

# Análisis arqueométrico de los productos de corrosión de un caldero de bronce de baja época ibérica del Cerro de la Cruz (Almedinilla, Córdoba)

LAURA D. MATEOS\*

DANIEL COSANO\*

FERNANDO QUESADA\*\*

IGNACIO MUÑIZ\*\*\*

CÉSAR JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN\*

JOSÉ RAFAEL RUIZ\*

(\*) Universidad de Córdoba

(\*\*) Universidad Autónoma de Madrid

(\*\*\*) Ecomuseo del Río Caicena (Almedinilla)

## RESUMEN

Se estudian una serie de fragmentos de bronce de época ibérica hallados en el Cerro de la Cruz (Almedinilla, Córdoba) para determinar la composición química de los productos de corrosión formados sobre ellos. La caracterización analítica se realiza utilizando diferentes técnicas instrumentales. La investigación ha mostrado que los principales elementos de la aleación se han transformado durante el enterramiento en especies minerales. Esta información evidencia la fuerte interacción de los elementos de la aleación con los componentes del suelo. En el estudio se confirma que las técnicas empleadas en este trabajo pueden ser utilizadas con éxito para investigar la descripción micro-química y estructural de los productos de corrosión útiles para la identificación de agentes y mecanismos de degradación y, posteriormente, proponer una estrategia fiable y adaptada para su conservación.

**PALABRAS CLAVE:** Cerro de la Cruz, corrosión, bronce arqueológico, microscopia Raman, atacamita, malaquita, cuprita.

## ABSTRACT

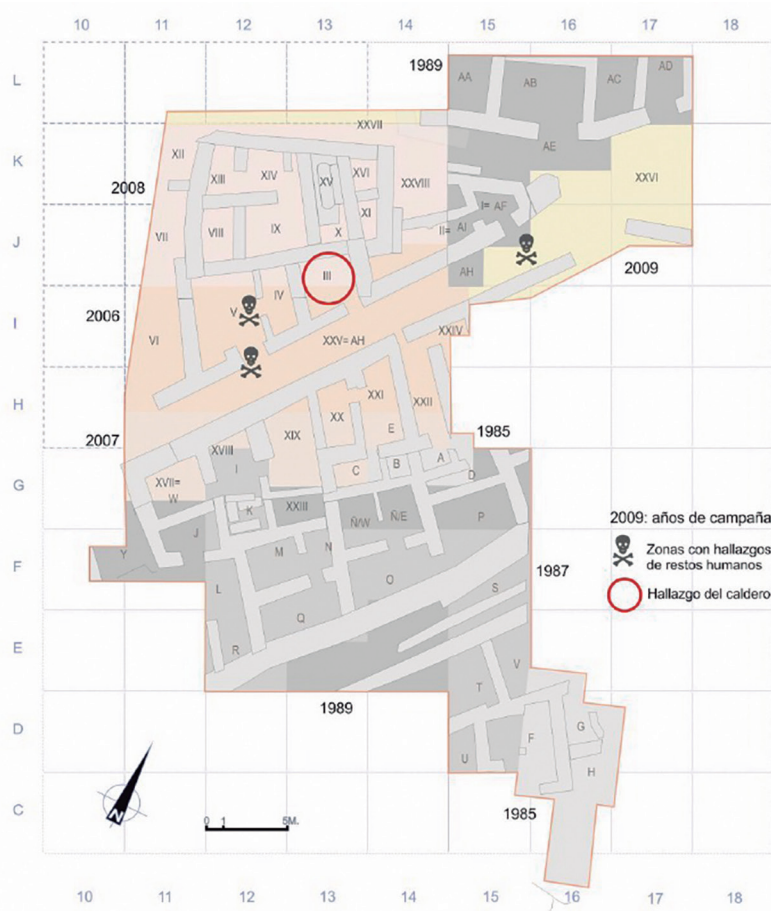
Selected bronze fragments unearthed at Cerro de la Cruz (Almedinilla, southern Spain) were analysed to determine the chemical composition of the corrosion products formed on their surface. Based on the results, being buried for a long time caused the main elements in the alloy to mineralize and form stratified layers consisting of various mineral phases including cuprite, malachite and cassiterite. The fragments also contained chlorinated compounds such as nantokite and atacamite, which make conservation of archaeological objects troublesome. These results testify to a strong interaction of the alloy elements with soil components. The information obtained is useful for the identification of agents and mechanisms of degradation, which allows to propose a reliable and adapted strategy for its conservation.

