

Análisis electroquímico de una pulsera metálica del yacimiento ibérico de la Muntanyeta de Sant Antoni (Betxí, Castellón)

Jose Manuel Melchor Monserrat*
Antonio Doménech Carbó**
Trinidad Pasíes Oviedo***

Resumen

Este artículo describe el proceso de análisis electroquímico de una pieza metálica, publicada a finales del siglo XX como un torques de oro de época ibérica procedente del yacimiento iberorromano de La Muntanyeta de Sant Antoni, de la localidad de Betxi (Castellón – España), y que actualmente se encuentra depositado en el Museo Arqueológico Municipal de Burriana. El minucioso estudio de la pieza demuestra que trata de una pulsera contemporánea de latón.

Palabras clave: Ibérico, metal, Betxi, análisis, contemporáneo, Burriana.

Abstract

It is an article to describe the process of electrochemical analysis of a metallic piece published at the end of the 20th century as a gold torques from the Iberian period from the Iberian Roman site of La Muntanyeta de Sant Antoni in the town of Betxi (Castellón – Spain). This piece is located in the Municipal Archaeological Museum of Burriana. The detailed study of the piece showed that it is about a contemporary brass bracelet.

Keywords: Iberian, metallic, Betxi, analysis, contemporary, Burriana.

EL YACIMIENTO DE LA MUNTANYETA DE SANT ANTONI

La pieza, cuyo estudio describimos en este artículo, procede del yacimiento arqueológico de la Muntanyeta de Sant Antoni, en el término municipal de Betxi (provincia de Castellón) ETRS 89 UTM – 30N 741545 - 4420613. Se trata de una pequeña elevación de pendientes abruptas de aproximadamente 140 metros de altura acompañada de otra más pequeña de unos 80 metros de altitud (conocida como Els Teixidors) a unos 500 metros al sudeste, y que se encuentra aislada en medio de una zona llana donde confluyen los términos municipa-

les de Betxi, Artana, Nules y Vila-real, bordeadas al este por el barranco de San Antoni. Se ubica a unos 9,5 km del litoral; el Caminàs, importante vía prerromana, discurre a 6,5 km de distancia hacia el sudeste. Por ello sus condiciones defensivas son muy buenas, con un control visual amplísimo.

En la cima de la Muntanyeta existe una ermita de la que se tienen noticias desde principio del siglo XVII, aunque la devoción al santo es notoria en Betxi desde el siglo anterior. Pascual Meneu cuenta que, a raíz de la desamortización de Mendizabal a principio del siglo XIX, la ermita y su entorno sufren importantes modificaciones, como la puesta en cultivo del entorno (Meneu, 1911),

* Museo Arqueológico de Burriana. arqueologo@burriana.es

** Departament de Química Analítica. Universitat de València. antonio.domenech@uv.es

*** Museo de Prehistoria de Valencia. trini.pasies@dival.es

Posteriormente se realizan nuevas obras en la explanada de la ermita para acondicionarla como aparcamiento (Mesado, 2004) y posteriormente se practican nuevos caminos de acceso a la ermita y desmontes en las laderas para ampliar el cultivo de cítricos. Todo ello, sin duda, afectó profundamente al yacimiento que ocupa una superficie aproximada de 0,5 hectáreas.

Podemos considerar como descubridor del yacimiento a Pascual Meneu, erudito bechinense que realizó abundantes trabajos arqueológicos en la Plana Baixa, quien lo identificó con el Puig de les Pasqües, mencionado en la *Crònica* de Jaume I. Meneu es el primero que describe el hallazgo de materiales arqueológicos durante los citados trabajos de transformación del terreno a lo largo del siglo XIX, concretamente habla de “*multitud de tinajillas, orzas, tazas, tiestos innumerables, molinetes caseiros de forma arcaica*” (Meneu, 1911: 3). Respecto

