descripción pormenorizada del estado de conservación que presentaban las monedas en el momento de su recepción en el museo, hasta cinco diferentes, que son descritos a continuación.

Las monedas del Grupo 1 son minoritarias, apenas un cubo, se trata de monedas brillantes que no han sido gravemente corroídas, conservan casi toda su superficie original y destacan manchas oscuras de distinto tamaño y distribución. Los análisis de MEB-EDS y DRX sobre estos residuos oscuros ofrecen una gran concentración de azufre y la presencia de cristales de akantita.

El Grupo 2 corresponde a las monedas oscuras con amplias superficies de color blanquecino, que se distribuye, preferentemente, en la parte exterior de las monedas mientras que las zonas oscuras se limitan a la parte central. El análisis elemental realizado por MEB-EDS y el difractograma de RX muestran que ambas superficies están constituidas, mayoritariamente, por plata.

Grupo 3, las monedas de coloración gris-violácea, saturadas en clorargirita rica en bromo, embolita y bromargirita. Las monedas de este grupo presentan unas alteraciones debidas a intervenciones realizadas por la empresa Odyssey, que eliminaron los productos de corrosión de cobre por disolución mediante ataque ácido. Las analíticas realizadas por el Instituto de Patrimonio Cultural de España, sobre los líquidos donde estaban sumergidas las monedas lo confirmaron.

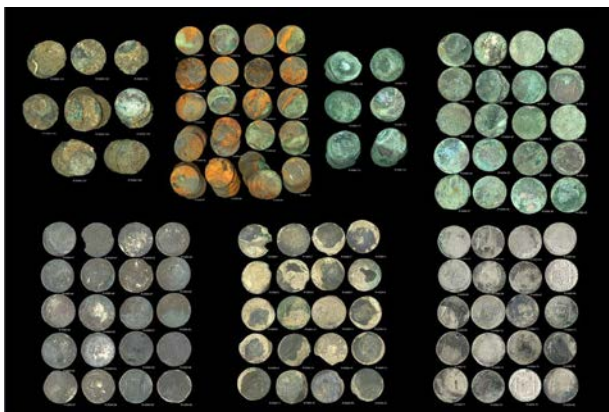


Figura 2. Clasificación de monedas según el estado de conservación inicial.

Grupo 4, monedas con una potente capa de productos de corrosión de cobre de color verdoso, son fases originales de oxidación de las monedas en el lecho marino, en ambientes aeróbicos. Aunque existen monedas sueltas, la mayoría se encuentran unidas a otra u otras por «soldadura química». Los estudios analíticos que hemos realizado confirman la existencia de distintos cristales de cobre, el color verde oscuro es debido a la presencia de carbonatos y el color verde claro corresponde a oxocloruros de cobre, mayoritariamente.

Los análisis por difracción de RX confirman la existencia de atacamita y paratacamita.

Los grupos 3 y 4 son los mayoritarios con diferencia frente al resto.

Por último, el Grupo 5 son monedas que, además de presentar productos de corrosión de cobre, también tienen amplias superficies de coloración parda y rojiza, como consecuencia de una contaminación externa de la oxidación del material ferroso adyacente.

La difracción de rayos x identificó dichas formas cristalinas como lepidocrocita, mayoritariamente, además de goetita, y presencia de paratacamita.

La descripción de los distintos estados de conservación permitió interpretar lo que le ha sucedido a las monedas durante el período de inmersión hasta que fueron extraídas. Las monedas están constituidas por aleación de plata de ley de 925 milésimas, lo que condiciona la corrosión que se forma sobre la superficie original de las monedas.

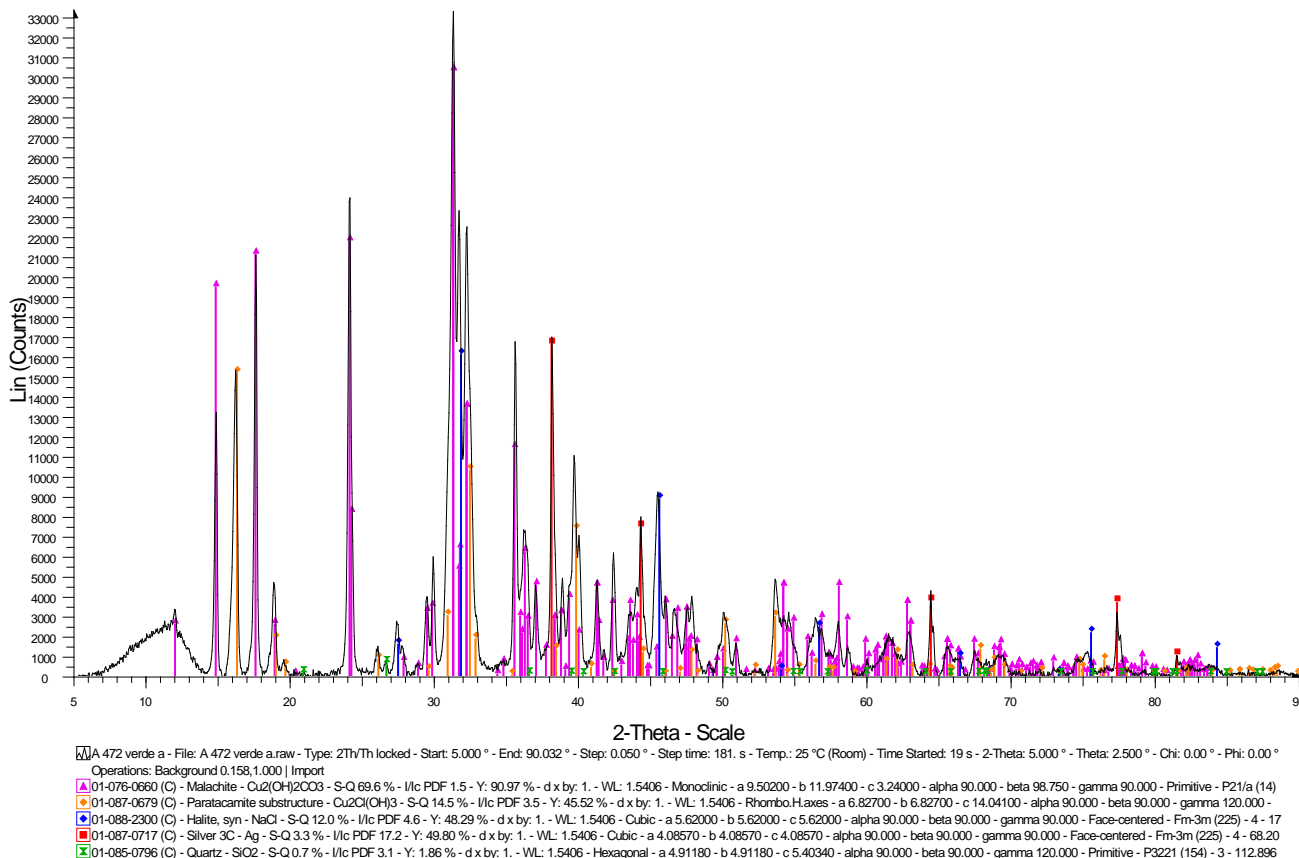


Figura 3. Difractograma inicial del estado de conservación del grupo 4

2.2. Selección de tratamientos

Una de las decisiones adoptada por la comisión de especialistas fue el tratamiento de conservación para las monedas destinadas a formar parte de las exposiciones.

Todos los grupos, en mayor o menor medida, tienen productos de corrosión de cobre. Ante la necesidad de estabilizar las monedas se testaron una serie de tratamientos de desconcreción, decloruración y reducción química. Los tratamientos que resultaron más eficaces para la eliminación de productos de corrosión de cobre fueron los agentes quelantes, como la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA-Na₂). Las manchas pardas y rojizas provocadas por la contaminación de productos de corrosión de hierro pueden ser retiradas con buenos resultados con el uso de ácido oxálico.

Para la reducción de los haluros de plata, cloruros y bromuros, aun siendo muy estables, dificultan la lectura de las monedas debido a que se presentan como estratos blandos muy gruesos. Para ello seleccionamos el tratamiento de inmersión en ditionito sódico en medio alcalino. Este tratamiento ofrece buenos resultados, pero necesita de una limpieza posterior limpieza de la superficie de la moneda.

Las monedas del grupo 3, sólo presentaban un tipo de productos de corrosión, los de plata, a diferencia de las monedas del grupo 4, que presentaban productos de corrosión de cobre y plata. Se estimó adecuado seleccionar las monedas del grupo 3 porque la inversión en tiempo y recursos sería menor, y el tratamiento de conservación que se aplicarían, en base a las experiencias realizadas en el laboratorio de conservación del museo, y como tratamientos de conservación más idóneos a tal fin, los de decloruración con EDTA disódico y posterior reducción electroquímica con ditionito alcalino.

3. METODOLOGÍA

Las razones por las que se deben tratar las monedas de plata son: estéticas, para retirar las gruesas capas de corrosión que las desfiguran impidiendo observar sus detalles, reducir los minerales de corrosión negruzcos a un estado metálico, y por razones de estabilidad, eliminar los cloruros presentes en los productos de corrosión de cobre procedente de la aleación de la plata (Hamilton, 2011). Ante la necesidad de devolver su aspecto natural a tal cantidad de monedas se seleccionó el método de reducción con ditionito alcalino, relativamente barato, sencillo y eficiente para la reducción uniforme de los productos de corrosión de la plata a plata metálica. El método fue descrito por MacLeod y North, 1979 para tratar grandes conjuntos de monedas de plata. Básicamente consiste en realizar

una limpieza química previa para eliminar restos calcáreos que a menudo llevan adheridas los objetos de plata de origen submarino seguido por el tratamiento de reducción por inmersión en ditionito alcalino.

1.- Primer enjuague.

Las monedas seleccionadas para la restauración se encontraban sumergidas en agua ligeramente ácida (pH 5.5), por lo que no tenían adheridas costras calcáreas. Para iniciar los tratamientos se lavaron previamente las monedas para eliminar cualquier resto de anteriores intervenciones realizadas.

2.- Eliminación de las sales de cobre y otras incrustaciones marinas.

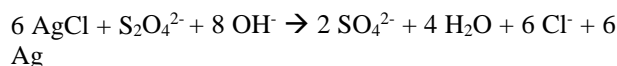
Este primer tratamiento permite eliminar de una manera controlada los oxiclорuros y cloruros de cobre presente en las monedas. Es sumamente importante la remoción de estas sales, no sólo por su inestabilidad química, sino porque producen manchas negruzcas sobre la superficie de la aleación de plata en el proceso posterior de reducción. Se introdujeron las monedas en lotes de 1.000 en una solución de EDTA-Na₂ al 5 % en agua destilada y permanecieron sumergidas durante siete días. Los tratamientos se repitieron hasta la completa eliminación de los cloruros de cobre. Posteriormente se cepillaron y neutralizaron mediante el lavado con agua de red y agua destilada.

3.- Tratamientos con Ditionito.

Las monedas se someten por lotes a un tratamiento de reducción química con Ditionito sódico alcalino (4% de hidróxido de sodio + 6% de hidroxisulfito sódico en agua desionizada).

Tras este último tratamiento se presentan con una gruesa capa de haluros de plata negruzcos que dificultan la lectura de la moneda.

El ditionito induce la reducción uniforme de los productos de corrosión de la plata a plata metálica (MacLeod y North, 1979).



Los lotes de 1000 monedas se introducen en bidones estancos de 50 litros y se llenan completamente con la disolución para evitar la oxidación del ditionito por el aire. Diariamente se voltean los bidones para asegurar el completo contacto de la disolución con todas las superficies de las monedas, y este proceso se repite durante diez días.



Figura 4. Antes y después del tratamiento de remoción de sales de cobre sobre las monedas de un cubo.

Una vez finalizado el tratamiento de reducción se realiza el enjuague y lavado de las monedas para eliminar cualquier residuo producido por los agentes químicos.



Figura 5. Moneda tras el tratamiento de reducción con ditonito alcalino y detalle de limpieza mecánica a la izquierda.

4. - Limpieza final.

El proceso de acabado de las monedas es la remoción de los productos de reducción. Una vez lavadas las monedas sigue permaneciendo un residuo oscuro pulverulento, como un velo superficial.

La eliminación de este velo se realizó mediante la utilización de tornos equipados con discos de algodón, que con la instalación de variadores de frecuencia para regular la velocidad permitió un control muy preciso de la acción mecánica.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultado

Las monedas de plata recuperadas en yacimientos arqueológicos submarinos son muy inestables y requieren tratamientos para prevenir su deterioro irreversible (Hamilton, 1999). Sin embargo, son las capas de corrosión las que forman una barrera física frente a los agentes ambientales. Es bien conocido que la plata desnuda se vuelve reactiva y sufre procesos de sulfuración provocando su empañamiento. Tras los tratamientos aplicados resulta imprescindible el control ambiental durante la exposición de las monedas, limitando la humedad relativa al valor más bajo posible, mediante absorbentes de humedad, y evitando agentes contaminantes con la utilización de vitrinas herméticas y agentes anticorrosión.

Se ha logrado trabajar con lotes grandes de monedas de manera eficaz mediante tratamientos de reducción con ditonito alcalino previa disolución de los productos de alteración de cobre con EDTA- Na_2 .

Las monedas tratadas ofrecen una apariencia natural, de color grisáceo y con ligero brillo metálico. En la mayoría de los casos, las monedas recuperaron su legibilidad. Cuando los detalles son conservados en la corrosión, parece que se realzan sus superficies con estos tratamientos (Ganiaris, 1998). No obstante, tras doscientos años sumergidas en el entorno marino, las monedas perdieron su superficie original.

5. CONCLUSIONES

El método descrito por North para tratar monedas de plata de procedencia submarina ha resultado muy eficaz en la restauración de las mismas y ha permitido trabajar con grandes lotes.

La conservación, investigación y difusión deben contribuir a poner a disposición de la sociedad un patrimonio que legalmente le pertenece y el resultado debe ser un estímulo para que las administraciones públicas dispongan los medios necesarios para evitar la destrucción del patrimonio cultural subacuático.