**KEY WORDS:** Cerro de la Cruz, corrosion, archaeological bronze, Raman microscopy, atacamite, malachite, cuprite.

## INTRODUCCIÓN

El bronce es una de las aleaciones metálicas más empleadas en la fabricación de una gran variedad de utensilios domésticos desde las primeras épocas de la humanidad (Craddock, 1978: 16). Sin embargo, el bronce sufre corrosión en un entorno agresivo después de un tiempo enterrado para formar una capa coloreada y, generalmente,

aparece como una lámina verde-parduzca o azul-verdosa, llamada "pátina". Esta pátina está formada por diferentes sales de cobre, dependiendo del medio en el que se ha conservado el artefacto de bronce. Por ejemplo, cuando la pieza de bronce se encuentra enterrada en el suelo, las sales que se suelen formar son carbonatos, como la malaquita,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , mientras que se forman sulfatos



Lám. 1: Croquis de la planimetría de la zona excavada del Cerro de la Cruz, con indicación de la sala donde se halló el caldero analizado (F. Quesada).

( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , brochantita) o cloruros ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , atacamita) cuando se encuentran al aire o sumergidas en agua marina o enterrados en suelos ricos en cloruros, respectivamente. Asimismo, esta pátina se encuentra recubriendo una capa de óxido cuproso, roja, que se encuentra en contacto con el corazón metálico de la aleación (Frost *et alii*, 2002: 6; Frost, 2003: 10; Mezzi *et alii*, 2012: 6). La presencia de sulfuro en el medio provoca que se formen sulfuros de cobre o de plomo, que oscurecen la pátina, aunque también se puede aclarar por la presencia de carbonatos, que forman carbonato de plomo, o por la presencia de óxido de estaño, ambos de color blanco. Para el estudio de todos estos compuestos que se forman sobre los objetos de bronce se emplean diferentes técnicas instrumentales. Entre las que ha alcanzado mucho auge en los últimos años podemos destacar la espectroscopia Raman (Constantimides *et alii*, 2002: 12; Municchia *et alii*, 2016: 8; Quaranta *et alii*, 2014: 9; Ropret y Kosec, 2012: 9; Soffriti *et alii*, 2014: 9). Esta técnica se está empleando también en otras caracterizaciones de interés arqueológico. Concretamente, nuestro grupo de investigación ha empleado con éxito la espectroscopia Raman en la caracterización de los pigmentos empleados en pintura mural romana (Mateos y Ruiz, 2015: 15; Mateos *et alii*, 2016: 10) y en la identificación de los colores usados en estatuas también de época romana (Cosano *et alii*, 2017: 7).

La espectroscopia Raman, junto con otras técnicas

instrumentales, es muy útil para facilitar el trabajo de los restauradores y conservadores de museos, ya que uno de los principales objetivos de estos profesionales es evitar la degradación de las piezas conservadas en dichas instituciones, estén o no expuestas al público. De todas estas, las metálicas deben ser especialmente conservadas, pues pueden sufrir procesos de corrosión. En especial, los objetos creados en bronce son muy abundantes debido a que, como comentábamos anteriormente, esta aleación ha sido empleada por la humanidad desde sus primeros albores, no solo para la elaboración de útiles de uso cotidiano, sino también en la fabricación de estatuas, elementos arquitectónicos y monumentales, etc.

En este trabajo describimos las investigaciones realizadas sobre las pátinas formadas sobre los restos de un caldero ibérico, hallado en el yacimiento del Cerro de la Cruz, en Almedinilla (Córdoba), con el objetivo de recomendar cual o cuales podrían ser los procedimientos más convenientes para la conservación de esta pieza arqueológica. Para la caracterización se han empleado técnicas como la microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS), la difracción de rayos X (XRD) y la microespectroscopia Raman.