a las estructuras, el mismo autor hace referencia a la existencia al norte del montículo, y a un tercio de su altura, de una zanja antrópica, textualmente “*cortada a pico*” (Meneu, 1911: 3), así como de departamentos en el lado sur de la cima y de unos cimientos afectados por una cisterna contemporánea, los cuales compara con “*las murallas del puerto de Denia antigua y muros de Ampurias () castillo de Villavieja, Vall de Uxó y especialmente en les basses seques de Bechi y Nules*” (Meneu, 1911: 4). Así pues, el yacimiento arqueológico se situaba en la cima, donde se encuentra la citada ermita de San Antonio, en la parte más alta de las vertientes sur y sudeste del citado montículo.

Años más tarde, Norberto Mesado, en compañía de Domingo Fletcher, retoman el estudio del yacimiento. Mesado llevó a cabo una exploración en 1962 (Mesado, 2004), en el lugar donde más tarde se ubicó el aparcamiento anexo a la ermita. Final-

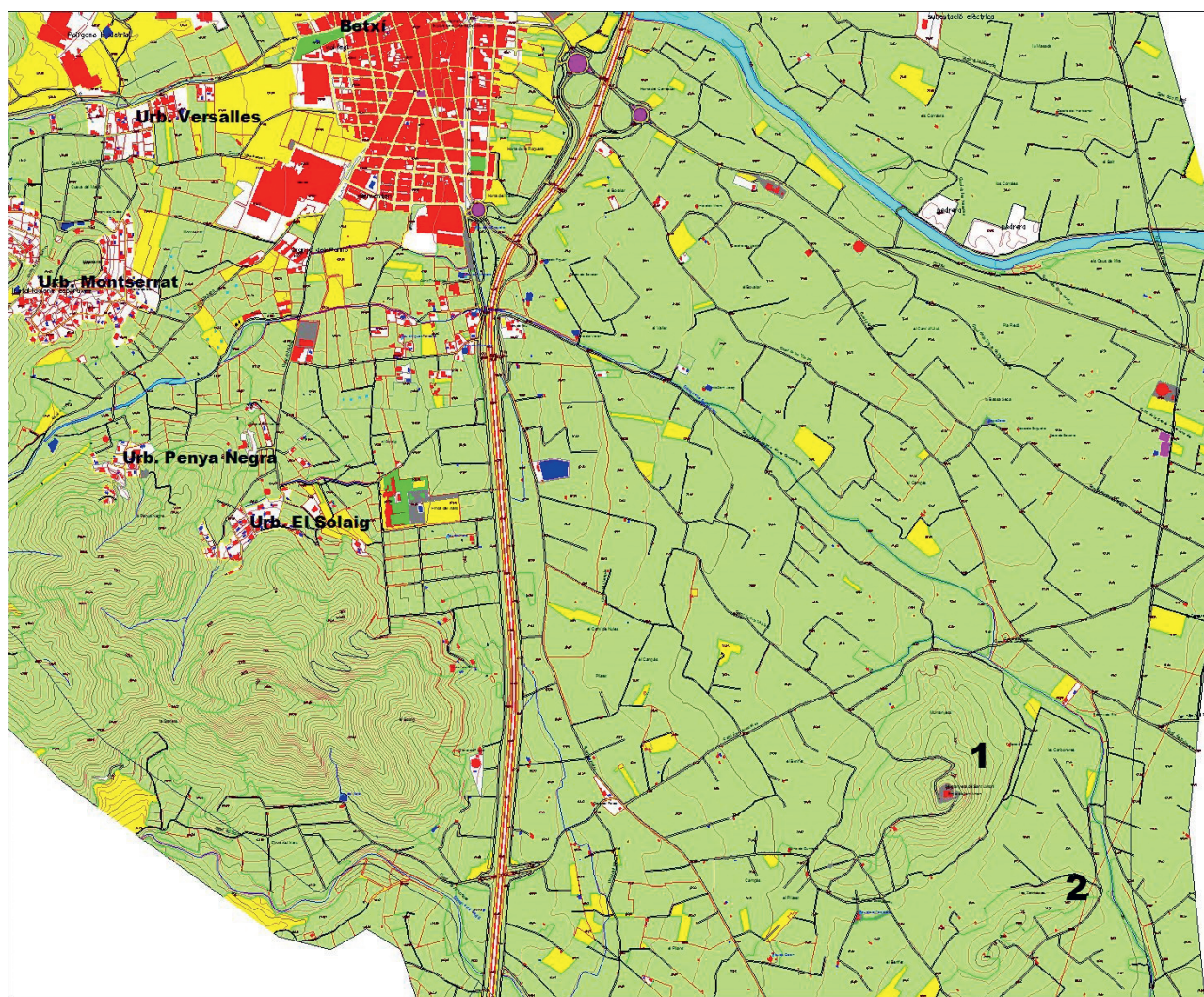


Figura 1. Ubicación de la Muntanyeta de S. Antoni (1) y Els Teixidors (2) (Fuente: ICV-vuelo 2007).

mente, en 1991, Vicent Verdegal realizó, en la vertiente sudoeste, una excavación de urgencia previa a la construcción de una escalera de acceso a la ermita (Járrega, 2011). En estas intervenciones se hallaron diversos fragmentos cerámicos y metálicos, pero lamentablemente su estudio nunca se ha publicado.