Figura 6. Monedas restauradas en exposición, Museo Arqueológico Nacional 2014.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a la Universidad Politécnica de Cartagena, en especial al Servicio de Instrumentación Tecnológica, el apoyo prestado en los servicios de asesoría y análisis instrumental.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arnold, M. y F. Osorio, (1998). "Introducción a los Conceptos Básicos de la Teoría General del Sistemas" en Revista Cinta de Moebio [En Línea] No. 3. Abril 1998, Universidad de Chile, disponible en: <http://rehue.csociales.uchile.cl/publicaciones/moebio/03/frames45.htm> [Accesado el 20 de enero de 2005].

Contreras Vargas, J. (2010). "El camino de la fórmula: el caso del uso de tiourea para limpieza de plata", Revista Internacional de conservación, restauración y museología, 1, pp. 45-52.

Costa, V. (2001). "The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation" en *Reviews in Conservation*, 2, pp. 19-35.

Cronyn, J.M., (1990). *The Elements of Archaeological Conservation*, London/ New York.

Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.T., y Costa, V. (2009). *Electrochemical methods in archaeometry, conservation and restoration*, Berlin, Springer.

Ganiaris, H. (1998). "Reduction with gain: the treatment of excavated silver coins with alkaline dithionite" en Brown, D. y Jones, J. (eds.), *Look after the pennies: numismatics and conservation in the 1990s*, Londres, Archetype Publications.

Hamilton, D. (1999b). *Methods of Conserving Archaeological Material from Underwater Sites*, Texas. [En línea] 29 julio 2015,

<http://nautarch.tamu.edu/CRL/conservationmanual/ConservationManual.pdf>

Macleod, I.D., Schindelholz, E. (2004). "Surface analysis of corroded silver coins from the wreck of the San Pedro de Alcántara (1786)" en *Metal 04. Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Canberra, Australia, 4-8 octubre de 2004

Mourey, W. (1987). *La conservation des antiquités métalliques, de la fouille au musée*. L.C.R.R.A., Draguignan.

North, N.A., (1987). "Conservation of metals" en Pearson, C. (ed.), *Conservation of marine archaeological objects*. London, Butterworths.

Abdel-Kareem, O., Al-Zahrani, A., Al-Sadoun, A. (2016). "Authentication and conservation of marine archaeological coins excavated from underwater of the Red sea, Saudi Arabia" en *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 16 (2), pp. 107-118.

Pearson, C., (1987). *Conservation of Marine Archaeological Objects*. London.

Rivera Díaz, J.A. (2004). *Restauración y conservación de metales arqueológicos submarinos: plata y bronce*. Objetos provenientes del naufragio del galeón español San Diego, Universidad de Chile, Memoria de posgrado.

Stemann-Petersen, K., Taarnskov, B. (2007). "Electrolytic cleaning of silver and gilt silver threads in silk textiles" en *Interim meeting of the ICOM-CCMetal WG*, Amsterdam.

ESTUDIOS CIENTÍFICOS Y TRATAMIENTOS DE CONSERVACIÓN-RESTAURACIÓN DEL CONJUNTO DE ORFEBRERÍA MEDIEVAL DEL MUSEO DE L'ALMUDI (XÀTIVA)

Betlem Martínez Pla¹, Isabel Martínez Lázaro¹, Antonio Doménech-Carbó², M^a Teresa Doménech-Carbó³

¹Freelance, Valencia, España

²Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia, España

³Instituto de Restauración del Patrimonio, Universidad Politécnica de Valencia

Autor de contacto: Betlem Martínez Pla. Email: betlemmartinez@gmail.com

Resumen

Entre los distintos materiales que se han ido recuperando en las excavaciones realizadas desde 1987 en el yacimiento arqueológico Camí la Bola (Xàtiva, Valencia) han aparecido múltiples piezas de orfebrería. Este cementerio musulmán ha proporcionado piezas inusuales en este tipo de enterramientos como son el conjunto de pendientes de plata y plata dorada que se presentan en este trabajo. A fin de establecer los tratamientos de conservación-restauración para estabilizar los procesos de deterioro, se han aplicado diferentes métodos de examen y análisis mediante diversas técnicas (Radiografía, Voltamperometría (VMP) y SEM/EDX) con intención de establecer el estado de conservación e identificar y caracterizar los materiales constitutivos, la tecnología de dorado y los productos de alteración de la lámina de plata.

Palabras clave: Plata dorada, voltamperometría de micropartículas, conservación-restauración, SEM/EDX

Abstract

Several metallic pieces have been discovered among the different materials from the excavations carried out since 1987 at the archaeological site of Camí la Bola (Xàtiva, Valencia). This Muslim cemetery has provided unusual pieces in this type of burial such as the set of silver and gilded silver earrings presented in this work. In order to establish the conservation-restoration treatments to stabilize the deterioration processes, different methods of examination and analysis has been applied (Radiography, Voltammetry (VMP) and SEM / EDX) with the goal of characterizing the state of conservation and identifying the constituent materials, the gilding technology and the alteration products of the silver foil.

Key words: Gilded silver, voltammetry, conservation-restoration, SEM / EDX

1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA Y CRONOLOGÍA

El conjunto histórico de Xàtiva es un inmenso yacimiento arqueológico en el que, en cumplimiento de la Ley del Patrimonio Cultural Valenciano, se desarrollan intervenciones arqueológicas previas al inicio de cualquier obra que deba afectar al sedimento arqueológico. Uno de los periodos más relevantes de su historia es el periodo medieval y especialmente el momento de dominación musulmana.

Aunque no se dispone de datos concretos, parece cierto que la llegada a Xàtiva de los ocupantes musulmanes se

produjo en la primera mitad del siglo VIII. Desde ese momento y hasta su expulsión de la península (S.XVII) la población musulmana fue uno de los pilares fundamentales de la sociedad setabense y principal responsable de la estructura urbana del conjunto histórico de la ciudad.

El desarrollo urbano y los acontecimientos históricos, especialmente la conquista cristiana de la ciudad a mediados del siglo XIII, llevaron a que las viviendas sobrepasaran el límite que marcaban las murallas, generando un amplio barrio al oeste del recinto amurallado, en el que se concentró toda la población de religión musulmana tras su expulsión del recinto amurallado decretada por Jaume I.

Así pues, la ciudad de Xàtiva contó con un núcleo de población musulmana durante más de ocho siglos en los que mantuvieron los modos de vida y de costumbres que se derivan de sus preceptos religiosos. Entre éstos se encuentran la manera en que se trata el cuerpo de la persona fallecida y las características del lugar y modo de enterramiento (Figura 1).

Aunque estas directrices están bien definidas y, en general, se mantienen inalteradas a lo largo del tiempo, en ocasiones parece producirse una cierta relajación en esas costumbres que ha supuesto que llegaran hasta nosotros interesantes restos materiales.



Figura 1. Cementerio musulmán Camí la Bola (Xàtiva).

Cabe matizar que el rito de enterramiento de un creyente musulmán exige que la fosa esté sobre terreno virgen, con una orientación determinada (Figura 2), y que se deposite el cuerpo desnudo envuelto en un sudario, sin signos de ostentación.



Figura 2. Tumba CB-06. UE 1254

Entre las más de dos mil tumbas musulmanas excavadas en Xàtiva hemos encontrado diversos hallazgos inusuales (Figura 3), relacionados posiblemente con esos periodos

de relajación en las costumbres a las que aludimos. Se trata mayoritariamente de pendientes, anillos y alguna pulsera.

Resulta complicado precisar la cronología de los enterramientos puesto que las fosas se abren en entornos deshabitados, arqueológicamente estériles, y se vuelven a rellenar con la misma tierra. Así, tan solo se cuenta con los restos óseos para definir el momento de uso de ese espacio de la necrópolis. Sin entrar a matizar momentos cronológicos, se entiende que los lugares de enterramiento se van alejando paulatinamente de la ciudad, de tal modo que el cementerio del Camí la Bola, de donde procede buena parte de las piezas restauradas, fue receptor de enterramientos durante un amplísimo periodo, desde el siglo XII al XVI.



Figura 3. Hallazgo de arracada de plata en la tumba CB-06 UE1254. Campaña 2006

Las tumbas en que aparecieron la mayoría de las joyas intervenidas corresponden, en teoría, a la zona más moderna de la necrópolis que podría situarse, grosso modo, a finales del siglo XV.

2. LA COLECCIÓN

Se escogieron un grupo representativo de distintos accesorios ornamentales realizados con distintas técnicas y materiales (Figuras 4 y 5). En ocasiones se ha conservado el par de pendientes completo.



Figura 4. Detalle de la filigrana torsionada.



Figura 5. Detalle de los caracteres cúficos.



Figura 7. Pendiente Tipo I de esfera hueca decorada con círculos y montada en aro. Todo realizado en plata dorada

2.1. Descripción



Figura 6. Estado inicial del conjunto de piezas de orfebrería. Tipo I Aro con esfera hueca

El conjunto de arracadas tipo I, presentan una composición bastante simple formada por un aro de plata en el que se ensarta una bola, formada por dos semiesferas soldadas por la zona diametral que configuran la perla hueca. Se utiliza la técnica de martilleo de la lámina de plata en un molde y posteriormente se une mediante soldadura con hilo plano de plata. En la superficie aparece una decoración de dibujos geométricos formando círculos realizados con hilo de plata plano y soldado sobre la placa (Figura 6 y 7). El pendiente se cierra mediante los extremos del aro en forma de ganchete. La técnica utilizada por estos orfebres ya las usaron los romanos e hispanogodos (García Fuentes, 1965-66).

En el conjunto estudiado se encuentran algunas piezas en las que la bola insertada presenta un tratamiento de dorado sobre la lámina de plata (Figura 7). El conjunto de pendientes tipo II están realizados con doble lámina de plata o plata dorada sobre estructura interna perimetrada por una tira también de plata.



Figura 8. Estado inicial del conjunto de piezas de orfebrería. Tipo II: Aro con doble lámina de plata trabajada sobre estructura interna

Su forma es trilobular, uno de los pares, con caracteres distintos en las dos caras de la plancha (la mano de Fátima y la flor de lis) y otro par solamente está repujado sobre toda la superficie de las placas de plata. Los caracteres formados por hilos de plata de filigrana torsionada están soldados a la placa y, en algunos de ellos, esta filigrana recorre toda la zona perimetral (Figura 8 y 9). Un ejemplar presenta caracteres cúficos en ambas caras.

Una de las piezas más delicadas del tipo II es un único pendiente realizado en lámina de plata dorada (Figura 9). La manufactura de esta pieza presenta un trabajo particularmente exquisito. Aunque tiene una forma similar en cuanto a la utilización de placas paralelas y cerradas por una lámina perimetral, está realizada con placas recortadas a modo de celosías decoradas con pequeños círculos. Además está decorada con filigrana de hilo torsionado.

El diámetro de los aros oscilaba alrededor de los 3 cm. Y el diámetro de la bola 1,3 - 1,5 cm. Los pendientes planos entre 3 x 3 cm.; y 2,3 x 2 cm.; 1,5 x 1,5 cm.

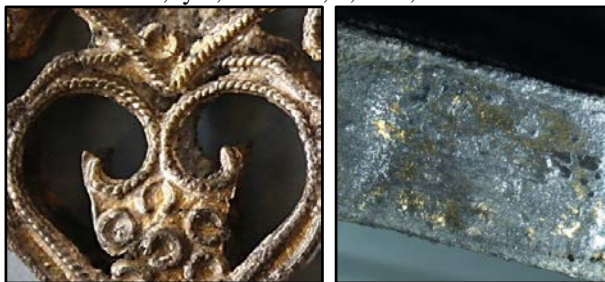


Figura 9. Pendiente Tipo II realizado con doble lámina decorada con círculos adheridos y recortada a modo de celosía rematada con hilo torsionado. Las dos láminas se mantienen sobre una estructura de tabiquillos de plata y una lámina perimetral de plata dorada (dcha)

2.2. ESTADO DE CONSERVACIÓN

Las piezas que integran esta colección se encuentran en general en un delicado estado de conservación que, dependiendo de la manufactura y geometría de la pieza, varía el grado de deterioro, sobre todo en lo que a daños mecánicos se refiere.

Los daños mecánicos más relevantes se deben a deformaciones, abolladuras, falta de cohesión, fracturas y fisuras en las zonas de tensión de la lámina (Figura 10). También pérdidas de material constitutivo en zonas puntuales y fracturas en algunos de los aros de los colgantes, que presentan una avanzada mineralización. En este sentido hay que puntualizar que estos procesos, en los interviene en gran medida el periodo de enterramiento (Guichen, (1984) y posterior almacenamiento en condiciones poco favorables, no hay que descartar los deterioros y desgaste lógicos producidos durante el periodo de vida útil.



Figura 10. Daños estructurales y mecánicos de la lámina de plata.

Son menos abundantes los daños estructurales en los colgantes del tipo I, aunque no menos dañinos. Encontramos pequeños agujeros como consecuencia de la mineralización y consiguiente fragilidad del material y alguna separación entre láminas por pérdida de la soldadura (Figura 10).

Los colgantes tipo II, de manufactura más compleja y con más elementos ornamentales realizados tanto con hilo plano, como con hilo torsionado en filigrana presentan mayor deterioro estructural, como se puede apreciar en las radiografías (Figura 11).



Figura 11. Estado inicial y radiografías con estructuras internas e identificación de las zonas más debilitadas por la mineralización. Radiografías J. Madrid. UPV.

Además de los daños mecánicos, otro de los graves problemas generalizados en estas piezas es la formación de productos de alteración de la plata asociada a procesos de corrosión (sulfuros y cloruros básicamente) que, de forma más o menos homogénea según piezas, afectan a

la superficie, tanto sobre la plata, como en la plata dorada (Figura 12).