## EL YACIMIENTO DEL CERRO DE LA CRUZ

El Cerro de la Cruz en Almedinilla (Córdoba) es un *oppidum* ibérico cuyo marco máximo de existencia oscila entre los siglos IV y mediados del II a.c. (Muñiz y Quesada, 2010) (siglos V-I a.c.). Se sitúa en las sierras Subbéticas, una de las últimas regiones de Andalucía en ser conquista-



Lám. 2: Detalle de la consolidación in situ el 16 de Julio de 2009 de uno de los esqueletos encontrado sobre la calle XXV, por parte de la antropóloga Inmaculada López Flores (foto D. Gaspar).



Lám. 3: Acumulación de materiales sobre el suelo de la estancia I (julio 2009) (foto F. Quesada).

da por Roma. El yacimiento es conocido desde mediados del s. XIX pero no ha sido excavado en extensión y con método científico hasta el periodo 1985-1990 (Vaquerizo *et alii*, 2001) y 2006-2010 (Quesada *et alii*, 2014: 51). Abarca unas 3,5 Ha, un tamaño medio entre los poblados de esta cultura. Su urbanismo es complejo, con calles rectas que desembocan en plazas (Lám. 1), manzanas de gran tamaño, aterrazadas, y casas de semisótano, planta baja, planta alta y azotea.

La fase excavada y estudiada corresponde a su destrucción final, que sucedió probablemente en el contexto de las campañas del cónsul romano Serviliano del año 141 a.C., descritas por Apiano (Iber. 65-68) (Quesada *et alii*, 2014: 51)

Esa destrucción fue completa y por sorpresa, en un momento en que el poblado estaba en plena actividad. Por ejemplo, algunos molinos de harina estaban trabajando en el momento de la destrucción (Quesada *et alii*, 2014: 36; Arnanz, 2006: 6). Pero sobre todo es el hallazgo de cadáveres mutilados sobre los suelos de las calles y entre los escombros de los derrumbes de las viviendas (Láms. 1 y 2) lo que da testimonio de la brutalidad del asalto (López Flores *et alii*, 2013). El incendio que causó la destrucción del poblado duró mucho tiempo, con lo que todo el material de las casas (cerámica, alimentos, instrumentos) quedó sellado bajo los escombros de adobe, muy recalentado por el incendio (Lám. 3). Esa destrucción se documenta en todos los sectores excavados del poblado, en un eje mayor este-oeste de más de doscientos metros. Tras la destrucción, no se permitió a los supervivientes remover en los escombros, de manera que todos los materiales propios de la vida diaria quedaron sepultados, muchos de ellos calcinados, incluyendo cerámica, alimentos, restos de esteras y recipientes

de esparto (Moralejo *et alii*, 2015: 36) además de armas, arreos de caballo, aperos agrícolas y recipientes de metal.

## EL CONTEXTO ARQUEOLÓGICO INMEDIATO

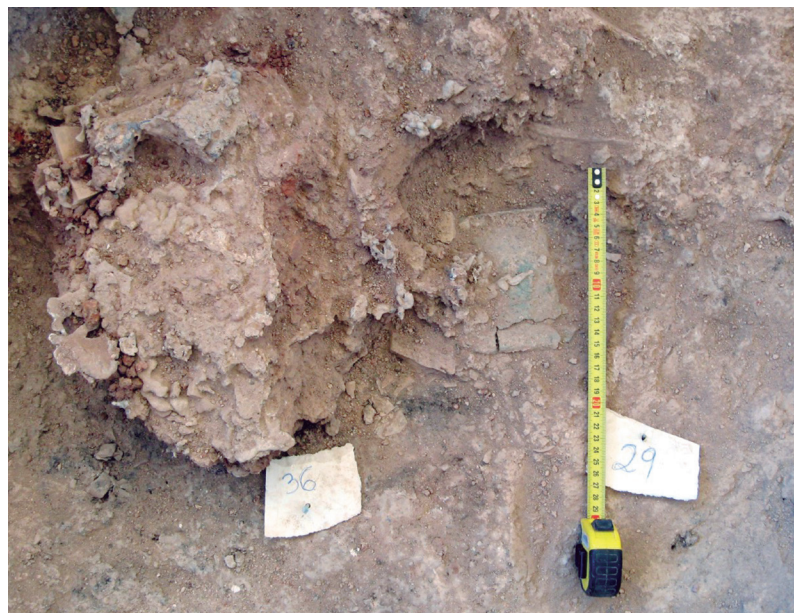
El objeto se encontró en la estancia III, un espacio cuadrangular con acceso directo desde la calle principal XXV (Láms. 1 y 4). Dicho espacio se interpreta como un almacén de ánforas que contenían cereal, sobre todo cebada, según el análisis realizado por la Dra. Eva Montes, actualmente en preparación para su publicación.