Entre los materiales publicados, destaca una plancha de bronce fragmentada de 8,5 x 7,8 cm con caracteres ibéricos escritos mediante punzón que apareció en la superficie del yacimiento (Mesado, Fletcher, 1968), probablemente en la primera mitad de la década de los 60; según su descubridor, se encontró “enfrente del hastial del ermitorio, entre la basura dejada (o barrida) por los feriantes que acuden aquí el día del Santo” (Mesado, 2004:43). Algunos autores proponen que podría corresponder a algún tipo de documento público (Oliver, 1995).

También se hace referencia a cerámicas ibéricas (páteras, cuencos, platos, vasos calici-

formes, ánforas de labio engrosado, un “plato de pescado”, una copa con asas horizontales, bordes de cuello de cisne, y recipientes de pies anulares altos), así como fragmentos decorados (con motivos como listas, hilillos, semicírculos, rombos, vegetales, espirales y tejadillos). También cerámica ibérica de pasta grosera, cerámica campaniense A, un fragmento de ungüentario de barniz negro y un fragmento de posible imitación de cerámica campaniense (Járrega, 2011), a los que hay que sumar restos de molinos, agujas de hueso, restos de fibulas y metalistería varia (Mesado, 2004).

Algunos autores incluyen a este yacimiento dentro de un reducido conjunto de asentamientos que se han construido en altura, como el Castell de Onda, el Castell de La Vilavella, Sant Josep y la Muntanyeta de la Cova en La Vall d’Uixó, el Castellar y el Tossalet de Xilxes o el Castell de Almenara, donde hubo poblados ibéricos que no fueron más allá del siglo I dC, pero con una reocupación mucho más tardía (Ferrer *et al.*, 2017). Otros, sin embargo,