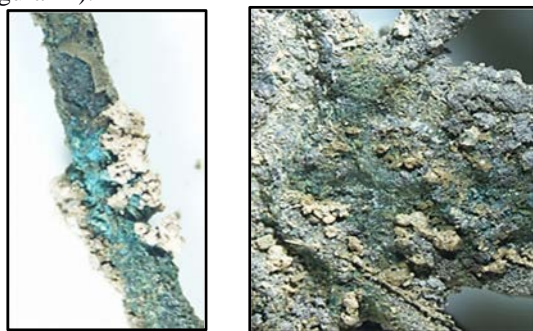


Figura 12. Estado inicial de conservación. Concreciones terrosas, granos de sílice y productos de corrosión de Cu y Ag.

La observación bajo lupa ha puesto de manifiesto la usura en algunas zonas doradas, sobre todo en las partes sobresalientes de la decoración donde el rozamiento ha sido mayor (Figura 13). Sobre esta primera capa uniforme de corrosión aparecen concreciones terrosas, carbonatos y granos de sílice en zonas puntuales (Figuras 12 y 13), así como pequeñas costras de tonos verdes a causa del cobre presente en la aleación (Scott, D. 1983), como se puede observar en la figura 13.



Figura 13. Productos de corrosión en pendiente de Tipo II y detalle de lámina de oro en esfera de Tipo I

3. METODOLOGÍA

El estudio analítico sobre los materiales se centró en definir los procesos de alteración y caracterizar los productos de corrosión para emitir, con mayor precisión, un diagnóstico del deterioro y aplicar de forma más eficaz el tratamiento de conservación-restauración.

Las técnicas utilizadas han sido: una primera observación bajo lupa estereoscópica, inspección radiográfica, análisis mediante técnicas electroquímicas (VIMP) y microscopia electrónica de barrido SEM acoplada a un sistema de microanálisis EDX.

El tamaño de los objetos analizados permitió el estudio con SEM sobre la pieza, sin toma de muestras. Respecto a los análisis mediante técnicas electroquímicas, se realizó una toma de micropartículas mínimamente invasiva detallada a continuación.

3.1. Voltamperometría

Las muestras de objetos de plata procedentes del yacimiento del camí de la Bola se estudiaron mediante voltamperometría de partículas inmovilizadas (*voltammetry of immobilized particles*, VIMP), una técnica electroquímica de estado sólido desarrollada por Scholz [Scholz et al., 1998; Scholz et al. 2014], que permite utilizar cantidades nonamétricas de muestra y que resulta de aplicación en una variada serie de contextos (Doménech-Carbó et al., 2013), incluyendo una extensa aplicación en Arqueometría, Conservación y Restauración del patrimonio (Doménech-Carbó et. Al, 2009).

Las muestras se tomaron mediante el procedimiento abrasivo ‘one-touch’ (Doménech-Carbó et al., 2011) utilizando electrodos de grafito (Staedtler HB, diámetro 2 mm). Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en disolución tampón HAc/NaAc en agua, concentración total 0,25 M y pH 4,75. Se empleó una celda HB con electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M NaCl) y electrodo auxiliar de platino utilizando un equipo potencióstático portátil

3.2. Análisis SEM/EDX

La combinación de SEM/EDX ha resultado muy útil dado el reducido tamaño de los pendientes. Fue posible analizarlos directamente en la cámara estanca al vacío, sin necesidad de hacer toma de muestras. Con el MEB se obtienen imágenes de electrones secundarios o retrodispersados para ver la microestructura de los elementos de corrosión y la ubicación de los productos. La aplicación técnica EDX detecta los elementos químicos de la composición y las trazas que pueden determinar la tecnología del dorado.

Los datos se han obtenido con un equipo: Joel JSM 6300 Microscopio electrónico de barrido, operando con un Link-Oxford-Isis-ray Sistema de microanálisis de Rayos X. Las condiciones analíticas son: 20KV voltaje, 2x10⁻⁹ A corriente de, ánodo y 15 mm. Distancia de trabajo de detector de Rayos X.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Voltamperometría

La Figura 14 muestra los voltamperogramas de onda cuadrada registrados para las muestras a,b) UE 113805 y c,d) UE 1113 ancladas sobre electrodo de grafito en contacto con una disolución de HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Estas muestras pueden considerarse representativas de los comportamientos extremos registrados en las diferentes muestras de la serie. En el primer caso, cuando se efectúa el barrido de potenciales en sentido negativo (Figura 14a) la principal señal catódica aparece hacia -0,50 V y debe atribuirse a la reducción de Ag_2S [Cepriá et al. 2001; Capelo, et al. 2013; Doménech-Carbó, et al. 2012) mientras que, al efectuar el barrido de potenciales en sentido positivo (Figura 1b), aparecen picos de redisolución anódica (*stripping*) a +0,10, +0,25 y +0,50 V.

El primer pico debe atribuirse a la oxidación de depósitos de plata metálica formados en los procesos previos de reducción de los correspondientes productos de corrosión, mientras que los dos segundos podrían corresponder a la oxidación de cristales de plata de diferente cristalinidad a acetato de plata insoluble y a iones plata, respectivamente y sugieren la presencia de una corrosión relativamente modesta esencialmente constituida por Ag_2S .

En el caso de la muestra UE1113, el voltamperograma de barrido en sentido negativo (Figura 14c) muestra un único pico catódico a -0,10 V, asignable a la reducción de AgCl , mientras que la región anódica (Figura 14d) muestra casi exclusivamente la señal de *stripping* a +0,50 V. En este caso el producto principal de corrosión sería el AgCl .

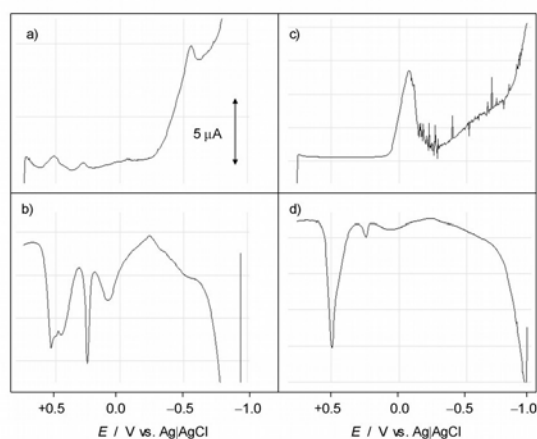


Figura 14. Voltamperogramas de onda cuadrada de las muestras a,b) UE 1138 y c,d) UE 1113 ancladas sobre electrodo de grafito en contacto con una disolución de HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Barrido de potenciales a,c) iniciado a +0,75 V en sentido negativo y b,d) iniciado a -1,05 V en sentido positivo. Altura del impulso de potencial 4 mV, amplitud de onda cuadrada 25 mV, frecuencia 5 Hz.

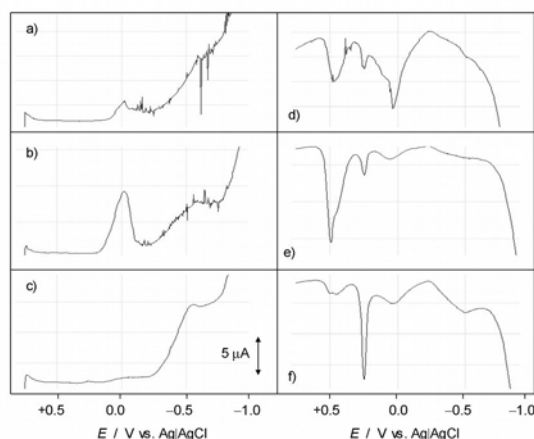


Figura 15. Voltamperogramas de onda cuadrada con barrido de potenciales en sentido a-c) negativo y d-f) positivo de las muestras a,c) “bola dorada”, b,e) UE 1371 y c,f) UE 1316 ancladas sobre electrodo de grafito en contacto con una disolución de HAc/NaAc 0,25 M, pH 4,75. Altura del impulso de potencial 4 mV, amplitud de onda cuadrada 25 mV, frecuencia 5 Hz.

Cabe resaltar la relativamente elevada variabilidad en la respuesta voltamperométrica de las diferentes muestras, que puede apreciarse en la Figura 15. En ella se recogen los voltamperogramas de onda cuadrada con barrido de potenciales en sentido a-c) negativo y d-f) positivo de las muestras a,c) “bola dorada”, b,e) UE 1371 y c,f) UE 1316, pudiendo observarse la coexistencia de las señales anteriormente mencionadas pero con diferentes alturas relativas en cada caso. Cabe concluir la existencia de una variabilidad significativa tanto en los productos de corrosión principales (AgCl y/o Ag_2S) como en la estructura metalográfica de los diferentes objetos que sería responsable de la diferente altura relativa de los procesos de redisolución anódica observados en los barridos en sentido positivo.

4.2. SEM/EDX

El estudio analítico de los productos de corrosión se complementó mediante técnicas tradicionales de microscopía electrónica (SEM/EDX). Los resultados muestran una combinación de elementos que confirman principalmente la presencia de cloruros (AgCl) y sulfuros (Ag_2S), así como otros compuestos como carbonatos, óxidos y silicatos.

En la Figura 16 vemos el espectro de una pieza de plata del tipo II en la que además de confirmar la presencia de los productos de corrosión queda reflejada la composición de la aleación de plata. Se trata de una plata de gran pureza en la que tan sólo aparece un 2% de Cu como elemento minoritario (Tabla I).

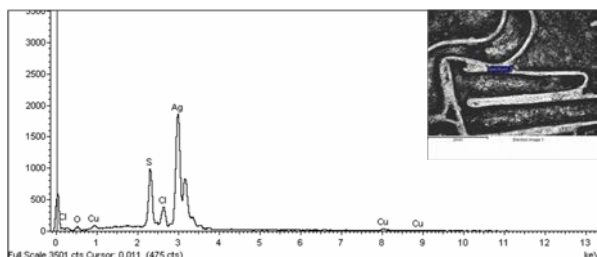


Figura 16. Espectro EDX donde se observa la presencia de cloruros y sulfuros de Ag

Tabla I. Composición química media (%) del pendiente de plata tipo II (mano de Fátima)

Ag%	Cu%	S%	Cl%	O%
73,96	2,01	12,28	4,23	7,52

Como vemos en las figuras 17 y 18, la microscopía electrónica asociada a la pieza de plata dorada nos muestra las distintas capas de elementos metálicos y su distribución en superficie. Dado su avanzado estado de deterioro, en algunas zonas la lámina de oro se ha perdido por completo.

La presencia de mercurio confirma en la figura 18 la técnica de dorado en caliente o también denominada doradura al fuego con amalgama de mercurio.

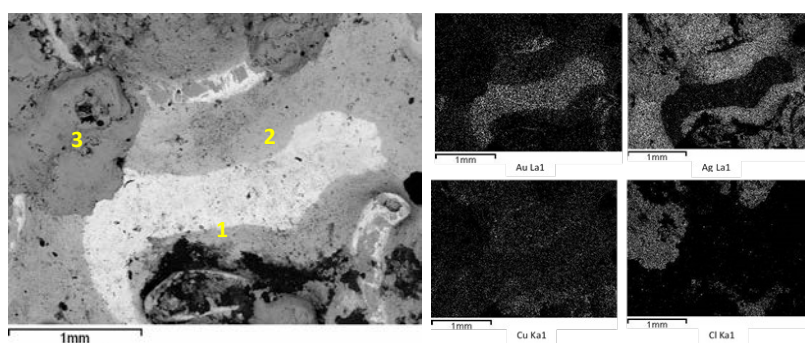
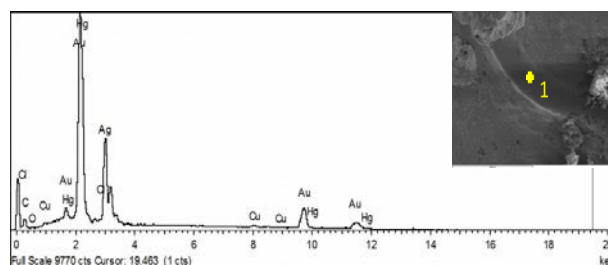


Figura 17. Imagen SEM de detalle del pendiente de plata dorada a modo de celosía tipo II con electrones retrodispersados. Mapping y tabla de distribución de elementos clave: Au, Ag, Cu, Cl



Au%	Hg%	Ag %	Cu%	Cl%
43,55	1,54	23,94	0,88	0,16

Figura 18. Espectro EDX y tabla de elementos identificados en la lámina dorada del pendiente con filigrana del Tipo II. En esta región se detecta el Hg asociado al Au y que determina la técnica de dorado.

5. INTERVENCIÓN

Según los resultados obtenidos en el estudio previo, los tratamientos se centraron en dos premisas fundamentales: por una parte procurar la estabilidad química y por otra conseguir la estabilidad estructural.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Au%	51,57	67,97	-
Ag%	21,81	9,96	54,42
Cu%	0,61	2,34	-
Cl%	0,30	0,14	6,91



Figura 19. Trabajos bajo lupa binocular y baños en cubeta de ultrasonidos

La elección del método de limpieza fue de tipo manual y mecánico, combinado con métodos químicos (Bertholon y Relier, 1990) utilizando, en la mayor parte del proceso, lupa binocular para facilitar y optimizar los trabajos de limpieza. (Figura 19). En primer lugar y teniendo en cuenta la fragilidad y daños mecánicos que presentaban las piezas, se efectuaron baños en cubeta de ultrasonidos durante 5 minutos, utilizando agua desionizada y un agente tensoactivo no iónico, para eliminar y desprender las concreciones terrosas poco adheridas. La eliminación de las costras más duras de carbonatos y óxidos fue el momento más delicado de la intervención dada la fragilidad y el quebradizo estado de la lámina.

Se siguieron aplicando baños templados, también en cubeta de ultrasonidos con un agente quelante (ácido dietilentiáminopentaacético - DTPA). En este proceso se fueron controlando los tiempos en sesiones de 7 a 10 minutos y observando los efectos en la superficie de la lámina (Figura 20). Con este método pudimos eliminar la mayor parte de cloruros y sulfuros de plata. Se retiraron los restos del producto con lavados en agua desionizada y una solución hidroalcohólica. Se desecó mediante baños de etanol y acetona (Mourey, 1987).