Se encontró en la zona central de la habitación, entre y encima de los restos de las ánforas 36 y 29, muy destruidas por el derrumbe (Lám. 5). Formaba parte de un gran paquete calcinado, procedente probablemente de la planta superior hundida, y estaba mezclado con un recipiente u objeto de plomo totalmente fundido (Lám. 6). Su identificación es ALM 08/1264/660f/4-VIII-08/3403. Esto es, campaña de 2008, Unidad Sedimentaria 1264, bolsa/caja 660f, Número de Inventario 3403 (Lám. 7). Sin embargo, algunos fragmentos, mucho menos numerosos y completos, se documentaron en un nivel subyacente, la US 1341, bolsa/caja 737b, que en buena medida puede considerarse testimonio del mismo suceso concreto, aunque se ha mantenido por ahora la división de materiales a efectos del análisis en curso del conjunto de la Estancia III.

Este es un dato más que apunta que cuando cedió el techo de la estancia, cayó directamente sobre el suelo de la planta baja (UC 1347), donde se hallaban las cuarenta y dos ánforas identificadas que daban una vuelta, en dos filas, a toda la habitación, dejando un pequeño acceso por la única puerta meridional a la calle (Lám. 1) y un espacio



Lám. 4: Sector central con la ubicación de la estancia III o 'Sala de las Ánforas' (foto F. Quesada).



Lám. 5: Fragmentos del caldero junto con trozos de plomo fundido, adobes y tapial, y restos de las ánforas 29 y 36. ALM08/5-VIII-08 (foto I. Muñiz).

no muy superior a un metro cuadrado en el centro. El derrumbe arrastró buena parte de las ánforas de la segunda fila (la interior). Incluso parte del muro de la estancia superior cayó a plomo sobre las ánforas (Unidad Constructiva UC 1281).

La US 1264 abarca, de manera irregular, buena parte de la superficie de la estancia, y contenía una ingente cantidad de material, muy fragmentado pero bastante completo (se han inventariado 115 piezas diferentes), incluyendo vasitos caliciformes y cubiletes de tipo imitación de paredes finas para beber de tipos 33110 y 33200, platos de borde vuelto de tipo 11120 para comer, alguna fusayola y bastantes pesas de telar, una sierra de hierro, un cuchillito, un hacha, un rastrillo, un cincel (?) y otros elementos del mismo metal.

Nuestra reconstrucción es, pues, que el caldero se encontraba en la planta superior o, en el mejor de los casos, colgado del techo o sobre una alacena de la planta baja. En el entorno inmediato aparecieron fragmentos indeterminados filiformes de hierro, tres pesas de telar y restos de material orgánico (¿esparto?) carbonizado, parte de él adherido al caldero (Fig. 9) además de improntas, posiblemente de pleitas de esparto (Armada Pita, 2008: 38).

## EL CALDERO

El recipiente analizado es un caldero de aleación de cobre, muy aplastado, fragmentado y deformado por el colapso del edificio (Láms. 8 y 9). Su forma original debió ser de tendencia hemisférica (Lám. 9), en forma de lebeta, aunque, como se indica, pudo tener una base menos redondeada. Tuvo un diámetro de boca que, según los fragmentos conservados con menor deformación, pudo oscilar entre un máximo de 47 cm y un mínimo de 38,2 cm, que es el diámetro empleado para la reconstrucción del perfil. Es pues una pieza de mediano-gran tamaño. El bor-

de, de lámina plegada sobre sí misma, era plano ligeramente exvasado. Muestra signos de haber sido reparado ya en la antigüedad, con remaches (Láms. 8c y 9). Como se ha indicado, presenta improntas de material orgánico adherido, quizá esparto o tejido basto.

