

# QUADERNS DE PREHISTÒRIA I ARQUEOLOGIA DE CASTELLÓ

VOLUM 38



Servei d'Investigacions Arqueològiques i Prehistòriques

---

2020

Publicació periòdica anual del Servei d'Investigacions Arqueològiques i Prehistòriques (SIAP)  
S'intercanvia amb altres publicacions semblants d'Arqueologia, Prehistòria i Història Antiga.

Periodic publication of the Archaeological and Prehistoric Research Service.  
It interchanges with others similar publications of Archaeology, Prehistory and Ancient History.

**Edita**

SIAP

**Servei de Publicacions**

Diputació de Castelló

**Director**

Arturo Oliver Foix

**Secretariat de redacció**

Gustau Aguilera Arzo

**Consell de redacció**

Empar Barrachina Ibáñez

Ferran Falomir Granell

Josep Casabó Bernad

Dídac Roman Monroig

Pablo Conde Boyer

**Informació i intercanvi (information & interchange)**

Servei d'Investigacions Arqueològiques i Prehistòriques

Edifici Museu

Av. Germans Bou, 28

E-12003 Castelló de la Plana

arqueologia@dipc.as

**Repositoris digitals**

repositori.uji.es

dialnet.unirioja.es

**Disseny coberta**

Antonio Bernat Callao

**Imprimeix**

Blanca Impresores, S.L.

**ISSN**

1137.0793

**Dipòsit legal**

CS•170-95



# SUMARI

	<u>Pàgs.</u>
D. ROMAN MONROIG, J. FULLOLA-ISERN. Revisitant la Cova Negra (la Pobla Tornesa, la Plana Alta). Un jaciment oblidat a la Plana de Castelló .....	5
M. GENERA I MONELLS, F. LAVEGA SERRA, M. GARCÍA BARBERÀ. La Serra de Godall (Serra de la Pietat) D'Ulldecona, Montsià: noves descobertes .....	21
G. AGUILELLA ARZO, O. GARCÍA VUELTA, I. MONTERO-RUIZ, J. VILA LÓPEZ. Oro y bronce en el asentamiento de Santa Llúcia (Alcalà de Xivert-Alcossebre, Castellón). Reflexiones sobre la actividad metalúrgica en los asentamientos del Hierro Antiguo del Levante peninsular .....	51
J. FERNÁNDEZ RUIZ. Los hornos de la prehistoria reciente del nordeste de la Península Ibérica: primeros datos morfométricos y culturales .....	71
R. MATEU PITARCH. Teledetecció en Arqueologia. Noves aportacions a la topografia de l'oppidum ibèric de la Balaguera (la Pobla Tornesa, Castelló) a través de les dades LIDAR.....	91
P. CERDÀ INSA. La moneda antiga en Santa Magdalena de Polpís (Baix Maestrat, Castelló) y la ceca de Abariltur .....	103
F. ARASA, A. BARRACHINA, P. MEDINA. Una inscripció romana de Benafer (Alto Palancia, Castellón) .....	135
R. JARREGA DOMÍNGUEZ. Exportación e importación de alimentos en <i>Saguntum</i> : las ánforas romanas del solar de la antigua Morería (Sagunto) .....	141
C. BARCELÓ. Inscripciones árabes de Castellón: una obra Almohade en La Rodana (Almedíjar, 1190) ...	171
P. GARCÍA BORJA, J. PALMER BROCH, V. ROYO PÉREZ. El Castell del Boi (Vistabella del Maestrat, Castelló) .....	185
N. MESADO OLIVER. Otros hojiformes insculturados en la comarca castellonense del Alto Mijares..	203
C. GONZÁLEZ GARCÍA. Prospección intensiva con detector de metales en la cota 942 de Morella. Una posición defensiva de efímera ocupación .....	219
R. SILVESTRE MARDOMINGO. Caracterización de un recubrimiento en negro sobre dos torques de bronce procedentes del Puig de la Misericòrdia, Vinaròs, Castelló.....	231
Resum de les activitats del Servei d'Investigacions Arqueològiques i Prehistòriques a l'any 2019 i 2020 .....	239
Normas de colaboración .....	251