Figura 20. Detalle antes y después de la limpieza

El instrumental utilizado en la limpieza manual fue limitado (agujas de disección, hipodérmicas, pinceles suaves y bastoncillos de bambú) ya que la topografía de las piezas y el delicado estado de la lámina metálica limitaba la presión sobre la superficie de la mayoría de las arracadas. En este sentido fue necesario un continuo

control, que se llevó a cabo durante todo el proceso bajo lupa binocular, para comprobar la estabilidad de la lámina dorada (Figura 20).



Figura 21. Adhesión de fragmentos

Para la adhesión y consolidación de fragmentos se utilizó una resina vinílica en solución etílica (Mowital B80) y un tejido inerte de fibra de emulsión, de un gramaje muy fino (Figura 20) en zonas puntuales con tensión estructural.

Se finalizó la intervención con una protección a base una resina acrílica (Paraloid B72 al 3% en acetona) y una segunda capa de cera microcristalina (Reswax al 1% en ligroína) (Mourey, 1997) (Figura 22).

6. CONCLUSIONES

El estudio aquí reflejado ha permitido identificar el material constitutivo, la estructura de las piezas y determinar su estado de conservación. Las dimensiones de las piezas han permitido realizar END. Las técnicas estereoscópicas y radiográficas han servido para una primera observación tanto de las alteraciones químicas como de los daños mecánicos y estructurales de la mayoría de las piezas estudiadas.

Mediante técnicas electroquímicas (voltamperometría CV y SQW) se han identificado los productos de corrosión de la plata para confirmar la presencia de sulfuros (Ag_2S) y cloruros (AgCl) como los compuestos principales de alteración.

Los análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX), han completado estos estudios al identificar los distintos materiales constitutivos: Ag-Cu y Au-Ag-Cu, además de confirmar la corrosión con la presencia de S, Cl. También se ha identificado Ca, Si, Al, etc. que cabe atribuir a la presencia de minerales del entorno de enterramiento. La presencia de Hg asociada al oro ha constatado que el dorado de la pieza se efectuó mediante la técnica de dorado al fuego con amalgama de mercurio, utilizada ampliamente por los orfebres de la época.

La caracterización del nivel de deterioro de la capa de Au ha condicionado el grado y técnica de limpieza con DTPA, como quelante más adecuado a estos materiales.

En este sentido la relevancia de los resultados de estos estudios preliminares han sido determinantes para la intervención y recuperación del conjunto.



Figura 22. Arracadas Tipo I. Izquierda antes y derecha después del tratamiento.

7. AGRADECIMIENTOS

Las autoras quieren agradecer a D. Angel Velasco, Director del Museo de Xàtiva su aportación en la información histórico-cronológica del conjunto, a D. José Madrid, del Departamento de Conservación y Restauración de BB. CC. de la UPV el estudio radiográfico, a D. Vicente Amigó del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la UPV por su colaboración en los estudios analíticos y a D. Albert Ribera, Director del SIAM (Servicio de Investigaciones Arqueológicas Municipales de Valencia) por su ayuda y colaboración en la parte logística del proyecto.

Los análisis mediante SEM-EDX y VIMP están financiados con el proyecto MINECO I+D: “Aplicación de las técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el estudio y conservación del patrimonio en metal” Referencia: CTQ2014-53736-C3 cofinanciado con fondos FEDER adscrito al Programa estatal de fomento de la investigación científica y técnica de excelencia, subprograma estatal de generación del conocimiento (2015-2017). Los autores desean expresar su agradecimiento a Manuel Planes Insausti y Dr. José Luis moya López, técnicos responsables del Servicio de microscopía Electrónica

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capelo, S., Homem, P.M., Cavalheiro, J., I.T.E. Fonseca, J. (2013). “Linear sweep voltammetry: a cheap and

powerful technique for the identification of the silver tarnish layer constituents” en *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 223-234.

Cepriá, G., Abadías, O., Pérez-Arategui, J., Castillo, J.R. (2001). “Electrochemical Behavior of Silver-Copper Alloys in Voltammetry of Microparticles: A Simple Method for Screening Purposes” en *Electroanalysis*, 13 477-483.

Doménech-Carbó, A. Jabuda, J., Scholz, F. (2013). “Recent advances in electroanalytical techniques: characterization, classification and terminology” en *Pure and Applied Chemistry. IUPAC Technical Report*, 85, 609-631.

Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., PasiesOviedo, T., Bouzas-Bello, M.C. (2012). “Modeling corrosion of archaeological silver-copper coins using the voltammetry of immobilized particles” en *Electroanalysis*, 24, 1945-1955.

Scholz, F., Meyer, B. (1998). Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces. *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*. Bard, A. J., and Rubinstein, I., Eds., Marcel Dekker, New York, 201-286.

Doménech-Carbó, A, Doménech-Carbó, M.T., Costa, V. (2009). *Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration. Monographs in Electrochemistry Series*, Scholz, F., Ed. Berlin-Heidelberg, Springer.

García Fuentes, J.M. (1965-66): “Notas sobre orfebrería hispanomusulmana”. *Misceláneo de estudios árabes y hebraicos*, vol. XIV-XV. Fascículo I Granada.

Guichen, G. (1984). “Objeto enterrado, objeto desenterrado. La conservación en excavaciones arqueológicas”, Roma, ICCROM, pp. 33-40.

Mourey, W. (1997). “Synthèse des essais sur les revêtements de protection des métaux (1986-1995)” en *Metal 95. Proceedings of the international conference on metals conservation*. London, James & James Ltd. 225-228

Mourey, W. (1987): *La conservación des atiquités métalliques: de la foule au musée*. Draguignan, Ed. ICCROA.

Scholz, F., Schröder, U., Gulaboski, R., DoménechCarbó, A. (2014). *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. 2nd Edit. Springer, BerlinHeidelberg.

Scholz, F., Meyer, B. (1998), Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces. *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*. Bard, A. J., Rubinstein, I., Eds., New York, Marcel Dekker, 201-286.

Scott, D. (1983). "The deterioration of gold alloys and some aspects of their conservation" en *Studies in Conservation*, 4, pp. 194-203.

LA JOYERÍA MODERNISTA. LAS PIEZAS DE JOYERÍA DE LLUÍS MASRIERA EN EL MUSEO NACIONAL DE ARTES DECORATIVAS

Paula Armañanzas Ugarte

Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibersitatea

Autor de contacto: Paula Armañanzas Ugarte. Email: paula@hotmail.es

Resumen

El presente trabajo surge como Trabajo Fin de Grado de la carrera de Conservación y Restauración de Bienes Culturales en el año 2016 en la Universidad del País Vasco.

Se trata de un acercamiento a un campo poco o nada abordado en este tipo de grado, la joyería, con objeto de favorecer la concienciación en cuanto a la importancia de su estudio, conservación y restauración.

En concreto se centra en la joyería modernista tanto desde el punto de vista de histórico-artístico como de la conservación y restauración.

En esta publicación se expone la principal aportación del trabajo que consiste en el estudio y propuesta de intervención de las piezas del joyero modernista Lluís Masriera presentes en el Museo Nacional de Artes Decorativas.

Se trata de cuatro piezas que encarnan una muestra variada de piezas realizadas por el principal joyero del Modernismo en España, que nos permiten adentrarnos en un movimiento que cambió la concepción de la joyería.

PALABRAS CLAVE: Joyería, Modernismo, Conservación, Restauración, Museo Nacional de Artes Decorativas.

1. INTRODUCCIÓN

En cuanto al tema abordado, el Art Nouveau es el nombre genérico atribuido a un movimiento artístico de finales del s. XIX y principios del s. XX, que tuvo tantas denominaciones como focos geográficos y estilos ligados a dichos focos.

Uno de estos focos fue el Modernismo español. Sus raíces se situaban en el Art Nouveau francés y a causa de esto sus características estéticas eran comunes:

Estilo: Rechazaban la línea y el ángulo recto, en favor de un movimiento más natural y poniendo el acento en el diseño decorativo así como en las superficies planas. La línea curva y fluida aportaba una sensación de ligereza etérea, gracia y libertad.

Era un estilo gráfico de decoración que se aplicó a diferentes objetos sólidos, encontrando su mejor expresión en materiales ligeros y maleables o en aquellos que podían adornarse para parecerlo.

Motivos: Escogían motivos provenientes de la naturaleza los cuales eran susceptibles de refinar y estilizar. Otro tema muy tratado era la mujer de cabellos y formas curvilíneas. Pero lo más importante es que la totalidad de motivos escogidos eran simbólicos.

Materiales en la joyería: Fue un elemento esencial en la innovación y experimentación de este movimiento. Se

miró más el acabado estético que el valor económico de los materiales escogidos utilizándose piedras semipreciosas, metales sin pulir o perlas de formas irregulares llamadas barrocas; se recuperaron antiguas técnicas como diversos tipos de esmalte o en el trabajo de metal la filigrana, la cannetille o el granulado. De esta manera la bisutería tuvo gran éxito, perdiéndose los límites entre joyería y bisutería. Se realizaron piezas en nácar, en marfil y marfilina (su imitación), se utilizó el cuerno, la laca, el carey y sus imitaciones en materiales plásticos, madera y arcilla figulina.

Centrándonos en el joyero que nos ocupa, Lluís Masriera i Rosés (1872 – 1958) nació en una familia de origen artesano ya reconocida en el mundo social y cultural de una Barcelona inmersa en una primera industrialización.

Fue un personaje polifacético como correspondía al prototipo de artista del cambio de siglo siendo el mayor representante de la tercera generación de los Masriera. Su inspiración para realizar joyería modernista fue sin duda, René Lalique cuya obra conoció en la Exposición Universal de París (1900).

Su éxito en la joyería recaía en su seductora iconografía simbolista pero sobre todo en su meticuloso diseño y alta calidad técnica en su maestría con el metal y el esmalte.

Su joyería: los colgantes eran lo más emblemático de su producción. En lo respectivo a la iconografía, la figura femenina era su predilección, en diferentes posiciones muy frecuentemente portando perlas entre las manos. También abordaba el tema natural, e incluso religioso.

2. OBJETIVOS

Los objetivos perseguidos son los siguientes: En primer lugar, el estudio comprensivo de la joyería como objeto de interés histórico, antropológico y artístico, gracias a lo cual se entiende el interés y la importancia de su conservación y restauración.

Seguidamente, el acercamiento a la conservación y restauración de un tipo de piezas y soportes que se sitúan fuera de los ámbitos clásicos de escultura y pintura; y por tanto novedosos para una estudiante de grado, como son las piezas de joyería.

Además, se buscó la puesta en práctica de los conocimientos históricos, de análisis y de técnicas de conservación y restauración adquiridos en el grado de Conservación y Restauración de Bienes Culturales gracias al análisis realizado de las piezas elegidas.

3. METODOLOGÍA

Para la realización del presente estudio, se procedió de la siguiente manera:

En primer lugar, fue importante la elección del tema. Más concretamente, qué piezas de joyería modernista se iban a estudiar. Para ello, se tuvo que contactar con diferentes museos y colecciones para ver las posibilidades de acceso a dichas piezas. Como resultado de la búsqueda, se escogieron las cuatro piezas de joyería modernista de Lluís Masriera presentes en el Museo Nacional de Artes Decorativas.

Tras la elección del tema, y por tanto de las piezas de Lluís Masriera, fue necesario un arduo trabajo de búsqueda bibliográfica tanto de información inventariada de las piezas, como de información histórico-artística y del ámbito de la conservación y restauración sobre las joyas modernistas.

El trabajo de campo consistió en visitar en distintas ocasiones el Museo Nacional de Artes Decorativas para poder visionar de forma directa dichas piezas, así como tomar medidas de cada una de ellas y fotografiarlas. Habría sido idóneo poder consultar los diseños originales de las piezas que posiblemente se hallen en los archivos de la firma Bagués-Masriera pero esto no fue posible, debido a que tal acceso no se nos facilitó.

Por otro lado, fue necesario el apoyo por parte de profesionales de la Conservación y Restauración para contrastar parte de la información hallada.

Por último, se procedió a la redacción del estudio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los datos más destacados obtenidos en la realización del estudio de cada una de las piezas.

4.1. Brazaletes.



Figura 1 Imagen frontal del brazaletes. (P. Armañanzas).



Figura 2 Imagen a contraluz del brazaletes. (P. Armañanzas).



Figura 3 Deterioros: Izq. mapeado en rojo de faltas de esmalte. Drcha. Falta de diamante.

Estado de conservación:

Metal:

El sobredorado se ha ido retirando dejando al descubierto la plata subyacente. Causas posibles: limpiezas abrasivas, o factores derivados de su uso como roces o contacto con perfumes o sudor (según la aleación).

Plata subyacente: ha sufrido deslustre (sulfuración y/o cloración), a causa de contaminantes propios de una atmósfera urbana.

Bisagras: responden adecuadamente.

Esmalte:

Plique-à-jour: perfecto estado de conservación.

Basse-taille: pequeñas faltas (Figura 3).

Diamantes:

Falta de un diamante. (Figura 3).

Perlas:

Perfecto estado de conservación aparentemente.

Propuesta de intervención:

Para el desarrollo de la propuesta de intervención se han tenido en cuenta los siguientes puntos:

Al tratarse de piezas BIC están protegidas por el artículo 39 de la Ley 16/1985, de 25 junio, del Patrimonio Histórico Español (LPHE). El articulado normativo ha

ido creciendo y adaptándose con la aparición de las diferentes leyes de protección (nacionales y autonómicas y las legislaciones internacionales). Además, son fundamentales los códigos deontológicos de la conservación y restauración de bienes patrimoniales recogidos en las convenciones, estatutos, recomendaciones¹ y cartas de organismos internacionales.

Pautas básicas extraídas de los recursos anteriores, persiguen el respeto a la obra a través de:

- Una documentación exhaustiva.
- Mínima intervención.
- Compatibilidad química de los materiales.
- Aplicación de técnicas de conservación preventiva que aseguren la estabilidad de la obra una vez aplicado el tratamiento.
- Un trabajo en equipo, coordinado e interdisciplinar.