A falta de un estudio tipológico detallado, todavía en curso, el empleo fundamental de estos calderos, ya desde el Bronce Final, fue cocer carne (Armada Pita, 2008: 38), aunque no pueden descartarse otros empleos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS ANÁLISIS

Una selección de los fragmentos descritos anteriormente se utilizó para el estudio realizado en este trabajo. Estos fragmentos poseen una cara bastante limpia de restos de material adherido y la otra posee una cantidad apreciable adherida de estos restos. El color de la

superficie metálica de ambas caras es de tonalidad verdosa, más oscuro en la parte que posee adheridos los restos y más claro por la otra cara. Al ser observados los fragmentos transversalmente al microscopio óptico, se aprecia en el centro un estrato de color rojo, junto con otro de una mezcla de colores grisáceos, verdosos y rojizos (Lám. 10).

La superficie de los diferentes fragmentos metálicos pertenecientes al caldero ibero está formada por capas de corrosión, con restos adheridos provenientes del material bajo el que han estado enterrados. Estos restos se encuentran fundamentalmente sobre una de las caras, que prácticamente la cubren por completo. Las capas de corrosión presentan una coloración con diferentes tonalidades de verde. En la sección transversal se puede apreciar el grosor de estas capas, observándose además que entre ellas se aprecia una capa verde-rojizo-grisácea y otra rojiza (Lám. 10). En esta microfotografía transversal se puede apreciar que todo el objeto ha sido corroído, no observándose en ningún caso la estructura metálica original. Esta estratigrafía de corrosión y la secuencia de las capas de corrosión fueron similares en todos los fragmentos estudiados.

El análisis semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) se ha realizado en cada una de las cuatro capas que se han descrito anteriormente, con el objetivo de determinar la composición elemental de cada una de ellas. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de este análisis. En todas las muestras estos resultados fueron similares para los distintos estratos y los

Capa	Elemento								
	Cu	Sn	Fe	Ca	Si	O	C	Cl	S
Verde con restos adheridos	28	-	1	13	14	26	15	-	-
Verde-grisácea rojiza	45	-	2	5	10	21	8	-	-
Roja	60	4	-	1	5	20	-	3	2
Verde sin restos adheridos	53	6	1	2	6	16	-	8	-

Tabla 1: Resultados del análisis químico EDS en cada una de las diferentes capas de corrosión indicadas en la Lámina 3.

