

MetalEspaña 2020/2021

III Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico

Joaquín Barrio Martín
Milagros Buendía Ortuño (eds.)

SECYR >>
Servicio de Conservación, Restauración y
Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico



MINISTERIO
DE CULTURA
Y DEPORTE

ARQVA

Museo Nacional
de Arqueología Subacuática



MUSEO
CASA DE LA MONEDA

UAM Universidad Autónoma
de Madrid

Anejos nº 6 | 2022

Departamento de Prehistoria y Arqueología
Facultad de Filosofía y Letras,
Vicerrectorado de Investigación
Universidad Autónoma de Madrid

Cuadernos
de Prehistoria
y Arqueología
de la Universidad Autónoma de Madrid

MetalEspaña 2020/2021

III Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico

Joaquín Barrio Martín
Milagros Buendía Ortuño
(eds.)



Universidad Autónoma
de Madrid

Departamento de Prehistoria y Arqueología
Facultad de Filosofía y Letras
Vicerrectorado de Investigación
Universidad Autónoma de Madrid

Índice

Presentación	15
SESIÓN I. CIENCIA Y TECNOLOGÍAS DE INVESTIGACIÓN DEL PATRIMONIO METÁLICO	
Electrochemical techniques for dating metallic heritage	21
Técnicas electroquímicas para la datación del patrimonio metálico	
ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ	
Caracterización, diagnóstico y conservación de los lingotes de cobre del Pecio Arapal (Sancti Petri, Cádiz)	29
Characterization, diagnosis and conservation of copper ingots from the Arapal Wreck (Sancti Petri, Cadiz)	
ROCÍO MORÓN, MARÍA LLÜISA MATAS, LUIS CARLOS ZAMBRANO, FELIPE CEREZO Y MANUEL BETHENCOURT	
Estrategias innovadoras para la conservación preventiva de los objetos metálicos en colecciones de museos	39
Innovative strategies for the preventive conservation of metallic objects in museum collections	
MARÍA TERESA MOLINA, BLANCA RAMÍREZ, IVÁN DÍAZ Y EMILIO CANO	
Estudio de la efectividad del ácido tánico sobre piezas de hierro arqueológico	47
Study of the effectiveness of tannic acid on archaeological iron pieces	
TANIA PÉREZ TORDERA, ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ Y MONTSERRAT LASTRAS PÉREZ	
Estudio radiográfico de los metales arqueológicos de Casas del Turuñuelo (Guareña, Badajoz)	55
Radiographic study of the archaeological metals of Casas del Turuñuelo (Guareña, Badajoz)	
INMACULADA DONATE, MIRIAM BUESO, ESTHER RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, SEBASTIÁN CELESTINO Y JOAQUÍN BARRIO	
Extrapolación de técnicas no habituales en la reproducción de elementos metálicos asociados al Patrimonio Documental	65
Extrapolation of unusual techniques in the reproduction of metallic elements associated with Documentary Heritage	
ÍÑIGO GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, JUAN BERMEJO-SOLER, ESTÍBALIZ LAMA OCHOA Y M ^a DOLORES RODRÍGUEZ LASO	

Aportación de la técnica FIB-FESEM-EDX al estudio del patrimonio en metal	71
Contribution of FIB-FESEM-EDX technique to the study of Metal Heritage	
CARLA ÁLVAREZ ROMERO, CAROLINA MAI CEROVAZ, MARÍA TERESA DOMÉNECH-CARBÓ, ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ, MILAGROS BUENDÍA ORTUÑO Y TRINIDAD PASÍES OVIEDO	
Nueva metodología para la eliminación de la corrosión en patrimonio metálico arqueológico: buffers, quelantes, geles y emulsiones	81
New methodology for the elimination of corrosion in archaeological metal heritage: buffers, chelators, gels and emulsions	
SILVIA MARÍN ORTEGA	
Medida directa de potenciales de circuito abierto como técnica no invasiva de evaluación del grado de corrosión de objetos arqueológicos	87
Direct measurement of open circuit potentials as a non-invasive technique for evaluating the degree of corrosion of archaeological objects	
MARÍA AMPARO PEIRÓ RONDA Y ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ	
Restauración virtual y recreación de uno de los jarros de bronce de la estancia del banquete (S-1) del yacimiento de Casas del Turuñuelo (Guareña, Badajoz), los medios digitales como continuidad de la restauración física	97
Virtual restoration and recreation of one of the bronze jugs from the banquet room (S-1) from the Casas del Turuñuelo site (Guareña, Badajoz), digital media as continuity of the physical restoration	
BÁRBARA MARTÍN GÓMEZ, ESTHER RODRÍGUEZ GONZÁLEZ Y SEBASTIÁN CELESTINO	
Estudio arqueológico y restauración de espuelas bajomedievales de Asturias	107
Archaeological study and restoration of late medieval spurs in Asturias	
SILVIA PÉREZ-DIEZ, BEATRIZ GARCÍA-ALONSO, LUIS J. FERNÁNDEZ-MENÉNDEZ, LARA LOBO, NEREA BORDEL, MAITE MAGUREGUI, NOELIA FERNÁNDEZ-CALDERÓN Y ALEJANDRO GARCÍA ÁLVAREZ-BUSTO	
Sesión II. MONEDAS Y PATRIMONIO NUMISMÁTICO: ESTUDIOS, PROYECTOS, RESTAURACIONES Y MUSEOS	
El Museo Casa de la Moneda. La colección de moneda islámica	117
The Museo Casa de la Moneda. The Islamic Coin Collection	
ALBERTO J. CANTO GARCÍA	
Composición y características de la acuñación de dos cecas hispanorromanas: análisis aplicados a las monedas de <i>Caesar Augusta</i> (Zaragoza) y <i>Emerita Augusta</i> (Mérida)	129
Composition and characteristics of the coinage of two Hispano-Roman mints: analysis applied to the coins of <i>Caesar Augusta</i> (Zaragoza) and <i>Emerita Augusta</i> (Merida)	
CRUCES BLÁZQUEZ CERRATO, MARTA GÓMEZ BARREIRO, JOSÉ MANUEL COMPAÑA PRIETO, JUAN GÓMEZ BARREIRO, CARMELO FERNÁNDEZ IBÁÑEZ, RUFO MARTÍN MATEO E INÉS PUENTE ORENCH	