Tabla 1 Ficha técnica del brazalete.

Tipo de obra:	Brazalete
Materia/soporte:	Plata, oro, perlas esféricas blancas, diamantes de corte irregular, esmalte.
Técnica de ejecución:	Fundido, calado, sobredorado, engarzado ² , esmalte <i>basse-taille</i> y esmalte <i>plique-à-jour</i> .
Autor:	Lluís Masriera
Fecha de realización:	1905 [ca]
Estilo:	Modernismo
Lugar de producción:	Barcelona (España)
Propietario:	Estado Español
Lugar de conservación:	Museo Nacional de Artes Decorativas (Madrid)
Dimensiones:	5 cm x 6,8 cm x 6 cm

Metal:

Limpieza superficial en seco del polvo acumulado. Anteponiendo los criterios de conservación³ ante los estéticos ya que: la capa de corrosión de la plata⁴ es pasiva y pasivante (protege el núcleo metálico); una reiterada limpieza del estrato de corrosión acabaría por consumir la pieza; la limpieza por abrasión pone en

¹ Entre las recomendaciones internacionales la Carta de Atenas de 1931 es un hito fundamental a partir del cual se han sucedido recomendaciones en las Cartas como la de Venecia de 1964 o la Carta del Restauo de 1972, inspirada por Cesare Brandi.

² De grano en el caso de los diamantes.

³ IPCE. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. (2015) *Proyecto COREMANS. Criterios de intervención en materiales metálicos*. Madrid, Secretaría General Técnica.P.31.

⁴ Gómez Moral, F., (2004) *Conservación de metales de interés cultural*. Quito, Banco Central del Ecuador.

riesgo el oro que aún se conserva puesto que la dureza del sulfuro de plata es mayor que la del oro; la limpieza química no es muy controlable; la limpieza mediante láser está en fase de investigación sobre metal y la limpieza electroquímica está desaconsejada por profesionales de la conservación de joyería⁵ puesto que podría manchar o pulir la pieza.

Esmalte y diamantes:

Limpieza superficial con etanol e hisopos.

Perlas:

Limpieza superficial con hisopos ligeramente húmedos (agua destilada), con atención de no aportar humedad a la zona metálica. En el caso de considerarse necesario en algún momento, podría emplearse jabón neutro.

Conservación preventiva:

Como compendio de los valores aconsejados por el ICCROM y Comisión de Museos y Galerías⁶, para esta pieza concreta las condiciones de conservación ideales son: 45% 18 °C 200 lux.

Tabla 2 Ficha técnica de la peineta

Tipo de obra:	Peineta
Materia/soporte:	Plástico semi-sintético / natural, Plata, Diamante, Esmalte, Oro.
Técnica de ejecución:	Fundido, dorado, esmaltado <i>basse-taille</i> , engarzado y modelado / moldeado.
Autor:	Lluís Masriera
Fecha de realización:	1900 [ca]
Estilo	Modernismo
Lugar de producción:	España
Propietario:	Estado Español
Lugar de conservación:	Museo Nacional de Artes Decorativas (Madrid)
Dimensiones:	Longitud: 7 cm; Anchura: 4,2 cm; Anchura franja superior: 1,01 cm; Longitud púas: 3,19 cm

⁵ Aranda Huete, A. (2012) "La joya histórica como objeto de arte. Problemas de conservación." *Jornadas de conservación y restauración de artes decorativas*.

⁶ García Fernández, I. (1999) *La Conservación Preventiva y la Exposición de Objetos y Obras de Arte*. Murcia: S.L. K.R.. P.293.

4.2. Peineta

Técnica de ejecución:

El material que compone principalmente la peineta, viene definido en la ficha técnica del museo como "pasta amarillo [traslúcida, de color ocre amarillo]", es decir no está identificado.

En la realización de este trabajo se extrajo que los posibles materiales compositivos son:

Los polímeros naturales carey y cuerno, o los polímeros semi-sintéticos nitrato de celulosa y acetato de celulosa.



Figura 4 Imagen frontal de la peineta. (P.Armañanzas).

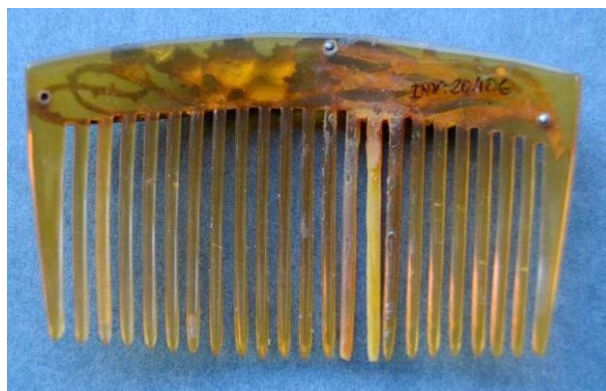


Figura 5 Imagen del anverso de la peineta. (P.Armañanzas).

Estado de conservación:

"Pasta amarilla"

Una de las púas se perdió y fue reintegrada en un material diferente al original.

La púa adyacente a la reintegrada se encuentra pasmada probablemente debido al contacto con un disolvente utilizado en el trabajo de la púa reintegrada (Figura 6).

Restos de adhesivo presentes en la parte superior de la peineta así como entre la zona metálica y la "pasta amarilla" (Figura 7).

La 3ª púa por la derecha se encuentra deteriorada a causa de una fisura que la recorre causando su opacificación (Figura 6).

Suciedad superficial.

Pequeñas faltas de materia (Figura 8).

Decoración metálica:

Pequeñas faltas de dorado y esmalte (Figura 9).

Deslustre de la plata en el reverso y cantos (Figura 10).

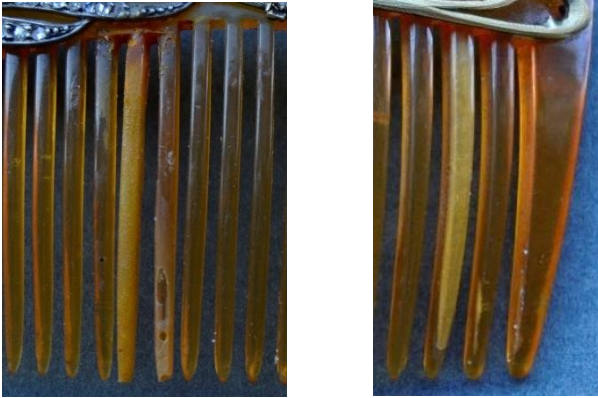


Figura 6 Izq. púa reintegrada (tono amarillento). Drcha. púa fisurada.



Figura 7 Mapeado adhesivo presente en la pieza.

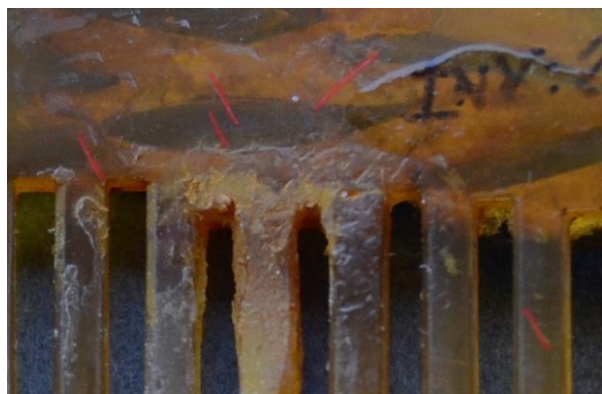


Figura 8 Faltas matéricas (marcadas en rojo) y restos de la reintegración de la púa.



Figura 9 Mapeado en rojo de faltas de esmalte basse-taille.

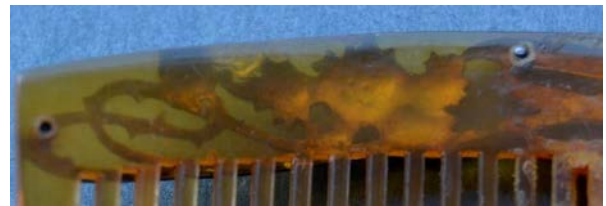


Figura 10 La corrosión de la plata vista a través de la "pasta amarilla".

Propuesta de intervención

“Pasta amarilla”

Limpieza en seco, debido al desconocimiento del material compositivo.

No retirar adhesivo, al considerarse una huella histórica y tratarse de una remoción complicada.

Púa reintegrada: se deberían realizar pruebas analíticas de la composición de la peinetas y de la reintegración con el objetivo de averiguar su compatibilidad. De ser compatibles se sugiere conservarla como huella histórica.

Zona decorativa

Diamantes y esmalte: Limpieza mediante hisopo con etanol.

Zona metálica: limpiar mecánicamente mediante una brocha

Conservación preventiva

El problema principal de esta pieza radica en que de no saberse el material compositivo no se podrán establecer parámetros de conservación adecuados para la pieza. Siendo especialmente importantes en este caso dado

que, como se observa en la Tabla 3, existen grandes diferencias entre los valores apropiados para los polímeros naturales y para los semi-sintéticos. De establecerse unas condiciones inadecuadas, se podría llegar a grandes problemas de conservación. En el caso más extremo: de tratarse de un polímero semi-sintético y no conservarse adecuadamente podría dar comienzo un proceso de degradación imparable e irreversible que acabaría por la desintegración total de la peineta, como ocurrió con la peineta del Museo del Traje (Figura 11).

Es elemental conocer el material “pasta amarilla” de la peineta para establecer los valores de conservación apropiados, debido a las grandes diferencias entre los valores recomendados para los posibles materiales compositivos (Tabla 3). El análisis más apropiado es el análisis mediante FTIR. También se debería analizar la reintegración.

Además, dependiendo del resultado se han de tener en cuenta una serie de recomendaciones en cuanto a manipulación y control de contaminantes.

Tabla 3 Valores de conservación aconsejados para el material desconocido⁷.

Material	H.R.	Temperatura	Luminosidad
Carey y cuerno	45%-65%	18°C	200 lux
NC y AC	20%-30%	2°C-5°C	50 lux



Figura 11 Proceso de degradación de una peineta del Museo del Traje. Las imágenes son de los años 1949, 1995 y 2008 respectivamente.

4.3. Aplique “mujer”.

Este aplique será llamado “mujer” para distinguirlo del otro aplique el cual será llamado aplique “dragón” en relación a sus motivos.



Figura 12 Imagen frontal del aplique “mujer”. (P. Armañanzas)

⁷ Valores establecidos por ICCROM, Comisión de Museos y Galerías y Danish National Cultural Heritage Agency.



Figura 13 Imagen del reverso del aplique "mujer". (P. Armañanzas)

Tabla 4 Ficha técnica de aplique "mujer".

Tipo de obra:	Aplique (adorno)
Materia/sopORTE:	Plata Colofonia
Técnica de ejecución:	Troquelado y calado
Autor:	Lluís Masriera
Fecha de realización:	1901 - 1933
Estilo	Modernismo
Lugar de producción:	Barcelona, España.
Propietario:	Estado Español.
Lugar de conservación:	Museo Nacional de Artes Decorativas (Madrid)
Dimensiones:	Diámetro vertical: 3,6 cm Diámetro horizontal: 3,4 cm

Aspectos histórico-artísticos:

Esta pieza podría tratarse de una pieza acabada, de aquellas trabajadas únicamente en metal en el Modernismo. Sin embargo, estudiando las piezas de Lluís Masriera se puede concluir que el anverso se encuentra inacabado. Por otro lado, el espacio que forman los cabellos en la parte superior parecen sugerir la posible inclusión de una arandela.

Por ello, y dada la similitud con otras piezas como la de la Figura 14, podemos concluir que la pieza de haber sido finalizada se habría tratado de un colgante cuyas decoraciones habrían sido muy probablemente:

esmaltado, dorado y engarzado de una perla entre las manos de la joven.



Figura 14 Colgante de Lluís Masriera..

Estado de conservación

Metal

Deslustre generalizado.

Gran cantidad de puntos de corrosión formados por sulfuros o cloruros de plata, sulfuros de cobre u óxidos de cobre. Producidos probablemente por diferencias en la composición de la aleación.

La superficie se encuentra rayada.

Probables restos de adhesivo en la zona entre las manos.

Cera

Presenta gran cantidad de suciedad adherida, de tonalidad muy oscura como se observa en la imagen del reverso (Figura 13).

Propuesta de intervención

Metal

Para mantener la coherencia con el resto de objetos, se plantea no retirar el deslustre.

Los restos adhesivos se conservarían al considerarse huella histórica.

Cera

Se debe realizar una limpieza de la suciedad puesto que podría almacenar contaminantes que deterioren la pieza. Se realizaría un test de limpieza con tetracloruro de carbono y posteriormente se aplicaría una protección de cera microcristalina disuelta en White Spirit (renovable tras volverse a ensuciar).

Conservación preventiva⁸:HR: 0-45% T^a: 18 °C

Luminosidad: 300 lux

4.4. Aplique "dragón".

Figura 15 Imagen frontal aplique "dragón" (P. Armañanzas).



Figura 16 Imagen reverso aplique "dragón". (P. Armañanzas).

Tabla 5 Ficha técnica de aplique "dragón".

Tipo de obra:	Aplique (adorno)
Materia/soporte:	Plata y cera.
Técnica de ejecución:	Troquelado, calado, cincelado, repujado y grabado.
Autor:	Lluís Masriera
Fecha de realización:	1901 - 1933
Estilo	Modernismo
Lugar de producción:	Barcelona (España)
Propietario:	Estado Español
Lugar de conservación:	Museo Nacional de Artes Decorativas (Madrid).
Dimensiones:	Diámetro vertical: 3,1 cm Diámetro horizontal: 3,1 cm

Aspectos histórico-artísticos:

Al igual que el otro aplique, esta pieza podría estar finalizada. Pero también es muy posible que hubiera sido esmaltada o dorada y se le hubiera engazado una piedra en el ojo puesto que posee un espacio.