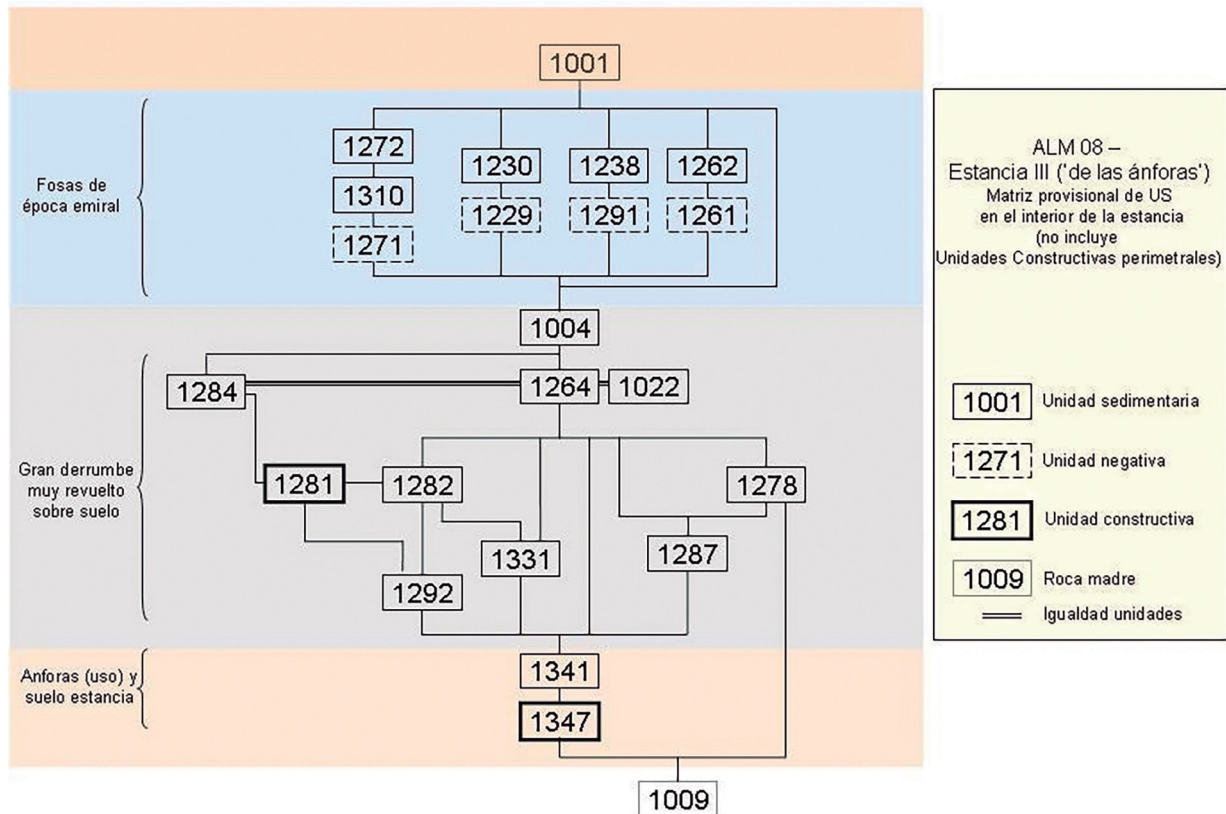


Lám. 6: Restos de plomo fundido encontrados mezclados con los fragmentos del caldero. ALM08/1264/660A (foto F. Quesada).

valores mostrados en la tabla son un valor promedio de todas las medidas realizadas. Es de destacar que en todas las capas aparece silicio, procedente con seguridad de los restos de material adheridos provenientes del enterramiento, si bien la cantidad del mismo en la capa interna rojiza y en una de las dos externas es sensiblemente menor que en las otras dos. Además, el análisis de las capas externas muestra una composición química muy diferente, pues en las capas verde-rojiza-grisácea y verde con restos adheridos no se detectan ni estaño ni cloro, elementos que sí aparecen en las otras dos capas. Sin embargo, en estas no aparece carbono, que sí aparecía en las primeras.

Estos resultados parecen indicar que el proceso de corrosión ha sido diferente en cada una de las caras externas del caldero. Hay que tener en cuenta que la morfología de la corrosión de los objetos de bronce enterrados depende en gran medida de las condiciones fisicoquímicas del enterramiento, como son el pH, la composición química, el contenido en agua y la aireación del mismo (Robbiola *et alii*, 1998: 28). Por ejemplo, en suelos alcalinos, la oxidación del cobre lleva a la formación de cuprita,  $Cu_2O$ , que puede llegar a transformarse en la superficie en malaquita,  $Cu_2CO_3(OH)_2$ . El crecimiento de esta malaquita conduce en última instancia a la creación de una pátina verde. Por el contrario, la presencia de iones cloruro en el suelo oxida el cobre del bronce hasta nantoquita,  $CuCl$ . Esta nantoquita es muy inestable en presencia de aire y humedad, y se transforma en atacamita,  $Cu_2(OH)_3Cl$ , en el mismo suelo o después de haber sido excavada. Este último proceso se conoce como “enfermedad del bronce” y continua hasta corroer todo el metal (Mezzi *et alii*, 2012: 6). Por lo tanto, es de vital importancia, desde el punto de vista de la conservación/restauración de objetos arqueológicos de bronce corroídos, el evitar esta “enfermedad del bronce”, para lo cual se hace imprescindible la determinación de los compuestos químicos de cada una de las pátinas formadas.