<p>Patrimonio Industrial en el Museo de la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre de Madrid. Su conservación 139</p> <p>Industrial Heritage in the Museum of the Fábrica Nacional de Moneda y Timbre of Madrid. Its conservation</p> <p>SARA MARTÍN DE ANDRÉS Y BEATRIZ RUBIO VELASCO</p>	139
<p>La moneda en las <i>cetariae</i> de <i>Gadir-Gades</i> 149</p> <p>The coin in the <i>cetariae</i> of <i>Gadir-Gades</i></p> <p>ELENA MORENO PULIDO, ALICIA ARÉVALO GONZÁLEZ Y JOSÉ ÁNGEL EXPÓSITO ÁLVAREZ</p>	149
<p>Los criterios de intervención y el análisis científico en la restauración de un conjunto de monedas de plata emirales del yacimiento arqueológico La Ermita del Sacedal, en El Rebollar de El Boalo (Madrid) 159</p> <p>Intervention criteria and scientific analysis in conservation of a set of Emiral silver coins from the archaeological site La Ermita del Sacedal, el Rebollar de El Boalo (Madrid)</p> <p>ANA ISABEL PARDO NARANJO, MARÍA CRUZ MEDINA SÁNCHEZ Y MANUEL BLANCO DOMÍNGUEZ</p>	159
<p>El tesoro de monedas de plata de las taifas del siglo XI hallado en Jaén en 1914: proceso de restauración 167</p> <p>The treasure of silver coins from the taifa of the 11th century found in Jaen in 1914: restoration process</p> <p>ALBERTO J. CANTO GARCÍA, WIOLETA JABŁOŃSKA Y ANA ISABEL PARDO NARANJO</p>	167
<p>Tratamiento de conservación-estabilización aplicado al conjunto numismático recuperado de la Fragata <i>Nuestra Señora de las Mercedes</i> 177</p> <p>Conservation and stabilization treatment applied to numismatic set recovered from the frigate <i>Nuestra Señora de las Mercedes</i></p> <p>SOLEDAD DÍAZ MARTÍNEZ</p>	177
<p>Moneda y circulación monetaria en el ámbito minero del reborde meridional de la meseta sur. Un proyecto de investigación en marcha 185</p> <p>Currency and monetary circulation in the mining area of the southern edge of the southern plateau. An ongoing research project</p> <p>MAR ZARZALEJOS PRIETO Y ALICIA ARÉVALO GONZÁLEZ</p> <p>Con la colaboración de: JOAQUÍN BARRIO MARTÍN Y ANA ISABEL PARDO NARANJO</p>	185
<p>Intervención de urgencia de conjunto de monedas y vajilla de bronce de Pompeya. Una restauración de campaña junto al Vesubio 195</p> <p>Urgent intervention of a set of coins and bronze tableware from Pompeii. A campaign restoration next to Vesuvius</p> <p>BETLEM MARTÍNEZ PLA</p>	195
<p>Restauración y conservación de un conjunto de monedas (La Bienvenida) 205</p> <p>Restoration and conservation of a set of coins (La Bienvenida)</p> <p>FRANCISCO DEL PESO ROSADO</p>	205

SESIÓN III. PATRIMONIO METÁLICO ARQUEOLÓGICO

La experiencia de conservar metales: una labor de aprendizaje continuo 213 The experience of preserving metals: a work of continuous learning MARÍA ANTONIA MORENO CIFUENTES	213
Conservación. Propuesta metodológica para un caso práctico en el Pórtico Oriental de Plaza de Armas en <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba) 223 Conservation. Methodological proposal for a practical case in the Portico Oriental of the Plaza de Armas in <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba) INMACULADA C. MUÑOZ MATUTE Y ALEJANDRA DEL PINO CAMPOS	223
Arqueología y Restauración: un caso práctico en el Pórtico Oriental de la Plaza de Armas de <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba) 231 Archaeology and Restoration: A practical example of the Pórtico Oriental of the Plaza de Armas in <i>Madīnat al-Zahrā</i> (Córdoba) MARÍA MUÑOZ MORA, WIOLETA JABŁOŃSKA Y ALEJANDRO UGOLINI SÁNCHEZ-BARROSO	231
Ciudad de México: un entorno excepcional para la corrosión de metales arqueológicos. Estudio de caso 239 Mexico City: an exceptional environment for archaeological metal corrosion. Case study ÁNGEL ERNESTO GARCÍA ABAJO, TERESITA LÓPEZ ORTEGA Y JOSÉ ANTONIO LÓPEZ PALACIOS	239
Conservación y estudio arqueológico de piezas ibéricas y vacceo-romanas de bronce y hierro procedentes de <i>Dessobriga</i> (Palencia) 249 Conservation and archaeological study of Iberian and Vacceo-Roman bronze and iron pieces from <i>Dessobriga</i> (Palencia) ÁGUEDA SÁENZ-MARTÍNEZ, FRANCISCO DEL PESO-ROSADO, ESPERANZA MARTÍN-HERNÁNDEZ Y DAVID EXPÓSITO	249
Decoración incisa bajo siglos de corrosión metálica 257 Incised decoration under centuries of metallic corrosion LUCÍA GUTIÉRREZ GONZÁLEZ	257
El conjunto de estatuillas de bronce de la Tumba n.º 14, Oxirrinco (El-Bahnasa), Egipto 269 The set of bronze statuettes from Tomb no. 14, Oxirrinco (El-Bahnasa), Egypt BERNAT BURGAYA MARTÍNEZ	269
Estado de conservación y metodología de intervención de una selección de bronzes del yacimiento Casas del Turuñuelo 279 State of conservation and intervention methodology of a selection of bronzes from the archaeological site Casas del Turuñuelo MARÍA CRUZ MEDINA SÁNCHEZ, MARÍA MUÑOZ MORA Y JOAQUÍN BARRIO MARTÍN	279

Un ataque microbiológico en objetos de hierro de época ibérica: proyecto interdisciplinar de investigación, intervención y conservación preventiva	289
A microbiological attack on iron objects from the Iberian period: interdisciplinary research, intervention and preventive conservation project	
RAMÓN CANAL ROCA, TRINIDAD PASÍES OVIEDO, JAIME VIVES-FERRÁNDIZ SÁNCHEZ, M ^a TERESA DOMÉNECH-CARBÓ, ROSA M ^a MONTES ESTELLÉS, JOSÉ ANTONIO MADRID GARCÍA Y ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ	

Propuesta para la conservación de una amplia colección de objetos arqueológicos de hierro	299
Proposal for the conservation of a wide collection of iron archaeological objects	
LAURA GARCÍA BOULLOSA	

Sistema expositivo en la colección de metales del Museo Foro Romano. Molinete (Cartagena)	309
Exhibition system in the metal collection of the Roman Forum Museum. Molinete (Cartagena)	
IZASKUN MARTÍNEZ PERIS	

Trabajos de conservación-restauración de cuatro tuberías de plomo de la ciudad romana de <i>Baetulo</i> (Badalona). Un caso de estudio interdisciplinar	319
Conservation-restoration work on four lead pipes in the Roman city of Baetulo (Badalona). An interdisciplinary case study	
ANNA BERTRAL ARIAS, ESTHER GURRI COSTA Y SANTIAGO RIERA MORA	