Por otro lado no es tan evidente que se haya dejado un espacio para la adición de una arandela, por lo que podría tratarse de un broche similar al de la Figura 17. La temática es de inspiración neogótica y también alude a la leyenda de San Jorge, propia de la tradición catalana.

Este tipo de piezas, en la producción de Lluís Masriera, estaban habitualmente dirigidas a hombres.



Figura 17 Conjunto de broche y pendientes de Lluís Masriera.

⁸ Valores de conservación aconsejados por ICCROM y la Comisión de Museos y Galerías.

Estado de conservación:**Metal:**

Corrosión: se observa un suave deslustre generalizado de la plata, de tonalidades más oscuras en los pliegues. Por sus tonalidades podría estar formada por sulfuros o cloruros de plata, sulfuros u óxidos de cobre

Cera: Tiene gran cantidad de suciedad adherida (Figura 16).

Propuesta de intervención:**Metal:**

Podría realizarse un análisis PIXE o PIGE para reconocer la naturaleza de los productos de corrosión que, de ser estables, podrían mantenerse siguiendo el mismo criterio que en el resto de piezas.

Cera:

La suciedad podría ser dañina para la pieza. Se realizaría un test de limpieza con tetracloruro de carburo y se protegería con cera microcristalina en White Spirit.

Conservación preventiva⁹:

HR: 0-45%

T^a: 18 °C

Luminosidad: 300 lux

5. CONCLUSIONES

En el Modernismo, la joyería pasa del artesanado al arte. La joyería comienza a valorarse por su valor artístico y creativo y no tanto por su valor material.

Como piezas de arte, estas piezas deberían disponer de un correcto inventariado y catalogación; conservación preventiva y de ser necesario, restauración.

Sin embargo, se concluye que a las piezas estudiadas no se les ha dado la importancia que merecen, habiéndose mostrado carencias en cuanto a la definición del principal material compositivo de la peinetas y en la limpieza de la cera presente en la parte posterior de los apliques.

Se considera muy interesante la exposición de las piezas estudiadas. De mostrarse junto a las joyas de la exposición permanente, se resaltaría el cambio que significó el Modernismo para la joyería en nuestro país. En tal caso sería idóneo acompañar las piezas de imágenes de los diseños originales de las piezas presentes probablemente en los fondos de la firma Bagués-Masriera (Barcelona), sobre todo en el caso de los apliques serviría para dilucidar el acabado que tenía proyectado Lluís Masriera.

⁹ Valores de conservación aconsejados por ICCROM y la Comisión de Museos y Galerías.

AGRADECIMIENTOS

En la realización de este Trabajo Fin de Grado diversos profesionales, instituciones y museos se prestaron a colaborar con sus conocimientos y recursos, llegando a ser esenciales en el proceso.

Es por esto que se considera preciso mencionar a cada uno de estos colaboradores a modo de sincero agradecimiento:

Cristina Villar, Jefe del Departamento de Conservación del Museo Nacional de Artes Decorativas.

Paloma López Sebastián, Restauradora en la especialidad de arqueología en el Servicio de Restauración de la Diputación Foral de Álava.

Berta Balduz Azcárate, Técnico Superior Restauradora del Museo de Navarra Ana Redín Armañanzas, Conservadora del Museo de Navarra.

Carmen Usua Saavedra, Restauradora de Artus S.L.

Laura García Boullosa, Restauradora del Museo Arqueológico de Bizkaia.

Amelia Aranda Huete, Conservadora de Relojes y de Plata. Dirección de las Colecciones Reales Palacio Real Y por supuesto, la profesora Francisca Vives Casas por encauzar tan acertada y minuciosamente el presente Trabajo Fin de Grado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albert i de Puig, L. (1939). *Las Joyas a través del tiempo*. Barcelona, Librería General de Arte Martínez Pérez.

Albus, S. et al. (2006). *Plastic Art- A Precarious Success Story*. Colonia (Alemania), AXA Art.

Arbeteta, L., (1998) *La joyería española de Felipe II a Alfonso XIII en los museos estatales*. San Sebastián, Editorial NEREA.

Brunhammer, Y. (2007). *René Lalique: exceptional jewellery 1890-1912*. Milán, Skira.

Cabanne, P. (1981). *Diccionario Universal del Arte*. Barcelona, Editorial Argos Vergara.

Cappellieri, A. (2010). *Twentieth-century jewellery: from Art Nouveau to contemporary design in Europe and the United States*. Milán, Skira.

Institut Balear de Disseny, Conselleria de Comerç i industria, Govern Balear, (1991). *Catálogo de la*

Exposición Un Siglo de Joyería y Bisutería Española 1890- 1990. Barcelona, GEPSA.

Corominas, J. (2012). *Diccionario Crítico Etimológico Castellano e Hispánico*. Madrid, España: Editorial Gredos, 2012.

Duncan, A. (1995). *El Art Nouveau*. Barcelona, Ediciones Destino. 1995.

Colegio de Arquitectos de Cataluña y Baleares, Comisión de Cultura, (1966). *Catálogo de la Exposición Cien años de joyería y orfebrería catalanas*. Barcelona, Colegio de Arquitectos de Cataluña y Baleares, Comisión de Cultura.

Caja de Pensiones, Obra. Social, (1981). *Catálogo de la Exposición Ochenta años de Joyería y Orfebrería Catalanas 1900-1980*. Madrid, Caja de Pensiones, Obra. Social.

Fatás, G., M. Borrás, G. (1989). *Diccionario de términos de arte y arqueología*. Madrid, Alianza Editorial.

Francotte-florence, J., Van strydonck de burkel, R., (1998) *Le bijou Art Nouveau en Europe*. París, La Bibliotheque des Arts.

Fontbona de vallescar, F. (2002). "Las raíces simbolistas del Art Nouveau" en *Anales de Literatura Española*. N. 15. Alicante, Universidad de Alicante.

García Fernández, I. (1999). *La Conservación Preventiva y la Exposición de Objetos y Obras de Arte*. Murcia, S.L. K.R.

Gómez Moral, F. (2004). *Conservación de metales de interés cultural*. Quito, Banco Central del Ecuador.

Hardy, W. (1997). *Guía del Art Nouveau*. Madrid, Editorial Ágata.

Museu Tèxtil i d'Indumentària: Generalitat, (1995). *Joiés Catalanes dels segles XVIII, XIX i XX*. Barcelona, Museu Tèxtil i d'Indumentària: Generalitat.

Kertesz, W. (1947). *Historia universal de las joyas*. Buenos Aires, Centurion.

Renfrew, C., Cherry, J.F. (1986). *Peer Polity Interaction and Socio-political Change*. Cambridge, Cambridge University Press.

Reyero, C., Freixa, M. (2005). *Pintura y escultura en España, 1800-1910*. Madrid, Ediciones Cátedra.

Schmutzler, R. (2007). *El modernismo*. Madrid, Alianza forma.

Shashoua, Y. (2008). *Conservation of Plastics. Materials science, degradation and preservation*. Burlington, Butterworth-Heineman.

Hardy, W. (1997). *Guía del Art Nouveau*. Madrid, Editorial Ágata.

Vélez, P. (2002). *Lluís Masriera*. Barcelona, Infiesta Editor.

Vélez, P. (1999). *Jewelry Masriera: 200 years of history*. Barcelona, Àmbit.

PÁGINAS WEB:

A. Herráez, J. et al. (2009) "Manual de seguimiento y análisis de condiciones ambientales". *Ministerio de Educación, Cultura y Deporte*. [En línea]. Madrid, Disponible en: <http://www.mecd.gob.es/planes-nacionales/dms/microsites/cultura/patrimonio/planes-nacionales/bibliografia/bibliografia-especifica/plan-conservacion-preventiva/Manual-de-seguimiento-y-analisis-de-condiciones-ambientales/Manual%20de%20seguimiento%20y%20an%C3%A1lisis%20de%20condiciones%20ambientales.pdf>

Aranda Huete, A. (2012) "La joya histórica como objeto de arte. Problemas de conservación." *Jornadas de conservación y restauración de artes decorativas*. [En línea] Facultad de Bellas Artes de la UCM, 13, 14 y 15 de Junio de 2012, Madrid. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/5278323.pdf>.

Art. 39. Párrafo3. Ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español (BOE de 29 de junio de 1985) [En línea] Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1985-12534>

Centro Tecnológico Andaluz del Diseño (SURGENIA). *Guía para diseñadores y prescriptores de joyería*. [En línea] Disponible en: www.trainingjoyaexperience.com/file/98008

Díaz Martínez, S.; García Alonso, E. (2011) *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico*. [En línea] Madrid, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Secretaría General Técnica,. Disponible en: <http://es.calameo.com/read/000075335c184bd7c7b68>

Gómez Sánchez, E. et al. *La colección de peinetas del Museo del Traje, CIPE. Problemática de conservación*. [En línea] Disponible en: <http://ge-iic.com/ojs/index.php/revista/article/view/68/pdf>

Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. "Adquisiciones de Bienes Culturales 2009." *Ministerio de Educación, Cultura y Deporte*. [En línea] Madrid. Disponible en: <http://www.mecd.gob.es/mecd/cultura-mecd/areas-cultura/patrimonio/mc/abc/2009/presentacion.html>

Ministerio de Educación, Cultura y Deporte Español. *Catálogo de Colecciones del Museo Nacional de Artes Decorativas*. [En línea] Disponible en: <http://ceres.mcu.es/pages/Main>

Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. (2011) *IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal*. [En línea] Madrid, Secretaría General Técnica. Disponible en: <https://sede.educacion.gob.es/publivena/iv-congreso-latinoamericano-de-conservacion-y-restauracion-de-metal/conservacion-restauracion/14301C>

Naya Franco, C. (2012) "La joyería, expresión artística del gusto." *Reflexiones sobre el gusto*. [En línea]. Universidad de Zaragoza 2010. Zaragoza, IFC. Disponible en: <http://ifc.dpz.es/recursos/publicaciones/32/68/32naya.pdf>

IPCE. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. (2015) *Proyecto COREMANS. Criterios de intervención en materiales metálicos*. [En línea] Madrid, Secretaría General Técnica. Disponible en: <https://sede.educacion.gob.es/publivena/proyecto-coremans-criterios-de-intervencion-en-materiales-metalicos/conservacion-restauracion/20501C>

Santisteban Balaguera, Y. (2009) *La influencia de los materiales en el significado de la joya*. [En línea] Buenos Aires, Universidad de Palermo, Facultad de Diseño y Comunicación, Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3636629.pdf>

LLAVE IBÉRICA DE HIERRO PROCEDENTE DE LA BASTIDA DE LES ALCUSSES (MOIXENT, VALENCIA). ESTUDIO RADIOGRÁFICO Y RESTAURACIÓN

Carla Renovell Anglés¹, Trinidad Pasíes Oviedo², José Antonio Madrid García¹, Jaime Vives-Ferrándiz Sánchez²

¹ Instituto de Restauración del Patrimonio. Universitat Politècnica de València

² Museu de Prehistòria de València

Autor de contacto: Trinidad Pasíes Oviedo trini.pasies@dival.es

Resumen

La investigación arqueológica que el Servicio de Investigación Prehistórica lleva a cabo en el oppidum íbero de la Bastida de les Alcusses (Moixent, Valencia) (siglos V-IV a.C.) comprende la excavación del asentamiento de forma paralela al estudio de las excavaciones antiguas (1928-1931), parte de cuyos materiales arqueológicos permanecen inéditos hasta la fecha. En el marco de esta revisión hallamos la pieza que presentamos en este trabajo, que identificamos como una llave de hierro. Se trata de una varilla de sección circular con un extremo doblado en ángulo recto y fragmentado. El otro extremo está doblado sobre sí mismo formando ojo.

La pieza ha sido intervenida en el Laboratorio de Restauración del Museo de Prehistoria de Valencia. El registro radiográfico evidenció el alto nivel de oxidación, permitiendo localizar la forma de la pieza que subyace bajo esta capa. Este análisis ha sido fundamental para hacer más objetivo el tratamiento de restauración, que incluyó la limpieza, la estabilización y la protección final de la pieza. Como medida de prevención se fabricó una caja de cartón de conservación a medida, con interior construido con espuma de polietileno Ethafoam, estableciendo además unos parámetros de conservación adecuados para la pieza.

PALABRAS CLAVE: Bastida de les Alcusses, hierro arqueológico, estudio radiográfico, conservación-restauración

1. INTRODUCCIÓN

La investigación arqueológica que el Servicio de Investigación Prehistórica lleva a cabo en el yacimiento íbero de la Bastida de les Alcusses (Moixent, Valencia) comprende la excavación del asentamiento de forma paralela al estudio de los fondos conservados en el museo. La Bastida de les Alcusses es un *oppidum* ibérico ocupado entre finales del siglo V a.C. y el tercer cuarto del siglo IV a.C. La muralla, las entradas fortificadas, los viales preparados para la circulación de carros, las manzanas de viviendas y los edificios públicos, como un lugar para reuniones y un gran almacén colectivo, indican el carácter del lugar como espacio del poder en el paisaje social de la zona (Bonet y Vives-Ferrándiz, 2011). En su fase final el yacimiento ocupó una extensión de 4 hectáreas delimitadas por una potente muralla de perímetro de forma aproximadamente elíptica, de tendencia sinuosa, en la que se abren cuatro entradas: tres en la parte occidental (Puerta Oeste, Norte y Sur) y una en el extremo oriental (Puerta Este). Los bloques constructivos agrupan departamentos y espacios en manzanas o conjuntos –

que numeramos a medida que se excavan-, en torno a plazas y comunicados por viales y callejones, en gran parte diseñados para la circulación rodada.