La identificación de estos compuestos que forman las pátinas por difracción de rayos X es, a menudo, compleja y difícil debido a la baja cristalinidad de los mismos (Robbiola *et alii*, 1998: 28). Por esta razón se emplea, conjuntamente con la XRD, otra técnica de caracterización molecular como es la espectroscopia Raman (Bernard y Joiret, 2009: 6; Hou *et alii*, 2007: 8; Young *et alii*, 2000: 28). Esta



Lám. 7: Matriz provisional de unidades estratigráficas en la Estancia III.

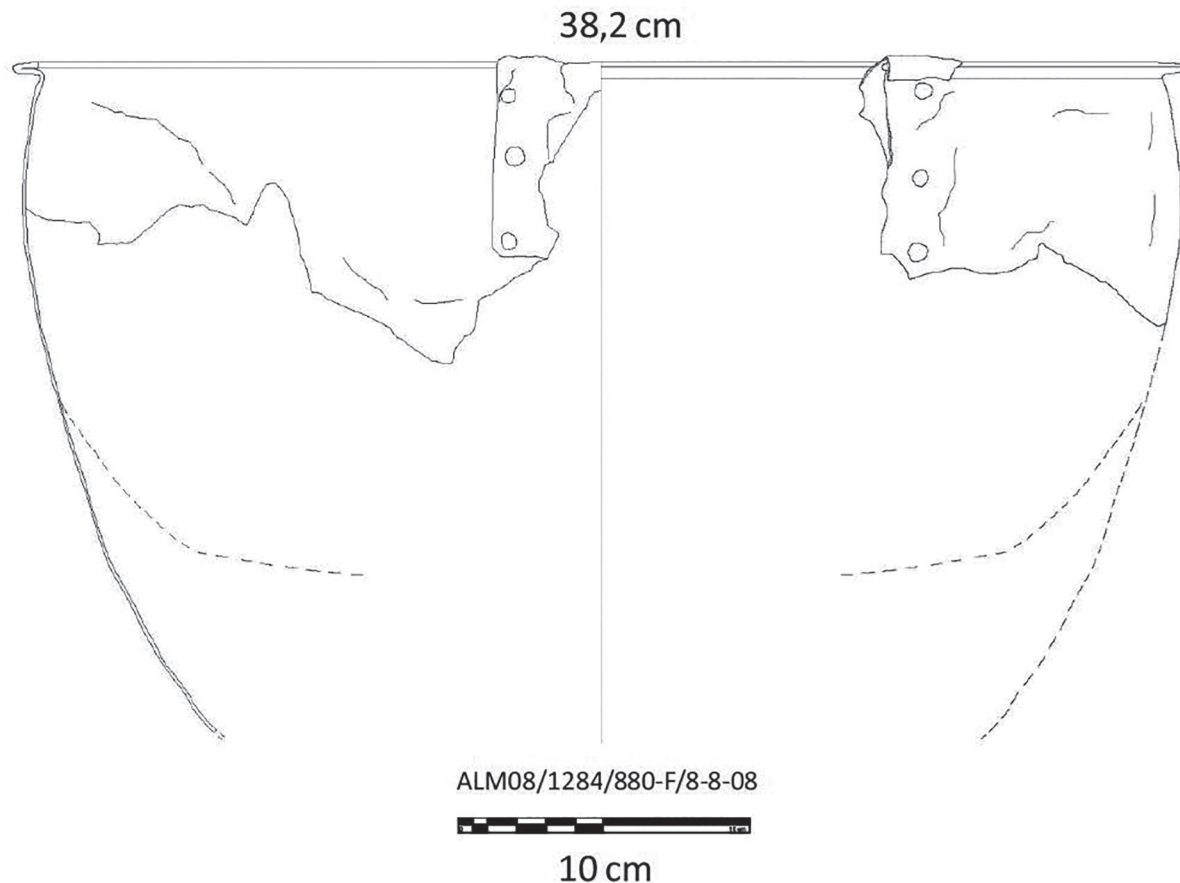


Lám. 8: Reconstrucción del perfil del caldero, utilizando el diámetro menor del rango posible.