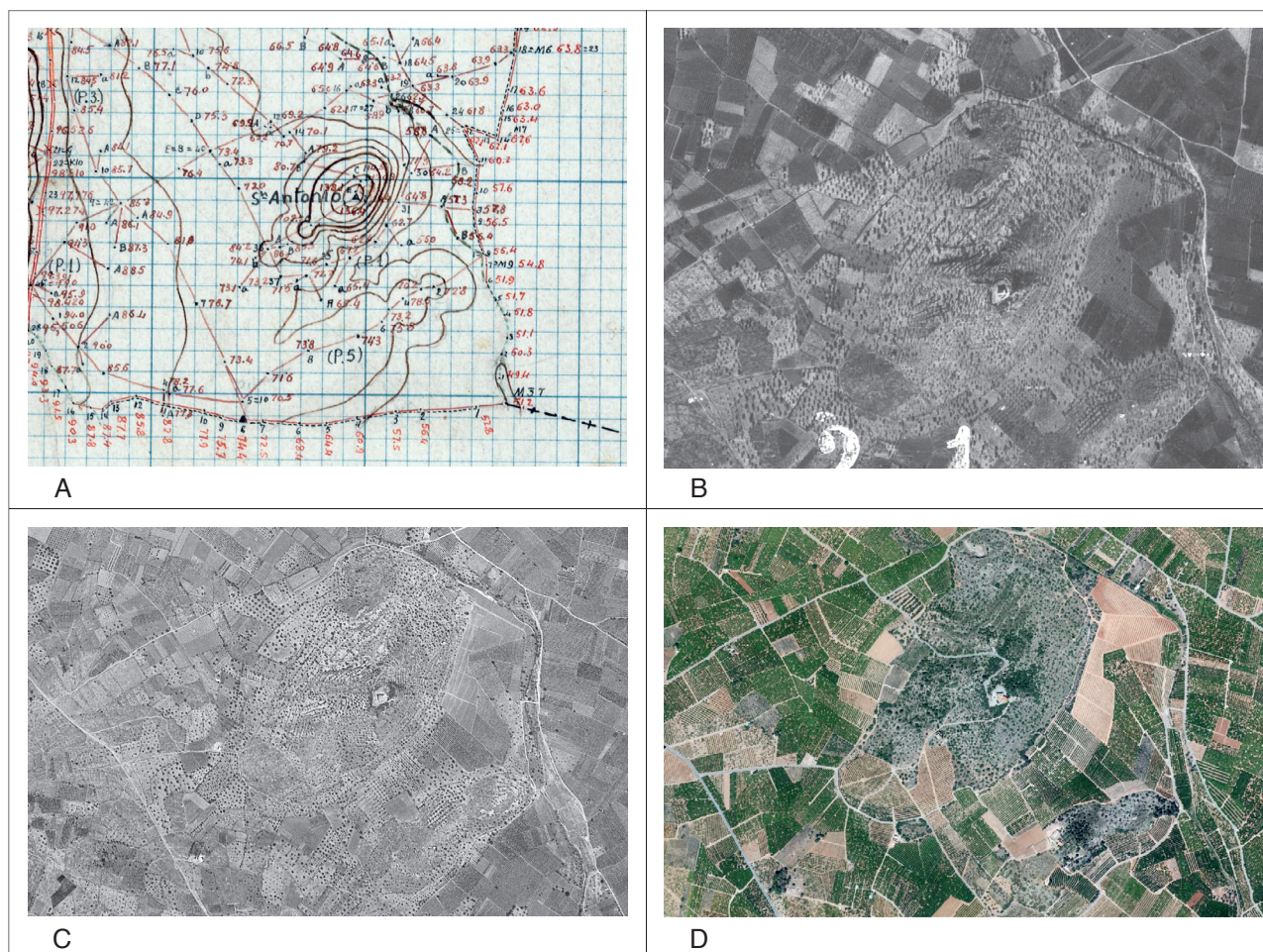


Figura 2. Evolución de la explotación del terreno. (A) Minuta cartográfica del año 1938 (fuente: IGN). (B) Foto aérea del año 1945 (fuente: ICV). (C) Foto aérea del año 1957 (fuente: ICV). Foto aérea del año 2007 (fuente: ICV).

aunque no se pronuncian sobre una cronología ibérica antigua, sí lo fechan en el siglo II aC y sugieren que la desaparición del yacimiento en el siglo I aC estaría asociada con la represión que ejerció Marco Porcio Catón (Catón “El Viejo”) contra las tribus íberas que se habían rebelado entre el 197 y el 194 aC, y que se sitúan entre el Pirineo y el río Iberus (Járrega, 2011).