Métodos de limpieza sobre metales arqueológicos procedentes de medios marinos: clavos de hierro originarios del Pecio de Urbieta (Gernika, Vizcaya)	329
Cleaning methods on archaeological metals from marine environments: iron nails from the Urbieta Wreck (Gernika, Vizcaya)	
SARA MASTRAL-MOLINOS, AINARA ZORNOZA-ÍNDART, LAURA GARCÍA Y GIORGIO STUDER	

SESIÓN IV. PATRIMONIO METÁLICO HISTÓRICO, ARTÍSTICO Y RELIGIOSO

Acciones de Conservación de Patrimonio Militar de Artillería: de la intervención mínima a la intervención funcional	341
Actions for the Conservation of Artillery Military Heritage: from minimal intervention to functional intervention	
ANAHÍ MEYER RIERA Y JAIME FERREIRA REGALADO	

Construcción de decisiones para la producción y restauración de «El caballito»	351
Decision making for the production and restoration of “El caballito”	
JANNEN CONTRERAS VARGAS	

Estudio de la colección de objetos metálicos de la Villa Rica de la Veracruz (Veracruz) 361
Study of the collection of metallic objects of the Villa Rica de la Veracruz (Veracruz)

ÁNGEL ERNESTO GARCÍA ABAJO, JANNEN CONTRERAS VARGAS,
DANIELA LIRA PACHECO Y GABRIELA PEÑUELAS GUERRERO

Patologías y restauración del grupo escultórico de la fuente de las Tres Gracias de Málaga 371
Pathologies and restoration of a sculpture group in the fountain Tres Gracias at Malaga

DANIEL MORALES-MARTÍN, FERNANDO AGUA, MANUEL GARCÍA-HERAS,
RAFAEL RUIZ DE LA LINDE Y M^a ÁNGELES VILLEGAS

Intervención sobre una empuñadura de una espada ropera procedente del sitio histórico de Panamá Viejo (Panamá): estado de conservación, análisis y restauración 379
Intervention in the hilt of a rapier sword at the historic site of Panamá Viejo (Panama): state of conservation, analysis and restoration

BÁRBARA MARTÍN GÓMEZ, CRISTINA CABELLO BRIONES, MANUEL BLANCO DOMÍNGUEZ,
M^a CRUZ MEDINA SÁNCHEZ, INMACULADA DONATE CARRETERO, JOAQUÍN BARRIO MARTÍN
Y MARCELINA GODOY VALENCIA

Os pratos em estanho do Rio Arade, estratégias de conservação 387
Tin dishes from Rio Arade, conservation strategies
ANDREIA ROMÃO

SESIÓN V. PATRIMONIO METÁLICO CIENTÍFICO, TECNOLÓGICO, INDUSTRIAL Y URBANO

Documentación, conservación y restauración de una fuente escultórica de fundición: La diosa Fortuna de Daimiel (Ciudad Real) 395
Documentation, conservation and restoration of a foundry sculptural fountain: The goddess Fortuna de Daimiel (Ciudad Real)

M^a ISABEL ANGULO BUJANDA, MANUEL M. BLANCO DOMÍNGUEZ Y MIGUEL TORRES MAS

Diagnóstico del estado de conservación de un conjunto de cepos de plomo de procedencia subacuática: uso de geles rígidos de agar-agar para su intervención 407
Diagnosis of the conservation status of a set of lead traps from underwater origin: use of rigid agar-agar gels for their intervention

ELISA FERNÁNDEZ TUDELA, LUIS CARLOS ZAMBRANO VALDIVIA Y MANUEL BETHENCOURT

Estudio, caracterización y diagnóstico de una fuente de peltre de procedencia subacuática depositada en el Museo de Cádiz 417
Study, characterization and diagnosis of a pewter dish of underwater provenance deposited in the Cadiz Museum

MANUEL JESÚS GRUESO JIMÉNEZ Y LUIS CARLOS ZAMBRANO VALDIVIA

<p>La conservación de las culebrinas de bronce recuperadas de la fragata <i>Nuestra Señora de las Mercedes</i></p> <p>The conservation of the bronze culverins recovered from the <i>Nuestra Señora de las Mercedes</i> frigate</p> <p>JUAN LUIS SIERRA MÉNDEZ</p>	427
<p>La Estación Central de Santiago de Chile. Arquitectura metálica y vanguardia decimonónica</p> <p>The Central Station of Santiago de Chile. Metallic architecture and nineteenth-century avant-garde</p> <p>MARÍA PAZ VALENZUELA BLOSSIN</p>	437
<p>Las jardineras tipo Monier en las Galerías Punta Begoña. Degradaciones y proceso de conservación</p> <p>The Monier-type planters in the Punta Begoña Galleries. Degradation and conservation process</p> <p>JUAN BERMEJO-SOLER, ÍÑIGO GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, ESTÍBALIZ LAMA OCHOA, NAGORE PRIETO-TABOADA Y M^a DOLORES RODRÍGUEZ LASO</p>	445
<p>Los inicios de la industria del hierro en Madrid en el siglo XIX: cerramientos de edificios reseñables</p> <p>The beginnings of the iron industry in Madrid in the 19th century: remarkable building enclosures</p> <p>SUSANA LÓPEZ GINESTAL Y SOLEDAD DÍAZ MARTÍNEZ</p>	453
<p>Restauración del Patrimonio Metálico Urbano: la escultura de la Flama Rotaria de la ciudad de Valencia</p> <p>Restoration of the Urban Metallic Heritage: the sculpture of the Rotary Flame of the city of Valencia</p> <p>PABLO GRIÑENA</p>	461
<p>Westfalia Manteigueira com Centrifugadora: desafios e soluções de conservação</p> <p>Westfalia Butter with Centrifuge: challenges and conservation solutions</p> <p>ANDREIA ROMÃO</p>	471

Aportación de la técnica FIB-FESEM-EDX al estudio del patrimonio en metal

Contribution of FIB-FESEM-EDX technique to the study of Metal Heritage

CARLA ÁLVAREZ ROMERO

Instituto de Restauración del Patrimonio
Universitat Politècnica de València
Camí de Vera, 14. 46022 València
Departamento de Escultura. Universidad de Granada
Avenida de Andalucía, 27. 18014 Granada
carla.alvarez.romero@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-0341-667X>

ANTONIO DOMÉNECH-CARBÓ

Departament de Química Analítica
Universitat de València
Doctor Moliner, 50. 46100 Burjassot (València)
antonio.domenech@uv.es
<https://orcid.org/0000-0002-5284-2811>

CAROLINA MAI CEROVAZ

Instituto de Restauración del Patrimonio
Universitat Politècnica de València
Camí de Vera, 14. 46022 València
carolina_mai@yahoo.com

MILAGROS BUENDÍA ORTUÑO

Museo Nacional de Arqueología
Subacuática, ARQVA
Paseo Alfonso XII, 22
30202 Cartagena, Murcia
milagros.buendia@cultura.gob.es

MARÍA TERESA DOMÉNECH-CARBÓ

Instituto de Restauración del Patrimonio
Universitat Politècnica de València
Camí de Vera, 14. 46022 València
tdomenec@crbc.upv.es

TRINIDAD PASÍES OVIEDO

Museu de Prehistòria de València
Carrer de la Corona, 36
46003 València
trini.pasies@dival.com

Resumen

En este trabajo se presenta la puesta a punto de una nueva metodología para el análisis de patrimonio metálico basada en el empleo del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizados y microanálisis de rayos X (FIB-FESEM-EDX) como herramienta principal.