# Caracterización de un recubrimiento en negro sobre dos torques de bronce del Puig de la Misericòrdia, Vinaròs, Castelló

Reyes Silvestre Mardomingo\*

## Resumen

Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de un recubrimiento en negro que se extiende sobre una importante superficie de dos torques en cobre aleado, datadas en el siglo VII a.C. y procedentes del yacimiento de El Puig de la Misericòrdia en Vinaròs, Castelló. Compacto, uniforme y de reflejo metálico, la inusual extensión del estrato que cubre las dos piezas, lo convierte en objeto de este estudio para determinar su composición y establecer su origen intencionado o natural antes de abordar cualquier intervención de conservación-restauración.

**Palabras clave:** recubrimiento, cobre aleado, caracterización, conservación.

## Abstract

This report presents the results obtained from the characterization of a black layer that spreads over a significant surface of two torques in copper alloy dated to the 7th century B.C., from El Puig de la Misericòrdia site in Vinaròs, Castelló. Compact, uniform and with metallic reflection, the unusual extension of this deposit over the two artefacts, makes it the object to this study to determine its composition and know its intentional or natural origin before any conservation intervention.

**Keywords:** passive layer, alloyed copper, characterization, conservation.

## INTRODUCCIÓN

Los objetos arqueológicos metálicos son susceptibles de sufrir profundas transformaciones en su forma y composición. El metal como producto generalmente artificial obtenido mediante procesos térmicos, presenta una gran inestabilidad que le lleva a reaccionar con el medio hasta encontrar el estado de equilibrio en su forma mineral más estable. Estos procesos químico-mecánicos que engloba el término corrosión van a estar determinados por las propiedades de los materiales constitutivos, la calidad y características de la técnica de factura, de su uso y eventualidades, así como de las condiciones del entorno en el que se encuentra expuesto el elemento metálico durante su enterramiento y tras su hallazgo.

Es por ello que la caracterización de los materiales constitutivos y de sus diferentes formas como productos de corrosión, resulta imprescindible para la realización de un diagnóstico que permita tanto la correcta estabilización de las piezas como la reserva de todos los testimonios materiales que las definen.

Procedentes del yacimiento arqueológico de El Puig de la Misericordia en Vinaròs llegan a los laboratorios de conservación y restauración del Museu de Belles Arts de Castelló dos torques o collares rígidos del s. VII a.C. Con el cobre como metal constitutivo base, su factura se realiza a partir de varillas macizas de sección circular, más gruesas al centro, y con remates esféricos en los extremos. La decoración incisa en zigzag a dos bandas se dispone longitudinalmente en toda la superficie de las piezas, con motivos geométricos que las une en su zona central.

---

\* Conservació i restauració de còl·leccions, Museu de Belles Arts de Castelló- Diputació de Castelló. Av. Germans Bou 28, 12003, Castelló. <rsilvestre@dipc.as.es>



**Figura 1.** Vista general de la disposición de las piezas en el yacimiento y estado de conservación. Torques grande: 1 y 2; Torques pequeña: 3 y 4 (sustantivo con oscilación en la atribución del género; se elige el femenino de acuerdo con el DRAE).

En el yacimiento y sobre un suelo colmatado de cenizas, las piezas se superponen una sobre otra con amplias zonas de contacto en donde la actividad corrosiva electroquímica es muy significativa; las superficies más aisladas y envueltas por cenizas alcalinas manifiestan una mayor estabilidad favorecida por el incremento del pH del terreno (Angelini, 2007), que inhibe o ralentiza los procesos de corrosión activos.

En avanzado estado de degradación y aparente fragilidad tras su extracción, las torques muestran en superficie un conglomerado de concreciones terrosas oscurecidas por cenizas y compuestos derivados de la combustión, con un importante incremento de su volumen, porosidad, fisuras y fracturas generado por la corrosión deformante (Fig. 1).