Por último, eran muy importantes los caminos que desde el litoral penetrarían hacia el interior. En Burriana está el yacimiento de Torre d’Onda, un enclave portuario de los siglos III al I aC (Melchor, 2013) del cual parte un camino, la senda de Torre d’Onda que enlaza con el camino del Palmeral, que pasa junto al yacimiento de Sant Antoni de Betxí y se dirige a Onda.

Respecto a las citadas intervenciones arqueológicas, solamente tenemos unas breves referencias de la campaña de 1962, a cargo de N. Mesado, que habla de paramentos con orientación NE-SO de viviendas ibéricas en la zona norte de la cima, junto al muro de la ermita, y que en el centro de las citadas habitaciones excavó 11 m², y dice literalmente:

“El estrato arqueológico de la cumbre, con una potencia de 20 cm, de coloración siena, estaba recubierto en superficie por una capilla de arcillas rojas, así como en su base por un amazotado de menudo cascajo, con tierra gris claro rellenando las irregularidades de la caliza del propio cerro. Dichos muros apenas superponían dos hiladas de piedra careada, recibidas con barro y cunas de la propia roca natural, empleándose también los fragmentos de los molinetes de la Edad del Bronce como material de deshecho, evidente prueba de una ocupación anterior que aprovechó la estrategia de tan solitario montículo” (Mesado, 2004: 43).

LA PIEZA

No existe una cita concreta sobre la aparición de la pieza objeto de este estudio, Mesado habla de que *“hasta que el mal entendido progreso pavimentaba los alrededores del ermitorio, destruyendo y soterrando tan vetustos restos”* (Mesado, 2004: 43) en referencia al momento en que pudo “salvarse” la citada pulsera. Sin embargo, también menciona que la encontró Verdegal, el cual la dio por actual, mientras que Mesado la consideraba antigua (Mesado, 2004), lo cual nos hace pensar que la pieza apareció en el año 1991, época en que Verdegal excavó en el yacimiento.

Mesado la describe como *“un torques o pulsera de oro, preibérico, de sección circular, decorado con un alambre del mismo metal enrollado al*

modo de las más antiguas fíbulas ibéricas” (Mesado, 2004: 43).

A partir de entonces la pieza ha estado expuesta en una vitrina del Museo Arqueológico de Burriana, dentro de la sección de metales nobles. Desde la nueva dirección del Museo se plantearon dudas sobre la cronología de la pieza, a raíz de la polémica que envolvía su descubrimiento, y por ello se solicitó la colaboración del Departamento de Química Analítica de la Universitat de València para analizar la pieza.

EL PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS

El estudio electroquímico realizado sobre la pieza con el fin de obtener información sobre su composición química, en particular, para dilucidar si este objeto estaba hecho de oro, se realizó mediante la metodología voltamperometría de partículas inmovilizadas (VIMP), una técnica electroquímica de estado sólido desarrollada por Scholz *et al.* (Scholz, Meyer, 1998; Scholz *et al.*, 2014, Doménech-Carbó *et al.*, 2013), que permite el uso de las cantidades de la muestra en el nivel del nanograma. Esta técnica ha sido aplicada previamente a una variedad de materiales en el campo de la arqueometría, la conservación y la restauración (Doménech *et al.*, 2009; Doménech, 2010 y 2011), siendo particularmente útil, debido a su carácter esencialmente no invasivo, para el estudio de la autenticación (Doménech *et al.*, 2011), la datación (Doménech *et al.*, 2011b y 2014) y el establecimiento de procedencias (Doménech *et al.*, 2017 y Di Turo *et al.*, 2017) de objetos metálicos.