Se ha implementado en tres colecciones numismáticas de diferente titularidad, procedencia, cronología y conservación, y en piezas medievales y contemporáneas de cerámica de reflejo metálico.

Gracias a la columna FIB es posible realizar una trinchera nanoscópica de $(10 \times 10 \times 10) \mu\text{m}$, y obtener información morfológica de las piezas gracias a imágenes de elevada resolución y magnificación, en las que es posible observar en detalle la morfología de las capas de corrosión y las diferentes fases metálicas presentes en las aleaciones y en el vidriado cerámico en la superficie de las piezas (profundidad $\sim 7 \mu\text{m}$). Por otro lado, el EDX permite obtener la composición elemental de las capas de corrosión y el núcleo metálico en superficie en las monedas y de la estructura de la capa metálica de vidriado en las piezas cerámicas de reflejo metálico, lo que permite evaluar la posible migración de elementos en profundidad.

Palabras clave: FIB-FESEM-EDX, metales, numismática, aleaciones, cerámica, reflejo metálico

Abstract

This paper presents the development of a new methodology for the analysis of metallic heritage based on the use of the field emission scanning electron microscope with focused ion beam and X-ray microanalysis (FIB-FESEM-EDX) as a main tool.

It has been implemented in three numismatic collections of different ownership, provenance, chronology and conservation, and in medieval and contemporary pieces of metallic luster ceramics.

Thanks to the FIB column it is possible to make a nanoscopic trench about $(10 \times 10 \times 10) \mu\text{m}$ and obtain morphological information of the pieces thanks to high resolution images and high magnifications in which it is possible to observe the surface, the morphology of the corrosion layers and the different metallic phases present in alloys. On the other hand, the EDX allows to obtain the elemental composition of the corrosion layers and the metallic core in the surface of the coins and the superficial metallic layer in the lustre ware pieces, to know the possible the migration of the elements in depth.

Key words: FIB-FESEM-EDX, metals, numismatic, alloys, ceramic, metallic reflection

1. Introducción

La preocupación por la conservación del patrimonio cultural ha sufrido un progresivo aumento a lo largo de los años (Llull Peñalba, 2005) debido, en parte, al aumento que se ha ido produciendo de las colecciones de los museos. Con esta finalidad, y en este contexto, comienzan a realizarse estudios sobre los procesos de deterioro de los bienes culturales, la identificación y conocimiento de los productos de alteración, la búsqueda de los parámetros necesarios para que su conservación sea óptima y la investigación de nuevas fórmulas y materiales que ayuden a los tratamientos conservativos-restaurativos. Nace así la llamada ciencia de la conservación (De Tagle, 2008: 31), basada en equipos interdisciplinarios, estrategias multitécnica y la puesta a punto de estas, así como la aplicación de diferentes técnicas analíticas a la investigación de los bienes culturales.

En este estudio se presenta una nueva metodología basada en el empleo del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizados y microanálisis de rayos X (FIB-FESEM-EDX) como herramienta principal para la investigación del patrimonio metálico.

2. La técnica FIB-FESEM-EDX

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizados y microanálisis de rayos X (FIB-FESEM-EDX) se compone de un microscopio FESEM-EDX convencional que incorpora una columna que emite un haz focalizado de iones Ga^+ , capaces de interactuar con la muestra y romper los enlaces químicos ionizando los átomos de manera precisa y controlada (figura 1). Esto permite realizar secciones transversales o trincheras, en este caso de $(10 \times 10) \mu\text{m}$ de profundidad, que se horada desde la superficie, siendo capaz de analizar tanto las capas de corrosión superficiales, como las partes más internas de las muestras. Se trata de un método nanoinvasivo, ya que únicamente se extraen unos pocos ng de material, siendo la cavidad practicada inapreciable a simple vista (figura 2).

El nuevo método propuesto ofrece ciertas ventajas en el estudio de objetos patrimoniales frente al SEM-EDX y FESEM-EDX convencionales, ya que permite el estudio de las capas más superficiales de los objetos analizados. Pero también permite el análisis de las capas más internas, e incluso, en el caso de las piezas metálicas, del núcleo metálico, sin necesidad de llevar a cabo toma de muestra, ni la realización de cortes que conllevan la destrucción parcial de los bienes patrimoniales de manera significativa.

Otra de las ventajas que presenta, es que el corte transversal llevado a cabo tiene una superficie muy uniforme, algo que no se consigue con los sistemas de pulido metalográficos convencionales. El análisis composicional está exento de cualquier tipo de contaminación, al realizarse inmediatamente después de realizar el corte transversal y en alto vacío (Álvarez Romero y Doménech Carbó, 2016 y 2017).

3. Metodología de análisis

Los análisis mediante FIB-FESEM-EDX se han realizado con un equipo Zeiss (Orsay Physics Kleindiek Oxford Instruments) modelo AURIGA Compact, dotado con una columna FIB que opera a 30 kV con corrientes de intensidad de 500 μA y 20 μA , fino y grueso respectivamente, para generar iones Ga^+ .

Las imágenes de electrones secundarios se han obtenido con un voltaje de 3 kV, para las monedas y 2 kV para las cerámicas, en la fuente de electrones, y la composición elemental de las muestras estudiadas se ha adquirido mediante un sistema EDX Oxford-X Max controlado por el software Aztec, operando a 20 kV y con el detector situado a 6-7 mm de la superficie y con el diámetro mínimo del haz, $<5 \text{ nm}$ a 30 kV.