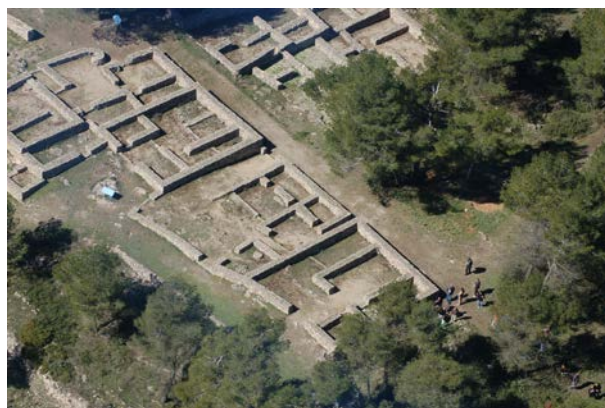


Figura 1. Vista aérea de un barrio de casas de la Bastida de les Alcusses.

Durante los trabajos de revisión y estudio de los fondos del museo hallamos la pieza que presentamos en este trabajo, que identificamos como una llave de hierro. Se trata de una varilla de sección circular con un extremo doblado en ángulo recto y fragmentado. El otro extremo está doblado sobre sí mismo formando ojo (número de catálogo del museo 45130). La longitud máxima conservada es de 10,5 cm.

La pieza se encontró durante las excavaciones de 1930, en el denominado departamento 142. Este espacio es, en realidad, una amplia zona abierta, situada entre los conjuntos 7 y 2 (para la numeración de conjuntos y espacios ver Bonet y Vives-Ferrándiz 2011, 65-66). El conjunto 7 es un gran bloque constructivo en cuya mitad meridional hemos documentado un almacén de grano. El departamento 142 se sitúa al norte de este granero. Es muy sugerente que una llave de este tipo – que, recordemos, sirve para cerrar desde fuera- se halle en este contexto, pues pudiera relacionarse con la necesidad de controlar el cierre de parte del almacenamiento.

2. ESTUDIO RADIOGRÁFICO

Los metales arqueológicos presentan múltiples problemas de conservación, entre los que destacan los producidos por la oxidación debido a diversos factores influyentes.



Figura 2. Estudio radiográfico de la llave.

En concreto, el hierro plantea una gran complejidad debido a sus pátinas inestables y deformaciones que provocan en ocasiones la mineralización total del objeto (Selwyn, 2004). Frecuentemente están cubiertos por concreciones compuestas por óxidos, cloruros, carbonatos, sulfatos, etc., que no permiten diferenciar el material original. La eliminación de esta capa de alteración provoca una serie de cambios inevitables, que

indudablemente son irreversibles, por lo que debe afrontarse dicho tratamiento de forma controlable, gradual y selectiva.

A pesar del alto nivel de oxidación el registro radiográfico de la llave permitió identificar la forma y densidad del núcleo metálico de la pieza que subyace bajo esta capa. Este análisis a través de la inspección radiográfica vuelve a mostrarse como fundamental a la hora de realizar el proceso de limpieza de manera más objetiva. Exámenes que han demostrado su validez gracias a la incorporación del sistema digital en estos últimos años (Madrid, 2014).

El análisis radiográfico se ha efectuado en las instalaciones destinadas a este fin del Laboratorio de Documentación y Registro, del Instituto de Restauración del Patrimonio, en la Universitat Politècnica de València. El registro obtenido fue en formato digital con los siguientes parámetros de disparo; un voltaje de 75 kV, intensidad de 20 mA y una exposición de 3", colocando el foco a 100 cm de la pieza.

3. PROCESOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

La pieza ha sido intervenida en el Laboratorio de Restauración del Museo de Prehistoria de Valencia. Como paso previo a la intervención, se realizan las oportunas pruebas con el fin de extraer la mayor información sobre las patologías y así determinar los procesos y materiales más efectivos e idóneos, para poder realizar una correcta intervención de restauración (Barrio et al, 2015).

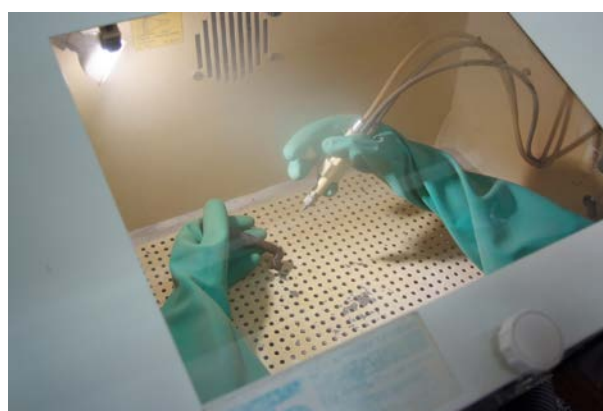


Figura 3. Proceso de limpieza con proyección de partículas con microesferas de vidrio 70-100.

El tratamiento de limpieza se llevó a cabo combinando diversos sistemas mecánicos que sirvieron para eliminar los productos de corrosión deformantes del hierro. Como herramientas se emplearon vibroincisor, micromotor y proyección de micropartículas. Previo a la utilización de esta metodología, se procedió a la eliminación de la suciedad superficial y materiales exógenos como concreciones terrosas y calcáreas mediante una limpieza físico-mecánica generalizada con alcohol etílico e hisopo, combinando bistori una vez reblandecidas.

A continuación, se realizó una limpieza general con proyección de micropartículas con microesferas de vidrio 70-100 para eliminar las incrustaciones con mayor grosor y dureza. A medida que se utilizaba se iban regulando parámetros como la presión del aire, la distancia entre la superficie metálica y el ángulo de inclinación de la proyección (Díaz y García, 2011). El proceso se completó de forma más puntual con la ayuda del vibroincisor y micromotor bajo lupa binocular.

Terminado el proceso de limpieza se realizó un tratamiento de eliminación de cloruros en baños de una solución básica al 5 % a 50 °C (mezcla de carbonato de sodio al 2,5 % y bicarbonato de sodio al 2,5 %) con cambios y controles periódicos de mediciones de cloruros realizados en el titrador durante un mes aproximadamente. Posteriormente se realizaron baños de neutralización en agua destilada con agitación para la estabilización del pH. El secado de la pieza se llevó a cabo con sucesivas impregnaciones en acetona y, finalmente, en estufa de desecación.



Figura 4. Proceso de limpieza con vibroincisor.

Para finalizar se aplicó una doble capa de protección como aislamiento frente a los agentes externos agresivos como el oxígeno y la humedad para evitar su desestabilización y posible reactivación de la corrosión. Primero por impregnación al vacío con resina acrílica Paraloid B44 al 5 % en etil acetato debido a su estabilidad, transparencia y capacidad de obturación de poros como película protectora de aislamiento.



Figura 5. Protección con Paraloid B44 al 5% en impregnación al vacío.



Figura 6. Protección final con cera microcristalina Reswax al 5 %.

Después con cera microcristalina Reswax disuelta al 5 % en ligroina, calentándola al baño María a 50 °C para que se disuelva bien y habiendo colocado la pieza previamente en la estufa a una temperatura de 40 °C para favorecer la penetración de la cera. Tras el secado se bruñe ligeramente la superficie de la pieza con muñequilla de gasa.

Ya que la llave no iba a ser expuesta, sino que permanecería en las salas de reserva del museo, como sistema de prevención se diseñó un embalaje idóneo para la pieza. Este proceso es muy importante, ya que todos los esfuerzos realizados durante la intervención de restauración no tendrían sentido sino se tuviera en cuenta la preservación a largo plazo. En consideración con las condiciones ambientales adecuadas y la manipulación indirecta para evitar cualquier alteración futura, se construyó una caja fabricada en cartón de conservación con reserva alcalina, con interior construido a medida revestido de espuma de polietileno Ethafoam.



Figura 7. Fotografía final de la llave.



Figure 8. Caja de cartón de conservación a medida.



Figura 9. Caja de cartón de conservación a medida.

El exceso de humedad se reguló a través de la colocación en su interior de perlas de gel de sílice Art-Sorb®, colocadas dentro de una bolsa de Reemay® hecha a medida. Se incluye además una tarjeta indicadora de humedad relativa. Finalmente, se añadió su correspondiente número de catálogo y una doble etiqueta en el exterior de la caja incluyendo una

fotografía y datos básicos como el tipo de material, procedencia y cronología, para facilitar su identificación (Pasés, 2014).

Entre las recomendaciones de conservación preventiva se incluye el cuidado en la manipulación de la pieza, los controles periódicos y su mantenimiento en las máximas garantías de estabilidad medioambiental, sin cambios bruscos de humedad y temperatura (40 % HR y 21 °C).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto de investigación “METIPO: Metales, tierra y poder durante la Edad del Hierro en el sureste de la península ibérica” (HAR2014-54414-P).

Nuestras palabras de agradecimiento a la directora del Museo de Prehistoria de Valencia, Helena Bonet Rosado por su confianza y apoyo. De igual modo, cabe mencionar al Archivo del propio museo, de donde se ha extraído toda la documentación fotográfica mostrada en este artículo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Antelo, T. et al., (2011). “La técnica radiográfica en los metales históricos”. Madrid, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.

Barrio, J. et al., (2015) “Proyecto COREMANS: Criterios de intervención en materiales metálicos”. Madrid, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.

Bonet, H. y Vives-Ferrándiz, J., (2011). “La Bastida de les Alcusses”. 1928-2010. Valencia, Diputación Provincial de Valencia.

Díaz, S. y García, E., (2011). “Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico”. Madrid, Ministerio de Cultura.

Hallam, D. et al., (2013). “IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal”. Madrid, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.

Madrid, J. A., (2014). “Dos décadas de inspección radiográfica en España: retrospectiva y horizontes en un contexto de cambio tecnológico”. en Intervención. Revista Internacional de Conservación, Restauración y Museología, Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía-INAH. Año 5. Número 10, pp. 85-93.

Pasés, T., (2014). “Conservar y restaurar: la importancia de la prevención en la preservación de las

colecciones arqueológicas” en *La Linde Arqueología*, 3, pp. 169-176.

Scott, D. et al., (1995). “Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research”, California, Getty Conservation Institute.

Selwyn, L., (2004). “Metals and Corrosion. A handbook for the Conservation Professional”. Canada, Minister of public Works and Government Services.

PIEZAS METÁLICAS EN LOS FONDOS DEL MUSEO DE PREHISTORIA DE VALENCIA: PROBLEMÁTICA ASOCIADA A SU CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

Trinidad Pasés Oviedo

Museo de Prehistoria de Valencia. Diputación de Valencia

Autor de contacto: Trinidad Pasés Oviedo, trini.pasies@dival.es

Resumen

Entre los fondos que conserva el Museo de Prehistoria de Valencia la colección de metales de procedencia arqueológica es una de las más numerosas e interesantes, y abarca diversos periodos, tipologías y materiales. Muchas de estas piezas presentan ya algún tipo de intervención, ya que desde la creación del propio museo, en 1927, existía un Laboratorio con un personal contratado, dedicado a las labores de restauración del patrimonio arqueológico. Indagar en cómo y con qué metodologías y productos trabajaban nuestros antecesores ha sido una labor difícil, por la escasa documentación existente, pero en cualquier caso una investigación necesaria para que en la actualidad podamos enfrentarnos a esta problemática, por supuesto desde el respeto que supone valorar el esfuerzo de unos profesionales que trabajaron con escasos medios, pero con una innegable dedicación.

PALABRAS CLAVE: Museo Prehistoria Valencia, metal, restauraciones antiguas.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La historia del Laboratorio de restauración del Museo de Prehistoria de Valencia y su Servicio de Investigación Prehistórica está ligada a las personas y al trabajo que hicieron en ella; una institución que nació en el año 1927, hace 90 años. Un relato de personas sencillas, de trabajadores por vocación, casi por devoción, de profesionales autodidactas, que sin formación en Universidad pero sí con mucho esfuerzo y con años de experiencia aprendieron el oficio de la restauración.

Este artículo tiene, pues, dos objetivos. El primero se relaciona con el trabajo de nuestros antecesores y con las metodologías y productos que aplicaban para el tratamiento de objetos metálicos. No fue tarea fácil, porque son muy pocos los datos que tenemos disponibles, pero ha sido una investigación apasionante y también necesaria, porque solo así podemos abordar en la actualidad el complejo tema de las antiguas intervenciones (Pasés y Peiró, 2006a, 2006b, 2008).

El segundo objetivo es que sirviera de homenaje, homenaje y agradecimiento a estos profesionales cuyo trabajo ha servido para salvar gran parte de la colección del Museo de Prehistoria, una colección que quizás hubiera corrido diferente suerte si no hubiera sido intervenida, a pesar de que no se disponían de los

medios actuales, ni los métodos y criterios eran los mismos.



Figura 1. Recreación del Laboratorio de restauración del Museo de Prehistoria en una de sus sedes, con Salvador Espí (derecha) y Jose Mª Montañana (izquierda). Montaje para la exposición Arqueología en blanco y negro: la labor del SIP 1927-1950. Archivo SIP.

2. LOS PROCESOS DE INTERVENCIÓN SOBRE PIEZAS METÁLICAS

Gracias a la búsqueda que hemos hecho en las Memorias y en los textos de la Labor del SIP, que se

empezaron a escribir el mismo año de creación del Servicio, hemos podido ir extrayendo algunos datos sobre los primeros tratamientos que se realizaban en el Laboratorio. Aunque, por supuesto, para dar comienzo a la historia es necesario presentar a sus protagonistas.

El primer recuerdo está ligado al nombre de Salvador Espí, que entró en el Servicio como capataz-reconstructor, cuando se simultaneaban las labores de reconstructor, o restaurador de piezas en Laboratorio, con las de capataz o peón ayudante en excavaciones. Su ayudante fue José M^a Montañana que entraría oficialmente a formar parte de la Diputación en 1945, aunque ya venía trabajando desde tiempo atrás.



Figura 2. José M^a Montañana (izquierda) y Rafael Fambuena (derecha) revisando unas piezas cerámicas. Archivo SIP

Releyendo las antiguas memorias se adivina el tesón y la sorprendente capacidad de esfuerzo de estos profesionales que, a menudo con un jornal mínimo, dedicaron la vida a su trabajo. Ciertamente es que los inicios no fueron fáciles; los recursos humanos y materiales eran escasos, y los espacios e infraestructuras insuficientes. La ubicación del Laboratorio sabemos que varió hasta tres veces a lo largo de los años. La formación de estos profesionales era totalmente autodidacta; los tratamientos se transmitían básicamente de forma oral entre los distintos relevos generacionales.