Compuestos de hidroxiclорuros de cobre de diferentes tonalidades verdes surgen desde su zona interna por estas discontinuidades hacia la superficie en forma de eflorescencias y erupciones de atacamita, más oscura y puntual,

y paratacamita con importante desarrollo de pulverulencia verde de tonos claros que lleva a la desintegración de algunas zonas.

Bajo esta capa espesa y porosa de tierras y cenizas cementadas por compuestos de corrosión, el cobre combinado con el carbono forma malaquita deformante de color verde oscuro y comparte espacio con una cuprita también deformante, estratificadas en capas alternas (Piccardo, 2007; Scott, 2002) o en forma de voluminosas concreciones.

Subyacente a este grueso estrato, aparece sobre toda la superficie una fina y continua capa de un sólido gris blanquecino de textura cerúlea, característico de la nantokita o cloruro cuproso. Muy activa en presencia de oxígeno y humedad, es la causa principal de las formaciones de cloruros básicos ya detalladas y del deterioro progresivo del cobre aleado al expandirse en volumen. Esta nantokita descansa en ambas piezas sobre el fino recubrimiento en el que se centra este estudio (Fig. 2).



**Figura 2.** Hidroxicloruros muy reactivos que en presencia de humedad y oxígeno se han extendido hacia el núcleo del metal causando la desintegración de algunas zonas (1); Detalle de eflorescencias de atacamita en verde oscuro y paratacamita de tonos claros que emerge sobre cuprita deformante (2); Nantokita blanda y aspecto cerúleo (3). Corrosión deformante (4).

El recubrimiento objeto de estudio se presenta con las características de una capa pasiva, compacta y uniforme, de color negro acerado y gris metálico ante la luz reflejada, que se extiende y adapta amplia y perfectamente a una fina cuprita en todas aquellas zonas donde la actividad de los hidroxicloruros es nula o muy baja. Sobre el cobre metálico se forma su primer compuesto mineral en combinación con el oxígeno, la cuprita; de tonalidades marrones rojizas, se detecta como película fina y uniforme pero también como corrosión deformante. Las dos torques mantienen un buen núcleo metálico que conserva el detalle de superficie y patrones dendríticos correspondientes a su condición de metal colado (Scott, 1992) (Fig. 3 y 4).

## METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Con el objetivo de determinar la composición y morfología de la capa superficial y del núcleo metálico para establecer el origen de la primera como compuesto natural de óxido de cobre (II) en su forma mineral del

tipo tenorita o como baño intencionado de algún “metal blanco” orientado a modificar el aspecto del metal base en el proceso de fabricación (Mathis, 2007; Rovira 1996), se recurre a técnicas de examen y exploración elemental no destructivas. La microscopía digital para reconocimiento previo del estado de la superficie se complementa con técnicas de caracterización y distribución elemental del metal base y del recubrimiento mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) con equipo portátil sin toma de muestra, sobre zona de análisis de 1mm de diámetro. La microscopía electrónica de barrido – microanálisis por dispersión de energías de rayos X (SEM-EDX) permite observar la textura y características morfológicas de la superficie del objeto además de reportar información sobre variaciones en su composición.

En el análisis por EDXRF para las dos torques, se escogieron puntos de metal base como referente y del recubrimiento de reflejo blanquecino. El estudio SEM-EDX se centra en zonas de interés en cuanto a problemática y decoración sobre la torques pequeña, dimensionalmente apta para la cámara del microscopio.



**Figura 3.** Recubrimiento en estudio que se adapta a la decoración incisa de la pieza.



**Figura 4.** Extensión del estrato sobre la superficie metálica; bajo éste aparece cuprita y el núcleo metálico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### TORQUES GRANDE

El análisis semicuantitativo EDXRF de una zona de material base determina una importante presencia de cobre con un 98,99% de concentración mientras la presencia de estaño se limita al 0,83%. El estudio de las tres zonas del revestimiento negro con brillo metálico reporta valores semejantes, con concentraciones de cobre no inferiores al 98,4% y de estaño que varían entre el 1% y 1,18% dependiendo de las zonas, sin presencia de algún nuevo elemento que diferencie la composición del recubrimiento de la del metal base.