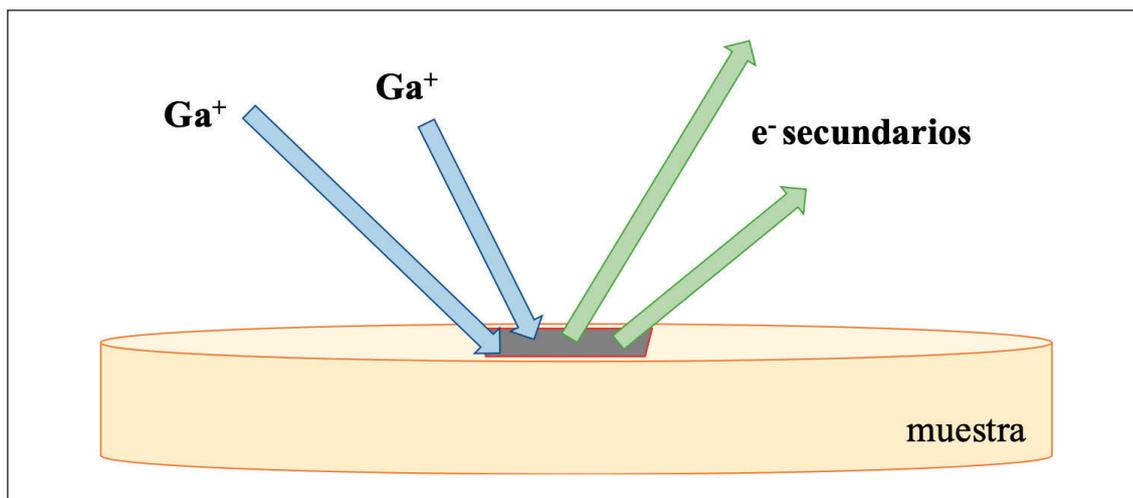


Figura 1. Principio esquemático del funcionamiento del FIB-FESEM-EDX

Figure 1. Schematic principle of the operation of FIB-FESEM-EDX

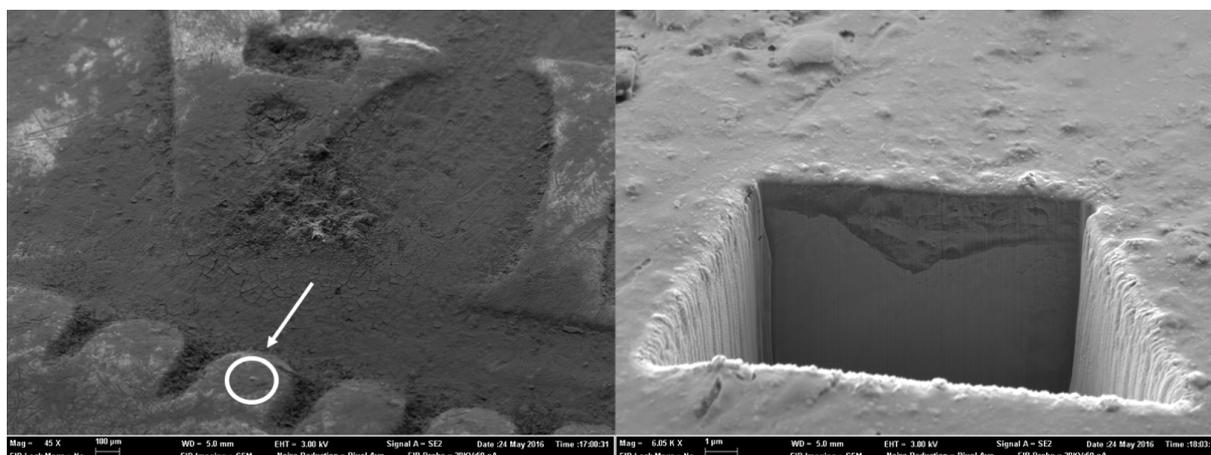


Figura 2. Imagen tomada de la trinchera realizada en una de las monedas analizadas a bajos aumentos (izquierda) y vista de la trinchera a grandes aumentos (derecha)

Figure 2. Image taken of the trench made in one of the coins analyzed at low magnification (left) and view of the trench at high magnification (right)

Las monedas, fueron insertadas sin ningún tipo de preparación en la cámara de alto vacío del microscopio, al ser objetos metálicos cuentan con una buena conductividad eléctrica, y no se produce ningún efecto de acumulación de carga en superficie. Para realizar el montaje en el portamuestras se emplea cinta de carbono de doble cara, previa comprobación de que no se produce ningún movimiento de la pieza una vez esta es insertada.

Las zonas seleccionadas para la realización de las trincheras fueron determinadas bajo microscopio óptico. Dichas zonas *a priori* apenas presentaban capa de corrosión ni depósitos heterogéneos de materia, para que, una vez realizada la trinchera, pudiera observarse el núcleo metálico de cada una de las muestras y la capa de vidriado en las cerámicas.

En cada trinchera se han adquirido tres espectros de rayos X: uno en un área que abarca el núcleo de la moneda y el estrato de vidriado de la cerámica, y los otros dos en diferentes zonas de la capa de corrosión de manera puntual (*spot*) o en cambios en la morfología de la muestra cerámica. Además, se han obtenido perfiles de profundidad abarcando el núcleo y la capa de corrosión.



Figura 3. Fotografías de tres de las monedas analizadas. A. Colección Doménech-Francés. DF17, Suiza, 1962 (1,5 mm). B. Colección del Museu de Prehistòria de València. MP3, Hispania, Adriano, 134-138 (28 mm). C. Colección del Museo Nacional de Arqueología Subacuática, ARQVA. MNAS7, Puerto de Mazarrón, fenicia, frustra (27,17 mm)

Figure 3. Photographs of three of the analyzed coins. A. Doménech-Francés Collection. DF17, Switzerland, 1962 (1.5 mm). B. Collection of Museu de Prehistòria de València. MP3, Hispania, Adriano, 134-138 (28 mm). C. Collection of Museo Nacional de Arqueología Subacuática, ARQVA. MNAS7, Puerto de Mazarrón, phoenician, extremely worn (27.17 mm)

Las características de esta técnica de análisis, han permitido, su adaptación para el estudio del material cerámico, siendo necesaria la obtención de muestras (Mai Cerovaz y Doménech Carbó, 2018-2020). Se debe seleccionar la zona de análisis, de manera que esta sea representativa de las características morfológicas y composicional de los materiales objeto de estudio, procurando que no se vea afectada la correcta apreciación de la pieza.

La muestra se extrae de manera mecánica, tras confirmar que contenga todos los estratos que se desea analizar y se monta sobre pasta de carbón (Carbon Cement), que servirá como adhesivo de fijación al soporte conductor, durante el análisis. Tras ello, se localiza la zona de análisis, se realiza un sombreado con C y un recubrimiento con Pt para preservar la superficie de la muestra en la zona de la trinchera. Después, se procede a practicar la trinchera de (10 × 10) µm.