La metodología propuesta explota el carácter electroactivo del oro en contacto con electrolitos acuosos de HCl. A pesar de su reconocida estabilidad química, el oro posee la rica electroquímica oxidante que resulta en la formación de recubrimientos de óxido de oro y, en presencia de agentes complejos durante los procesos de disolución oxidante. (Burke, O’Mullane, 2000; Burke *et al.*, 2001; Doménech, *et al.*, 2004; Jeyabharathi *et al.*, 2014; 2016)

Los experimentos electroquímicos se realizaron a 298 K en una célula de tres electrodos utilizando un dispositivo CH I660C (Cambria Scientific, Llwynhendy, Llanelli UK). Un contraelectrodo de alambre de platino y un electrodo de referencia Ag / AgCl (3 M NaCl) completaron la disposición de tres electrodos. Se utilizaron disoluciones acuosas no desoxigenadas de HAc / NaAc 0,25 M a pH 4,75 y HCl 0,10 M como electrolitos soporte, renovándose después de cada ciclo electroquímico para evitar la contaminación debido a los iones metálicos even-



Figura 3. Vista del entorno del yacimiento de la Muntanyeta.

tualmente liberados en la disolución durante las medidas electroquímicas. Se obtuvieron voltamperogramas de barrido lineal y de potencial y de onda cuadrada, utilizando como electrodo de trabajo barras comerciales de grafito impregnadas con parafina (tipo Alpino HB, 2,0 mm de diámetro), donde la muestra fue adherida usando los protocolos VIMP previamente descritos mediante los cuales se fijan sobre la superficie del electrodo cantidades de muestra del orden del nanogramo (Doménech *et al.*, 2011, 2011b, 2014, 2017; Di Turo, 2017).

RESULTADOS

Con el fin de determinar la presencia de oro como componente del torques, se tomaron tres muestras en diferentes lugares de la superficie del objeto con un electrodo de grafito registrando su respuesta voltamperométrica en contacto con HCl 0,10 M. En estas condiciones, el oro produce una señal de oxidación bien definida a aproximadamente +1,1 V frente a Ag / AgCl correspondiente a la oxidación a óxidos de oro, acompañada de una oxidación más o menos definida a complejos de Au(III)-cloruro a potenciales más positivos (Burke, Nugent, 1997; Burke, O'Mullane, 2000; Burke *et al.*, 2001, Doménech *et al.*, 2004) La detección de tales procesos en las condiciones experimentales usadas se ensayó con un anillo de oro contemporáneo. La figura 5a muestra la respuesta después del muestreo en el anillo de oro (línea negra), que consta de un pico anódico prominente a +1,1 V, que difiere claramente de la corriente de fondo (línea roja) previamente determinada en el mismo electro-

do antes del muestreo. A potenciales superiores a +1,2 V, la corriente ascendente del electrodo modificado por la muestra también se separó claramente de la corriente de fondo, lo que denota la disolución oxidativa mencionada de oro a complejos de cloruro de Au(III).

Por el contrario, los voltamperogramas del electrodo de grafito antes y después del muestreo en el torques estudiados, ambos superpuestos en la figura 5b, eran esencialmente idénticos. El mis-



Figura 4. Pieza analizada.

mo resultado se obtuvo en los tres experimentos repetidos después del muestreo en diferentes puntos del objeto, lo que denota la ausencia de oro en la composición de los mismos.

Se realizaron experimentos complementarios en electrodos modificados con muestras en contacto con tampón acético/acetato a pH 4,75 en la región de potenciales entre +0,45 y - 1,05 V frente a Ag / AgCl. En esta región de potenciales, se registró una señal catódica débil en exploraciones de potencial negativas a -0,10 V, acompañadas, en exploraciones de potencial positivo, por una señal de oxidación a +0,05 V. Estas señales pueden atribuirse, respectivamente, a la reducción de los productos de corrosión del cobre y la disolución oxidativa del cobre metálico (Doménech *et al.*, 2014;

2017; Di Turo *et al.*, 2017), lo que sugiere, debido a la baja intensidad de las señales registradas, que el objeto estaba hecho de latón.