Elemento	Concentración (%)
Sn	0,83
Cu	98,99
Fe	0,11
Cr	0,08

**Tabla 1.** Análisis semicuantitativo del material base de la torques grande.

Elemento	Concentración (%)		
Sn	1,01	0,99	1,18
Cu	98,8	98,49	98,75
Fe	0,15	0,5	0,04
Cr	0,04	0,01	0,03

**Tabla 2.** Análisis semicuantitativo de tres zonas del recubrimiento superficial de la torques grande.

### TORQUES PEQUEÑA

El espectro EDXRF correspondiente al núcleo metálico de esta pieza reporta concentraciones de cobre de 99,33%, con una pequeña proporción de estaño y en este caso también de plomo que pueden ir asociados a la aleación. El análisis de la capa en estudio proporcionó una composición semejante a la del metal base con un 99,41% de cobre y trazas de plomo y estaño. Resultados que confirman los análisis EDX llevado a cabo sobre distintas zonas de esta misma pieza que muestran una composición metálica análoga entre el material

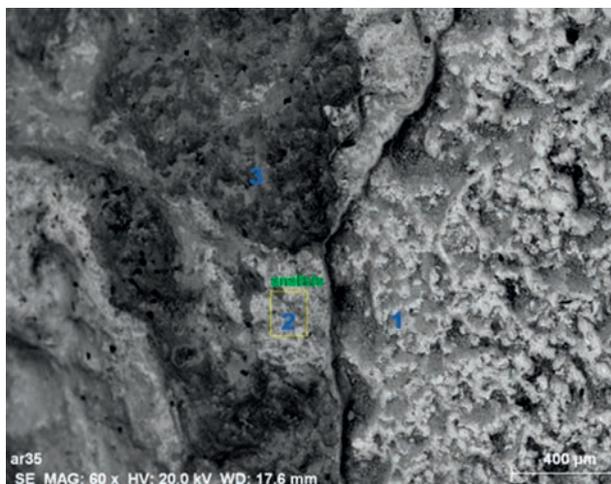
Elemento	Concentración (%)
Pb	0,35
Sn	0,1
Cu	99,33
Fe	0,16
Cr	0,06

**Tabla 3.** Análisis semicuantitativo del material base de la torques pequeña.

Elemento	Concentración (%)
Pb	0,24
Sn	0,09
Cu	99,41
Fe	0,19
Cr	0,08

**Tabla 4.** Análisis semicuantitativo del recubrimiento en estudio de la torques pequeña.

base y el revestimiento, además de la presencia de compuestos de cloro de corrosión. La observación SEM de la superficie permite constatar las diferencias morfológicas entre la superficie original de la pieza en cobre y la pátina estable de cobre que se adapta a la misma (Fig. 5).



**Figura 5.** Imagen SEM de electrones retrodispersados:  
1.- Metal base; 2.- Capa pasiva en negro; 3.- Cuprita deformante.

Los datos obtenidos en las analíticas indican que las dos torques están confeccionadas a partir de la fundición del cobre con una baja adición en la aleación de estaño en la pieza de mayor formato y de estaño y plomo en la menor, si bien la reducida presencia de estos últimos componentes no permite verificar intencionalidad metalúrgica en la aleación (Robbiola, 1995; Rovira 2005). La ausencia de plata o de niveles elevados de estaño o plomo en el estrato estudiado, descarta la hipótesis de baño orientado a modificar el aspecto del metal base y confirma su origen natural como compuesto secundario del cobre del tipo tenorita u óxido de cobre (II) presente como capa uniforme, con tonalidades que van del negro al gris con reflejo metálico. Un compuesto que se produce por una rápida interacción con el medio y requiere exposición al calor con una temperatura aportada por la combustión no superior a 600°C (Scott, 2002), así como abundante aporte de oxígeno antes de su enterramiento; un proceso de formación que queda avalado por la copiosa presencia de cenizas sobre los productos de corrosión externos, la reducida o nula migración de cationes metálicos desde el núcleo hacia la capa superior, y por la excelente calidad de la cuprita como película fina y homogénea conservada bajo ésta o la localizada en los remates en extremos de las piezas. Con respecto a la disposición de las dos torques en el yacimiento, el desarrollo más profuso de tenorita se corresponde con las caras superiores susceptibles