Escuetas son las memorias en cuanto a referencias de los antiguos métodos de restauración; sabemos que de forma habitual se realizaban limpiezas con disoluciones ácidas (generalmente ácido clorhídrico), tanto en piezas cerámicas como en objetos metálicos: “las láminas de plomo escritas, ... habían sido lavadas a fondo en agua acidulada” (Ballester, 1949: 117).

Otro tratamiento que tenemos documentado de las primeras décadas de vida del Laboratorio es la protección los metales:

Años hacía que esperaba el material de hierro depositado en el Museo, especialmente las series

procedentes de la Bastida, que se las defendiera de los procesos de oxidación. Casi todo este material ha sido cuidadosamente parafinado, mientras pudimos proporcionarnos los necesarios productos para ello. (Ballester, 1942:25)



Figura 3. Greba de bronce del yacimiento de la Solivella (Alcalà de Xivert). A la izquierda la pieza tal y como llegó al Laboratorio, con la antigua impregnación de cera. A la derecha el mismo fragmento después de la eliminación de la protección grasa que enmascaraba los problemas reales de la pieza. Archivo SIP

Las piezas se sumergían en agua hirviendo para, posteriormente, ser parafinadas también por inmersión en recipientes diseñados para ello. Esta labor de protección, especialmente en el caso de los hierros, fue muy fructífera en los años de la guerra civil, al verse disminuidas las excavaciones durante ese periodo.

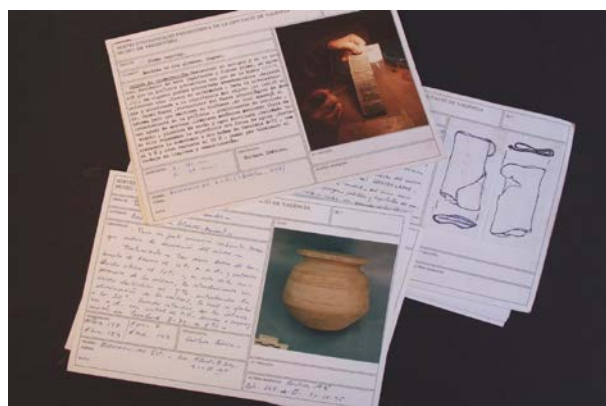


Figura 4. Grupo de fichas de intervención realizadas por Inocencio Sarrión. Archivo SIP

En 1960 toma posesión del puesto de reconstructor-capataz Rafael Fambuena el cual, años más tarde, consiguió el puesto de restaurador. En diciembre de 1986, sería Inocencio Sarrión quien cogió el relevo como auxiliar restaurador al jubilarse José M^a Montañana. Es precisamente a este último al que debemos las primeras fichas escritas donde se especifican los procesos de restauración realizados en las piezas. Son sencillas fichas escritas a mano o a

máquina, con fotografías o dibujos realizados también a mano y con gran detalle.

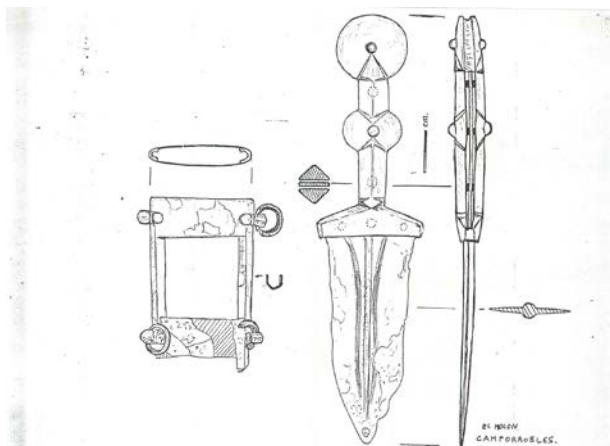


Figura 5. Dibujo a mano de puñal y funda de El Molón (Camporrobles). Archivo SIP

En ocasiones se acompañan de un informe más completo donde se detallan los tratamientos realizados. Por primera vez también se especifica un diagnóstico de las alteraciones, con descripciones sencillas y generalmente intuitivas, como la que se escribe para detallar el estado de un conjunto de puñal y funda de hierro procedente de El Molón (Camporrobles):

Las piezas presentan un buen aspecto, metalizado, compacto, con algunos puntos con oxidaciones en activo, sobre todo en la pieza de la funda. Un examen detenido permite observar que la pieza, tras una limpieza somera, fue sometida a una impregnación grasa, aceite?, o posiblemente parafina, que ocultaba las adherencias carbonato terrosas así como férricos que invadían los intersticios y enmascaraban los detalles. (Sarrión, 1994)

En estos informes podemos ver citada siempre la misma bibliografía. El libro de H. J. Plenderleith sobre la conservación y restauración de antigüedades (Plenderleith, 1956), el de W. Mourey en el campo de la restauración de metales (Mourey, 1987), así como el de M. C. Berducou (1990) fueron, sin lugar a dudas, recetarios y manuales fundamentales, cuyas formulaciones se experimentaban sobre los diversos materiales.

Para las limpiezas del hierro, por ejemplo, se citan baños en ácidos fuertes (sulfúrico, clorhídrico, oxálico, en porcentajes entre 5-10 %). Igualmente los baños con hidróxido sódico o el método del sulfito alcalino. En el caso de la plata se aplicaban baños con ácido fórmico al 30 % en cubeta de ultrasonidos, mientras que en la limpieza de plomos tenemos documentados métodos como el de Mourey, con tartrato sódico al 5 % y carbonato sódico al 8 % durante 24-48 horas, o el

método Caley, con ácido clorhídrico y acetato de amonio al 10 %. Los productos generalmente se aplican en caliente y se alternaban con tratamiento mecánico (buril, punzón y torno de dentista). Solo en las últimas fichas empezamos a ver citados de forma puntual productos más cercanos a una metodología más moderna, como el uso del ácido cítrico, el EDTA, los métodos Morgan o Rosemberg para el sellado de focos de cloruros en piezas de cobre, las inmersiones en sesquicarbonato o las limpiezas con microproyección de abrasivo.

Sin embargo, a menudo la mayoría de estos productos alternativos eran considerados lentos y poco eficaces (Sarrión, 1987). Por lo tanto, aunque sabemos que fueron experimentados, finalmente una gran cantidad de piezas metálicas acababan siendo tratadas con el método de la electroquímica. De hecho, si tenemos que destacar en esos años un tratamiento realmente empleado de forma habitual en la limpieza de todo tipo de metales, ese es sin duda la electroquímica, las inmersiones de piezas en hidróxido sódico al 15 % con polvo o granalla de cinc, cuya acción se citaba siempre en las fichas como exitosa. Ponemos como ejemplo el tratamiento realizado sobre un escoplo de bronce del yacimiento de les Raboses (Albalat dels Tarongers):

Dadas las concreciones, sabiendo las limitaciones del sesquicarbonato sódico sobre las mismas, lo sometemos a un tratamiento electroquímico con el cual todas las concreciones se desprenden fácilmente a la vez que los puntos de cloruros. (Sarrión, 1990)

También nos relata Inocencio Sarrión cómo tuvo que volver a intervenir diversas piezas de hierro que ya habían tratado sus antecesores con el método que él denominaba “freir en aceite”, es decir, que tenían un tacto oleaginoso al haber sido sometidas a una impregnación grasa. En esos casos se solía dar una primera sesión de aire caliente para reblandecer la capa superficial y luego se sumergía la pieza en un baño de xilol. Igualmente documentada está la intervención de desenrollado de plomos con el generador de aire caliente Liester Labor®, y la ayuda de tablillas de chapa, pinzas, palillos y espátulas de madera.

No menos curioso fue el proceso de restauración de un plomo de la Bastida de les Alcusses (Moixent), que presentaba una película de adhesivo celulósico aplicada en una antigua intervención, para cuyo trabajo se llamó a D. Jaume Mayas, restaurador del Museo Arqueológico de Barcelona (1990). Dicha protección había creado un film que estaba ya provocando “abombamientos” (Mayas y Sarrión, 1990), y que fue eliminada con impregnaciones de acetona.



Figura 6. Proceso de desenrollado de una lámina de plomo del Castellet de Bernabé (Llíria), 1995. Archivo SIP



Figura 7. Proceso de levantamiento de la película de celulosa en un plomo de La Bastida de les Alcusses (Moixent). Archivo SIP

Si enlazamos este tipo de protecciones con el tema de los adhesivos, fácilmente podemos suponer que, en muchas ocasiones, serían los mismos materiales empleados como adhesivos los que también se usaban como consolidantes superficiales. Sabemos que el adhesivo empleado en los primeros años era de tipo celulósico, el cual se obtenía disolviendo en acetona las películas fotográficas. La aparición de adhesivos comerciales como el Imedio® supuso todo un avance en una época en la que los materiales escaseaban, y su empleo se hizo extensivo a todo tipo de piezas. De hecho, los materiales empleados como protectivos superficiales han variado mucho a lo largo de los años; las primeras inmersiones en cera dieron paso al empleo de resinas naturales como la gomalaca o la colofonia, a menudo combinadas con parafina, y no sería hasta la época de Inocencio Sarrión cuando en el Laboratorio se empezaron a aplicar las resinas sintéticas como el Paraloid®.

En lo referente a los materiales empleados para la reintegración de faltantes, la escayola fue, sin duda, el producto más usado en las primeras épocas del Laboratorio, incluso en el caso de las piezas metálicas. Ya en las últimas décadas del siglo XX se introducen las masillas epoxídicas (Araldite® madera, posteriormente coloreado con gouache).



Figura 8. Detalle de las reintegraciones con masilla epoxídica en una falcata ibérica de hierro. Archivo SIP

Hasta aquí algunos de los ejemplos, algunas de las metodologías y algunos de los relatos que describen la historia del Laboratorio de restauración, y no solo desde el punto de vista de los objetos, sino desde la perspectiva de las personas que formaron parte de él.

3. CONCLUSIONES

Comenté al principio que esta historia tenía dos objetivos. El primero, con el que pretendía dar una visión general de cómo se fue interviniendo el patrimonio metálico durante gran parte de la vida del Laboratorio, he intentado cumplirlo a lo largo de este artículo. El segundo objetivo es que sirviera para agradecer la labor de mis antecesores. Salvador Espí y Jose M^a Montañana fallecieron ya hace muchos años. A Rafael Fambuena y a Inocencio Sarrión tuve la oportunidad de conocerlos y de que me transmitieran sus conocimientos y toda la experiencia de años de trabajo. También ambos han fallecido. Sin duda, es mucho lo que podemos y debemos aprender de ellos: la sencillez, el esfuerzo y el trabajo de toda una vida dedicada al patrimonio.

Pero tampoco sería justo acabar así, sin extender mi agradecimiento a las personas que han venido después y que también han formado y siguen formando parte de la historia de nuestra Institución. Por supuesto a todos los trabajadores del Museo, a los que lo fueron y a los que

lo siguen siendo. A Milagros Buendía Ortuño, que fue la primera de la nueva generación, a otros muchos colegas de profesión que han pasado por el Laboratorio y, por supuesto, a todos los becarios, alumnos en prácticas y colaboradores desinteresados que siempre han estado dispuestos a aportar sus conocimientos sin pedir nada a cambio. Todos ellos forman parte de esta historia y a todos ellos les doy las gracias.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ballester, I., (1942) La Labor del Servicio de Investigación Prehistórica y su Museo en los años 1935-1939. Valencia, Diputación Provincial de Valencia.

Ballester, I., (1949) La Labor del Servicio de Investigación Prehistórica y su Museo en los años 1940-1948. Valencia, Diputación Provincial de Valencia.

Berducou, M. C., (Ed.), (1990). La conservation en archéologie: méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques. Paris, Masson.

Mayas, J. y Sarrión, I., (1990). Plomo escrito. Bastida de Les Alcusses. Mogent. Ficha de intervención no publicada. Valencia, Servei d'Investigació Prehistòrica i Museu de Prehistòria de València. Diputació de València.

Mourey, W., (1987) La conservation des antiquités métalliques: de la fouille au musée. L.C.R.R.A. D.L. Dra-guignean.

Pasíes, T. y Peiró, M^a, (2006a) "El Laboratorio de Restauración del Museo de Prehistoria de Valencia" en Arqueología en Blanco y Negro. La Labor del SIP 1927-1950, Valencia, Diputación de Valencia.

Pasíes, T. y Peiró, M^a, (2006b) "Antiguas intervenciones sobre piezas arqueológicas del Museo de Prehistoria de Valencia" en Roig, P. et al. (eds.) 16 th International Meeting on Heritage Conservation, Preprints of the Papers to the Valencia Congress, Universidad Politécnica de Valencia, volumen 2.

Pasíes, T. y Peiró, M^a, (2008) "80 anni di storia del restauro nel Museo di Preistoria di Valencia" en Bisconti, G. y Driussi, G. (coords.) Atti del Convegno di Studi di Bressanone Restaurare y restauri. Metodi, compatibilità, cantieri, 24-27 giugno 2008, Bressanone, Scienza e Beni Culturali XXIV, edizioni Arcadia Ricerche.

Plenderleith, H.J., (1956) The conservation of antiquities and Works of art. Oxford, Oxford University Press.

Sarrión, I., (1987) Espátula o punta de bronce. Puntal dels Llops, Olocau. Ficha de intervención no publicada. Servei d'Investigació Prehistòrica i Museu de Prehistòria de València. Valencia, Diputació de València.

Sarrión, I., (1990) Escoplo de bronce. Les Raboses. Albalat dels Tarongers. Ficha de intervención no publicada. Servei d'Investigació Prehistòrica i Museu de Prehistòria de València. Valencia, Diputació de València.

Sarrión, I., (1994) Puñal y funda de hierro de El Molón, Camporrobles. Informe no publicado. Servei d'Investigació Prehistòrica i Museu de Prehistòria de València. Valencia, Diputació de València.