4. Casos de estudio

4.1. Numismática

Para realizar los estudios y la puesta a punto de la técnica se seleccionaron monedas de tres colecciones numismáticas (figura 3), cada una con unas características particulares:

- La colección Doménech Francés, una colección privada que ha permanecido en un ambiente atmosférico. Para llevar a cabo los análisis se seleccionaron 17 monedas con una cronología diversa y una procedencia geográfica heterogénea, siendo la pieza más antigua acuñada por Felipe V en 1709 en España, y la más moderna emitida en Suiza en 1962 (figura 3A).
- La colección del Museu de Prehistòria de València que ha permanecido, hasta su recuperación, en un ambiente de enterramiento, de la cual se seleccionaron 10 monedas. Las piezas más antiguas fueron acuñadas en época ibérica en las cecas de Cástulo y *Obulco* y datan del siglo I a. C., y la más moderna corresponde al reinado de Felipe II, y fue acuñada entre 1556-1598 en Cuenca (figura 3B).
- La colección del Museo Nacional de Arqueología Subacuática, ARQVA, de la que fueron seleccionadas 16 monedas, que han permanecido en un ambiente subacuático hasta su descubrimiento. Como sucede con las otras piezas estudiadas, estas presentan una cronología diversa y una procedencia geográfica heterogénea, aunque la mayoría de ellas son frustas. Algunas de las piezas numismáticas de este museo han sido intervenidas mediante tratamientos conservativos-restaurativos (figura 3C).

Los análisis realizados a partir de FIB-FESEM-EDX han permitido conocer la composición elemental de los cospeles de todas las monedas estudiadas (tabla 1) y conocer, mediante los perfiles de profundidad obtenidos en las trincheras realizadas, la evolución en profundidad de cada uno de los elementos identificados, muchos de los cuales componen la capa de corrosión que presentan.

Composición de cospeles	Doménech-Francés	Museu de Prehistòria de València	Museo Nacional de Arqueología Subacuática, ARQVA
Cu	DF2, DF4, DF7	MP9	MNAS15
Cu-Pb	DF5		
Cu-Sn	DF8, DF14, DF17		
Cu-Zn	DF10	MP3	
Cu-Ag		MP7, MP8, MP10	
Cu-Pb-Zn	DF1		
Cu-Sn-Pb	DF3	MP1, MP2, MP4, MP5, MP6	MNAS7
Cu-Sn-Zn	DF6, DF9, DF11, DF12, DF13, DF15, DF16		

Tabla 1. Clasificación composicional de las monedas analizadas mediante FIB-FESEM-EDX

Table 1. Compositional classification of the coins analyzed by FIB-FESEM-EDX

Dependiendo de cada caso y colección, los datos de FIB-FESEM-EDX han sido comparados con los resultados obtenidos mediante otras técnicas analíticas. Para la colección Doménech-Francés, el sistema multitécnica desarrollado incluyó SEM-EDX, espectroscopia FTIR, microscopía óptica (MO), colorimetría y voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (VIMP) (Doménech Carbó *et al.*, 2017; Álvarez Romero *et al.*, 2017; Doménech Carbó *et al.*, 2019b). En el caso de la colección perteneciente al Museu de Prehistòria de València se empleó la técnica VIMP, la espectroscopia FTIR, la MO (Doménech Carbó *et al.*, 2019a; Álvarez Romero y Doménech Carbó, 2020). Y para las monedas del Museo Nacional de Arqueología Subacuática se usó VIMP, MO y espectroscopia FTIR (Álvarez Romero *et alii*, 2019).

Debido a la gran cantidad de análisis realizados en este estudio, a modo de ejemplo de la puesta a punto de la técnica FIB FESEM EDX para el análisis de piezas numismáticas, se expondrán los resultados obtenidos en la moneda DF17, acuñada en Suiza en 1962 y perteneciente a la colección Doménech-Francés, expuesta a un ambiente atmosférico.

En la figura 4 se puede observar tanto el perfil composicional de profundidad obtenido en la trinchera practicada en dicha pieza, como la imagen tomada con FESEM en electrones secundarios. En esta imagen es apreciable una capa en superficie de una tonalidad de gris oscuro de unos 5 µm y una fisura muy evidente que facilitará y agilizará los procesos de corrosión del núcleo metálico de la pieza en el futuro. Dicho núcleo también es apreciable, encontrándose debajo de la capa de alteración, es bastante homogéneo, y la estructura granular microcristalina característica de la aleación de Cu-Sn empleada para su fabricación se reconoce claramente por la diferente tonalidad de grises asociada a las diferencias de intensidad de la emisión fluorescente de Cu y Sn.

En la tabla 2 se pueden observar los resultados del análisis elemental realizado con el sistema FESEM-EDX en las zonas señaladas (A, B y C) en la figura 3.

	A	B	C
C	41,13	6,74	0,8
O	13,67	3,94	0,06
Na	1,49	n.d.	n.d.
Si	0,62	n.d.	n.d.
P	0,53	n.d.	n.d.
S	0,69	0,91	n.d.
Cl	1,41	2,64	n.d.
K	0,8	n.d.	n.d.
Ca	1,4	n.d.	n.d.
Fe	0,19	n.d.	n.d.
Cu	36,55	81,21	97,78
Sn	0,71	4,56	1,15
Ga	0,82	n.d.	0,21

Tabla 2. Composición elemental, expresada como porcentaje en masa, obtenida en la trinchera de la moneda DF17

Table 2. Elemental composition, expressed as a percentage by mass, obtained in the trench of the DF17 coin

n.d.: no identificado
n.d.: unidentified

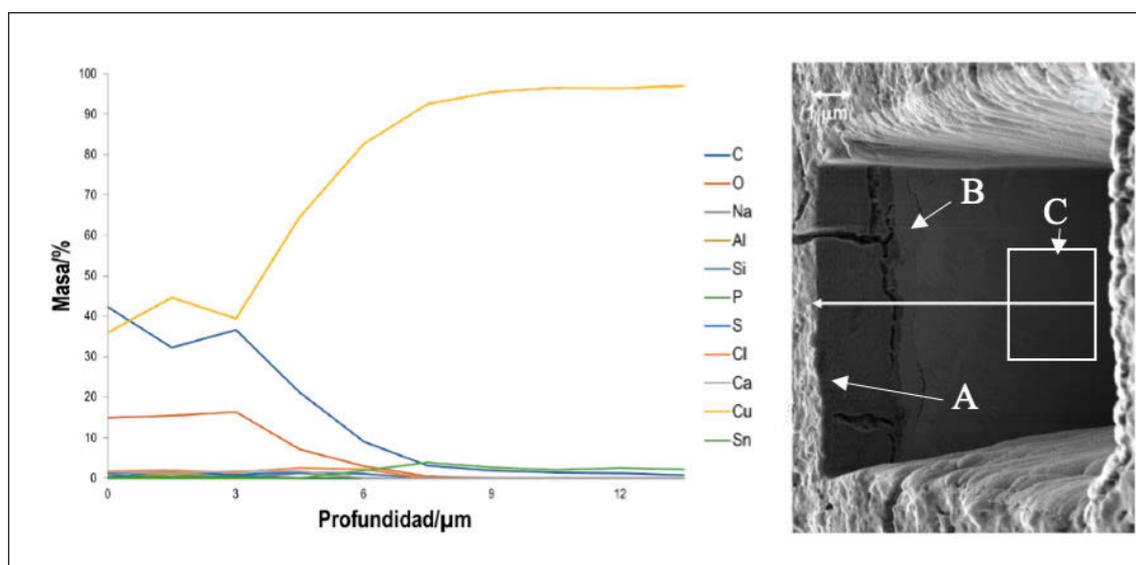


Figura 4. Perfil de profundidad obtenido con FIB-FESEM-EDX en la moneda DF17

Figure 4. Deep profile obtained with FIB-FESEM-EDX in coin DF17

La presencia de galio en algunas zonas se debe a los restos de los iones del haz focalizado que se han quedado fijados al metal en poros y microfisuras.