de mayor exposición al fuego, quedando menos protegidas por esta pátina las del lado opuesto que presentan mayor actividad corrosiva de los compuestos de cloro con pérdida de núcleo metálico. La presencia residual de hierro y sílice puede estar asociada a otras causas relativas a la producción de estas piezas, condiciones enterramiento, etc.

Otros elementos químicos presentes en el espectro son debidos al propio equipo de análisis.

## AGRADECIMIENTOS

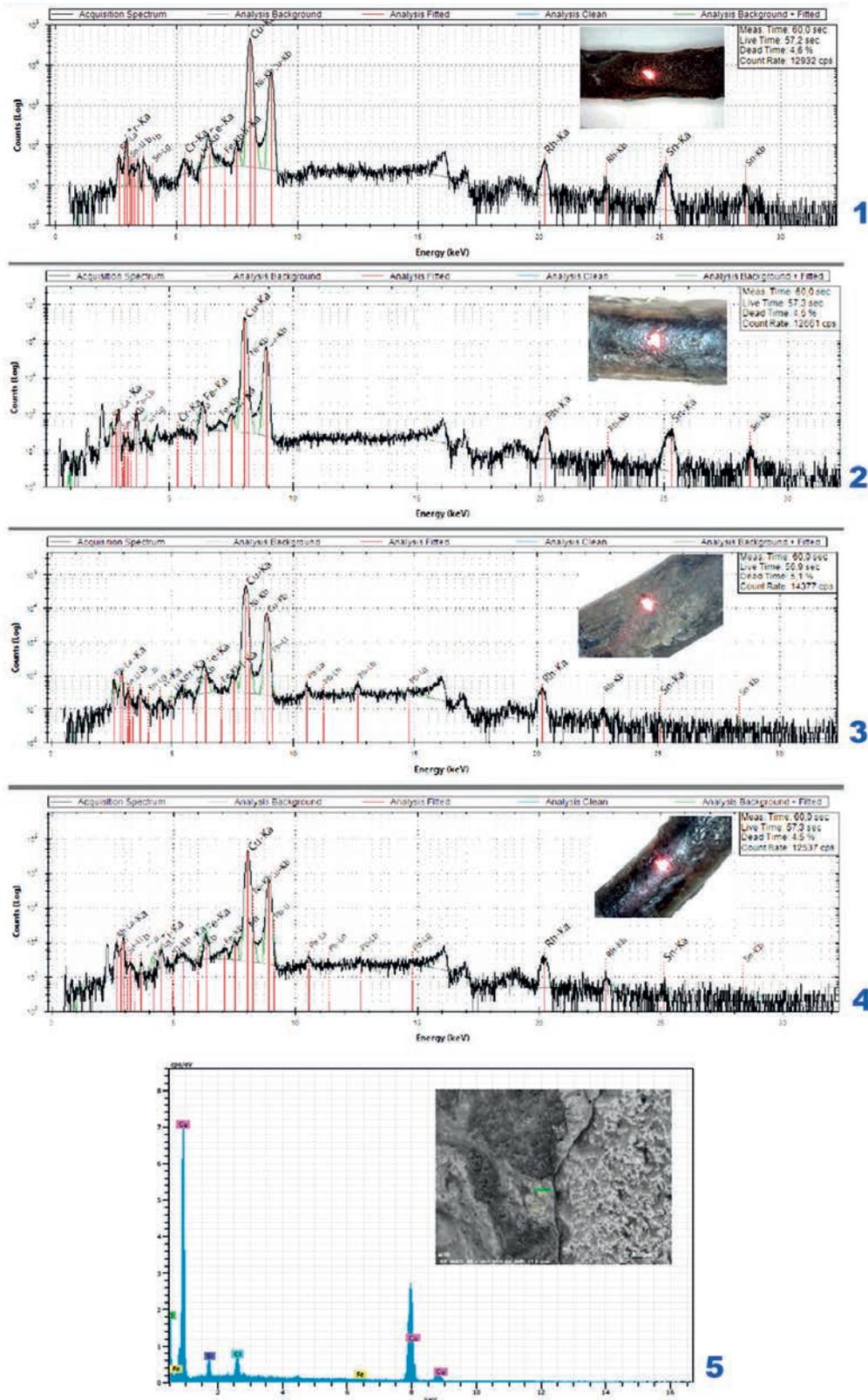
Al Dr. Arturo Oliver, director de excavación de El Puig de la Misericòrdia en Vinaròs, Castelló, por las imágenes cedidas de las dos torques *in situ* antes de su extracción y al Institut Valencià de Conservació, Restauració i Investigació por su colaboración en los ensayos llevados a cabo por el investigador Dr. David Juanes de su Departamento Científico.