CONSIDERACIONES FINALES

Los datos voltamperométricos del torqués estudiado mostraron la ausencia de señales características del oro asociadas a su oxidación electroquímica en electrolitos ácidos y la presencia de señales características de cobre, lo que denota la ausencia de oro en su composición y sugiere que el latón era el material constitutivo de la pieza.

Si a estos resultados sumamos el excelente estado de conservación de la pieza, que hace imposible que el latón se haya conservado incorrupto más de 2.000 años, nos hace pensar que evidentemente nos encontramos ante una pieza contemporánea, carente de cualquier valor arqueológico.

BIBLIOGRAFÍA

- BURKE, L.D., O'MULLANE, A.P, (2000): "Generation of active surface states of gold and the role of such states in electrocatalysis". *Journal Solid State, Electrochem.* 4: 285-297. Berlin.
- 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". *Journal Solid State, Electrochem.* 5: 319-327. Berlin.
- BURKE, L. D., NUGENT, P.F., (1997): "The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media". *Gold Bulletin*, 30: 43-53. Heilderberg.
- DI TURO, F., MONTOYA, N., PIQUERO, J., DE VITO, C., COLETTI, F., FAVERO G., DOMÉNECH, A., (2017): "Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the *Magna Mater* temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy". *Analytica Chimica Acta*, 955: 36-47. Texas.
- DOMÉNECH CARBÓ, A., (2010): "Voltammetric methods applied to identification, speciation and quantification of analytes from works of art: an overview". *Journal Solid State Electrochem.* 14: 363-379. Berlin.
- DOMÉNECH CARBÓ, A., (2011): "Tracing, authenticating and dating archaeological metal using the voltammetry of microparticles". *Analytical Methods* 3: 2181-2188. Saint Louis.
- DOMÉNECH, A., DOMÉNECH, M.T., OSETE, L., (2004): "Electrochemistry of archaeological metals: an approach from the voltammetry of microparticles", en Brillas E, Cabot P-L, (Eds),

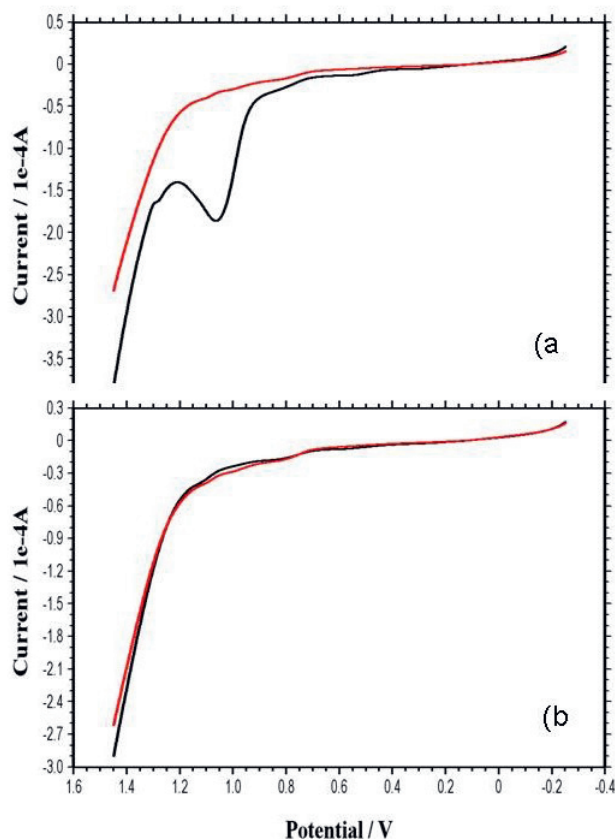


Figura 5. Voltamperogramas de barrido de lineal registradas sobre electrodos de grafito sin modificar (líneas rojas) y modificado (líneas negras) con nanomuestras de: a) anillo de oro contemporáneo y b) torques del Museo de Borriana. Barrido de potencial iniciado a -0,25 V en la dirección positiva; Velocidad de barrido 50 mV s⁻¹ Figura 5. Voltamperogramas de barrido de lineal registradas sobre electrodos de grafito sin modificar (líneas rojas) y modificado (líneas negras) con nanomuestras de: a) anillo de oro contemporáneo y b) torques del Museo de Borriana. Barrido de potencial iniciado a -0,25 V en la dirección positiva; Velocidad de barrido 50 mV s⁻¹.