Estos resultados son muy similares a los obtenidos de manera automática en el perfil de profundidad mostrado en la figura 4. Este tipo de análisis informa muy detalladamente de la evolución de cada elemento químico a lo largo del segmento transversal analizado. En general, se observan una serie de elementos exógenos (C, O, Na, Al, Si, P, S, Cl y Ca), cuya concentración disminuye notablemente al



Figura 5. Piezas cerámicas objeto de este estudio: FT 2. Plato de reflejo metálico y azul (izquierda) y FT 14. Escudilla de orejas decorada con reflejo en metálico (derecha)

Figure 5. The ceramics object of this study: FT 2. Plate with metallic and blue lustre (left) and FT 14. Ear bowl decorated with metallic lustre (right)

alcanzar alrededor de los 7 μm de profundidad, lo que indica el grado de infiltración de dichos elementos. La presencia de carbono y oxígeno se asocia a productos de corrosión del cobre, como pueden ser óxidos (tenorita, cuprita), carbonatos (malaquita) o compuestos orgánicos de tipo hidrocarburo, lipídicos y proteicos, los cuales pueden llegar a formar complejos metálicos con el cobre lo cual se confirma mediante espectroscopía FTIR (Doménech Carbó *et alii*, 2019b). El azufre y el cloro están asociados a sulfatos, cloruros e hidroxiclорuros, aluminio y silicio a minerales arcillosos y depósitos terrosos que pudiera tener la moneda en superficie, el calcio a calcita y oxalatos de calcio, hierro a óxidos de hierro y fósforo a compuestos apatíticos.

Por otro lado, el cobre y el estaño componen la aleación en la que fue fabricada la moneda. Es posible observar cómo el cobre va aumentando su porcentaje conforme la profundidad de la trinchera es mayor, al contrario de lo que sucede con el resto de los elementos identificados.

4.2. Cerámica de reflejo metálico

La cerámica vidriada de reflejo metálico, se produce gracias a la atmósfera reductora desarrollada en la tercera cocción de las piezas (Coll Conesa, 2009) y es en esta última cocción, donde se produce el cobre metálico, que le confiere las características ópticas propias del reflejo metálico.

Las cerámicas objeto de este estudio (figura 5) provienen del Museo Arqueológico y Etnológico Soler Blasco de Xabia. Se trata de dos piezas de procedencia arqueológica, con decoración en reflejo metálico en un avanzado proceso de alteración. Se sitúan cronológicamente en torno a la segunda mitad del siglo XVI. Posiblemente se trate de cerámica elaborada en los talleres de Manises o Paterna:

- FT 2. Plato de cerámica con esmalte estannífero en reflejo metálico y azul.
- FT 14. Escudilla con esmalte estannífero y decorada con reflejo metálico.

En la figura 6, se observa la sección transversal con dos estratos o capas superpuestas claramente diferenciadas morfológicamente. El estrato corresponde a la capa de vidriado formada en la tercera cocción. En ella se aprecian partículas de cobre metálico de talla nanoscópica (1) dispersas en la matriz amorfa vítrea (zona 2) que son las que confieren el aspecto visual de «espejo» metálico a la cubierta. La capa interna (zona 3) corresponde con el estrato sano del vidriado.

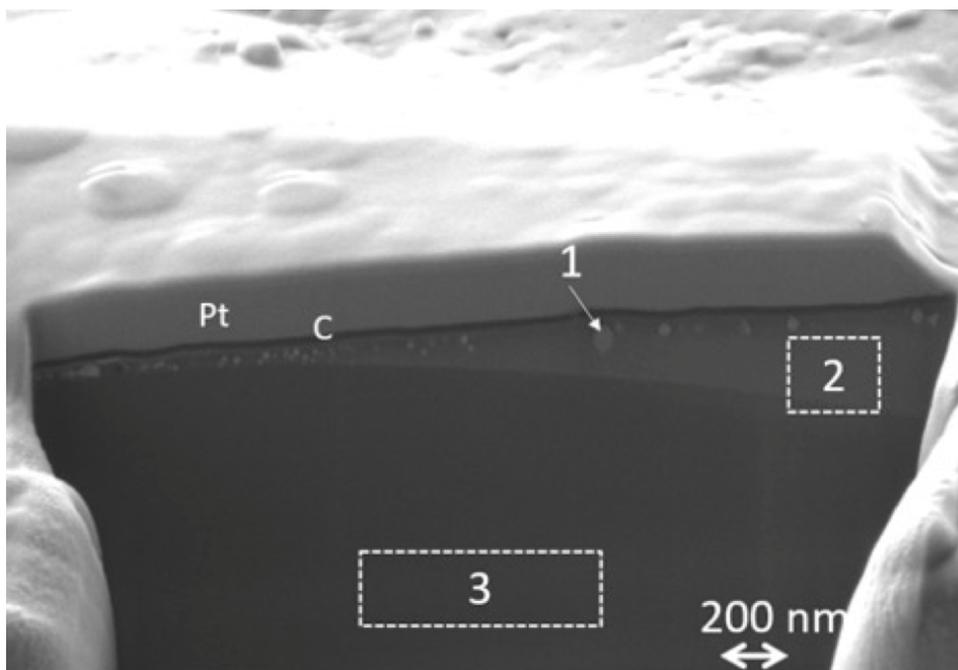


Figura 6. Detalle de la trinchera en la que se aprecia la morfología de la muestra. Zonas de adquisición de espectros de rayos X: (1) Partículas Cu. (2) Vidriado alterado. (3) Vidriado inalterado

Figure 6. Detail of the trench showing the morphology of the sample. The acquisition of X-ray spectra: (1) Cu particles. (2) Altered glazing. (3) Healthy glass

La adquisición de espectros de rayos X (tabla 3) permite determinar la composición elemental en las diferentes zonas del vidriado identificadas morfológicamente. Se observa el mayor contenido en Cu en los granos metálicos, y la notable disminución de plomo en la zona más superficial de vidriado que ha sufrido un proceso de alteración por lixiviación de iones Pb(II) modificadores de red con respecto a la zona más interna de vidriado inalterado.