## BIBLIOGRAFÍA

- ANGELINI, E., ROSALBINO, F., GRASSINI, S. (2007): *Simulation of corrosion processes of buried archaeological bronze artefacts*. Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction for long-term behaviour. European Federation of Corrosion N° 48. Woodhead Publishing, pp. 203-218. Cambridge.
- DÍAZ, S., GARCÍA ALONSO, E., (2011): *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación y restauración del patrimonio metálico*. Ministerio de Cultura.
- MATHIS, F., SALOMON, J., PAGÈS-CAMAGNA, DUBUS, M, ROBCIS D., AUCOUTURIÈS, M. (2007): *Corrosion patina or intentional patina: contribution of non destructive analyses to the surface study of copper-based archaeological objects*. En Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction for long-term behaviour. European Federation of Corrosion Publication 48, pp. 219-288. Woodhead Publishing, Cambridge.
- PICCARDO, P., BONGIORNO, V, CAMPODONICO, S. (2013): *Artistic patinas on ancient bronze statues*. En Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts. European Federation of Corrosion Publications, N° 65, pp. 193-212. European Federation of Corrosion Publications.
- ROVIRA, S., MONTERO, I. (2018). *Proyecto "Arqueometalurgia de la Península Ibérica" (1082-1917)*. Trabajos de prehistoria 75, nº2, CSIC, pp. 223-247, Madrid.

- ROVIRA, S., GÓMEZ, P., MONTERO, I. (1996): Los broncees estañados de la Edad del Hierro: Estudio tecnológico. Boletín del Museo Arqueológico Nacional nº 14, pp. 31-38. Madrid.
- ROVIRA, S. (2005). *La producción de broncees en la prehistoria*. Actas del VI Congreso Ibérico de Arqueometría, avances en Arqueometría, pp.21-35. Universitat de Girona.
- ROBBIOLA, L., HURTEL L. (1995): *Standard Nature of the Passive Layers of Buried Archaeological Bronze - The Example of Two Roman Half-length Portraits*. METAL 95: International conference on metals conservation, pp.109-117, Semur-en-Auxois, France.
- SCOTT, D. A. (2002): *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. The Getty Conservation Institute, pp. 322-351. Los Ángeles.
- SCOTT, D., PODANY, J., CONSIDINE, B., ed. (1993): *Ancient and historic metals: conservation and scientific research*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles.
- SCOTT, D. (1991): *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*, The Getty Conservation Institute, pp. 6-54, Archetype Books. Los Ángeles.

LÁMINA I



Torques grande: Zona de análisis y espectro EDXRF del metal base (1) y del recubrimiento (2).  
 Torques pequeña: Zona de análisis y espectro EDXRF del metal base (3) y del recubrimiento (4).  
 Imagen SEM de electrones retrodispersados de una zona de la torques pequeña y análisis EDX de la zona señalada (5).