- Trends in electrochemistry and corrosion at the beginning of the 21st century (dedicated to Professor Dr. Josep M. Costa on the occasion of his 70th birthday)*: 857-871. Barcelona.
- DOMÉNECH, A., DEL HOYO, J., DOMÉNECH, M.T., PIQUERO, J., (2017): Electrochemical analysis of the first Polish coins using the voltammetry of immobilized particles. *Microchemical Journal*, 130: 47-55. Texas.
- DOMÉNECH, A., DOMÉNECH, M.T. y COSTA, V. (2009): *Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*. Monographs in Electrochemistry Series, Scholz, F., Ed. Springer. Berlin-Heidelberg.
- DOMÉNECH, A., DOMÉNECH, M.T., PEIRÓ, M.A., (2011): "Dating archaeological lead artifacts from measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles". *Analytical Chemistry*, 83: 5639-5644. Illinois.
- DOMÉNECH, A., DOMÉNECH, M.T., CAPELO, S., PASÍES, T., MARTÍNEZ, I., (2014): "Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of microparticles". *Angewandte Chemie International Edition*, 53: 9262-9266. Ontario.
- DOMÉNECH, A., DOMÉNECH, M.T., PEIRÓ, M.A., L. OSETE, L., (2011a): "Authentication of archaeological lead artifacts using voltammetry of microparticles: the case of the *Tossal de Sant Miquel* Iberian plate". *Archaeometry* 53: 1193-1211. Oxford
- DOMÉNECH, A., LABUDA, J., SCHOLZ, F., (2013): "Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: characterization and classification". *Pure and Applied Chemistry*, 85: 609-631 (IUPAC Technical Report). North Carolina.
- FERRER, J. J., BENEDITO, J., OLIVER, A., (2017): *Saguntum y La Plana. Una ciudad y su Territorium*. Castellón.
- JÁRREGA DOMINGUÉZ, R. (2011): *La Plana romana*. Castellón.
- 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". *Journal Solid State Electrochem*, 20: 3025-3031. Berlin
- JEYABHARATHI, C., HASSE, U., AHRENS, P., SCHOLZ, F., (2014): "Oxygen electroreduction on polycrystalline gold electrodes and on gold nanoparticle-modified glassy carbon electrodes". *Journal Solid State Electrochem*, 18: 3299-3306. Berlin.
- MELCHOR MONSERRAT, J. M., (2013): *Diez años del Servicio Arqueológico Municipal de Burriana (2003-2013)*. Burriana.
- MESADO OLIVER, N., (2004): Alquerías y su entorno en época prerromana, en Ventura, A. (coord.): *Alquerías temps d'un poble:19-76*. Castellón.
- MESADO, N., FLETCHER, D., (1968): Nuevas inscripciones ibéricas de Castellón de la Plana, *Boletín de la Sociedad Castellonense de Cultura*, XLIV, III: 152-164. Castellón,
- OLIVER FOIX, A., (1995): "El documento público ibérico. Algunas reflexiones sobre los broncees escritos". *Espacio, Tiempo y Forma. Serie II*, 8: 287-297. Madrid,
- SCHOLZ, F., MEYER, B., (1998): "Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces". *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*. Bard, A. J., Rubinstein, I., Marcel Dekker (Eds.): 1-86. New York
- SCHOLZ, F., SCHRÖDER, U., GULABOSKI, R., DOMÉNECH, A. (2014): *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. Berlin-Heidelberg.