Elemento	Composición elemental (%)		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Na	-	0,54	0,67
Mg	-	0,72	0,46
Al	1,44	8,96	3,57
Si	56,8	51,4	33,4
K	1,15	4,33	6,13
Ca	-	5,91	4,82
Cu	22,2	-	-
Fe	-	1,28	0,91
Sn	-	4,56	3,83
Pb	18,4	22,3	46,2

Tabla 3. Composición química obtenida mediante FESEM-EDX en las tres zonas analizadas

Table 3. Chemical composition obtained by FESEM-EDX in the three areas analyzed

5. Conclusiones

Gracias al FIB-FESEM-EDX, es posible realizar una sección transversal de dimensiones nanoscópicas en la muestra y así conocer, en el caso de las monedas, tanto la composición de la superficie, formada principalmente por la capa de corrosión, como la composición del interior de la pieza, que informa sobre la aleación empleada para su fabricación, la evolución de los elementos composicionales y la penetración de elementos exógenos a diferentes profundidades.

La principal fortaleza de esta técnica es su carácter mínimamente invasivo. En particular, en las piezas numismáticas no es necesaria la toma de muestra, ya que sus dimensiones permiten la inserción en la cámara portamuestras del equipo. Además, tampoco es necesario realizar ningún tipo de recubrimiento en la muestra, ya que la naturaleza de estos objetos hace que sean materiales conductores. En el caso de las piezas cerámicas, aunque es necesario el doble recubrimiento de carbono y platino para preservar la superficie, se opera con muestras en la escala de μm^2 .

Las investigaciones desarrolladas en el campo de las cerámicas vidriadas han permitido adaptar la técnica de preparación de muestras a la falta de conductividad de los materiales cerámicos incorporando un sombreado con C y un recubrimiento con Pt.

La técnica FIB-FESEM-EDX proporciona información morfológica y de composición química que permite identificar los procesos de alteración que se producen en la superficie (profundidad de unos pocos μm).

Agradecimientos

La presente investigación ha sido financiada gracias al Proyecto PID2020-113022GB-I00 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN) y la Agencia Estatal de Investigación (AEI)/10.13039/501100011033 y se ha beneficiado de un contrato Margarita Salas del programa de Recualificación del Sistema Universitario Español del Ministerio de Universidades financiado por la Unión Europea-NextGenerationEU. Los autores agradecen al Museo Nacional de Arqueología Subacuática, ARQVA, a la Dirección General de Bienes Culturales de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, al Museu de Prehistòria de València, al Museu Arqueològic i etnològic Soler Blasco de Xàbia, y en particular a los directores de dichas instituciones, y la colaboración de Manuel Planes, José Luis Moya y Alicia Nuez, técnicos del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València.

Bibliografía

- Álvarez Romero, C. y Doménech Carbó, M.T. (2016 y 2017): “Aplicación de la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con haz de iones focalizado-microanálisis de rayos X a colecciones numismáticas”. *Arché*, 11 y 12: 65-70.
- Álvarez Romero, C., Doménech Carbó, A., Doménech Carbó, M.T., Pasíes Oviedo, T. y Buendía Ortuño, M. (2017): “Estudio arqueométrico de maravedís de Felipe IV (1600-1664)”. *SAGVNTVM (P.L.A.V.)*, 49: 235-239.
- Álvarez Romero, C., Doménech Carbó, A., Buendía Ortuño, M., Pasíes Oviedo, T. y Doménech Carbó, M.T. (2019): “Aportación de nuevas metodologías multitécnica al estudio y conservación de patrimonio numismático de procedencia subacuática”. *Ge-conservación*, 16: 92-105.
- Álvarez Romero, C y Doménech-Carbó, M.T. (2020): “Análisis químico nanoinvasivo mediante FIB-FESEM-EDX. Aplicación al estudio de monedas íberas”. *Archivo de Prehistoria Levantina*, XXXIII: 199-212.
- Coll Conesa, J. (2009). “Técnica áulica y distinción social en la cerámica medieval”. *Anales de Historia del Arte 2014*, Vol. 24, nº esp. noviembre: 69-97.
- De Tagle, A. (2008): “El papel de las ciencias en la preservación del patrimonio cultural. La situación de Europa”. *Bienes culturales: Revista del Instituto del Patrimonio Histórico Español*, 8: 27-36.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Álvarez-Romero, C., Montoya, N., Pasíes-Oviedo, T. y Buendía-Ortuño, M. (2017): “Electrochemical characterization of coinage techniques the 17th century: The maravedis case”. *Electroanalysis*, 29, 9: 2008-2018.
- Doménech Carbó, A., Doménech Carbó, M.T., Álvarez Romero, C., Pasíes Oviedo, T. y Buendía Ortuño, M. (2019a): “Screening of Iberian Coinage in the 2th-1th BCE Period Using the Voltammetry of Immobilized Particles”. *Electroanalysis*, 31: 1164-1173.
- Doménech-Carbó, M.T., Álvarez-Romero, C., Doménech-Carbó, A., Osete-Cortina, L. y Martínez-Bazán, M.L. (2019b): “Microchemical Surface analysis of historic copper-based coins by the combined use of FIB-FESEM-EDX, OM, FTIR spectroscopy and solid-state electrochemical techniques”. *Microchemical Journal*, 148: 573-581.
- Llull Peñalba, J. (2005): “Evolución del concepto y de la significación social del patrimonio cultural”. *Arte, Individuo y Sociedad*, vol.17: 175-204.
- Mai Cerovaz, C., Doménech-Carbó, M.T. y Doménech-Carbó, A. (2018-2020): “Aplicación de la técnica de microscopía electrónica por emisión de campo con Haz de iones focalizados en el estudio del patrimonio cultural: cerámica arqueológica y fotografía histórica”. *Arché*, 13-15: 149-156.



MetalEspaña 2020/2021

III Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico

Joaquín Barrio Martín
Milagros Buendía Ortuño (eds.)

El volumen 6 de la Serie Anejos a CuPAUAM recoge la publicación de las Actas del III Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico, *MetalEspaña 2020/2021*. Esta monografía es el resultado de las actividades científicas llevadas a cabo en los tres días de sesiones. En sus páginas se integran, de una manera muy equilibrada entre investigación e intervención, trabajos con unos contenidos multidisciplinares en su carácter analítico, deontológico y técnico. Con ello se demuestra que la combinación de Ciencia, Tecnología Aplicada y Conservación-Restauración es la mejor manera de abordar la recuperación y cuidado de los objetos que componen el Patrimonio Metálico.

Las Actas que se editan en esta monografía han sido posibles gracias a la implicación y al trabajo conjunto de las tres instituciones organizadoras de *MetalEspaña 2020/2021*: Universidad Autónoma de Madrid (SECYR), la Subdirección General de los Museos Estatales (Museo Nacional de Arqueología Subacuática ARQVA) y la Fábrica Nacional de Moneda y Timbre (Museo Casa de la Moneda).