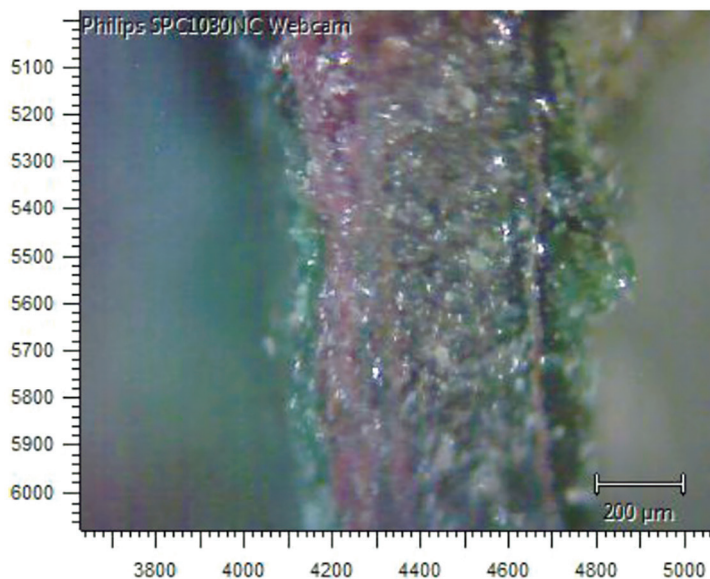
técnica es especialmente útil en este tipo de estudio debido a su carácter no destructivo, a su elevada resolución espacial y su capacidad para detectar fases amorfas o poco cristalinas.

En primer lugar, hemos procedido a realizar el estudio por difracción de rayos X. Con el objetivo de intentar caracterizar el número máximo de compuestos presentes se ha realizado el estudio sobre muestras pulverizadas de varios de los fragmentos. En la Fig. 1(a) se muestra el difractograma obtenido de una de ellas, siendo similares los del resto. A partir de algunas de las reflexiones más intensas se pueden identificar algunos de los productos de corrosión como la cuprita, la atacamita y la nantoquita. Otras reflexiones, menos intensas, permiten identificar malaquita o casiterita (óxido de estaño). Se observan también reflexiones intensas debidas a la calcita, junto con otras de menor intensidad que no han podido ser asignadas, y que pueden asociarse a la contaminación proveniente de los restos adheridos a la muestra.

Por otra parte, como mostraba el análisis por EDS, parece claro que la composición de las capas de corrosión es diferente según las caras del caldero



Lám. 9: Elementos del caldero (a), con restos adheridos (b) y reparaciones (c).



Lám. 10: Microfotografía transversal de uno de los fragmentos encontrados en el yacimiento ibérico del Cerro de la Cruz, Almedinilla (Córdoba).

que se consideren. Por esta razón se ha realizado un estudio por XRD de cada una de las caras. En las Figs. 1(b) y 1(c) se muestran los resultados obtenidos y, efectivamente, como mostraban los análisis anteriores, los difractogramas son completamente diferentes (únicamente se muestra la zona de interés de 10 a 50°). La cara "más limpia", aquella que no posee restos adheridos, muestra un difractograma bastante complejo, pero en el que prácticamente hemos podido asignar todas las reflexiones. Los compuestos identificados han sido atacamita, cuprita, nantoquita y brochantita. Además, se detectan, con una menor intensidad, la calcita y la malaquita. Por el contrario, en el difractograma de la cara con una gran cantidad de material de enterramiento adherido, las señales mayoritarias se corresponden con la calcita (proveniente de ese material adherido) y con la malaquita. Estos resultados apuntan a que el caldero, cuando se produjo el derrumbe de la estructura de la habitación, posiblemente se encontraba apoyado en el suelo, de manera, que una de sus caras queda expuesta a los agentes corrosivos que se encontraban en dicho suelo, mientras que la otra quedó sepultada con los restos provenientes de la construcción de la habitación. En la época ibérica era común la utilización de morteros a base de cal, arena y agua, por lo que no es de extrañar que los restos adheridos sean ricos en carbonato cálcico. El carbonato cálcico deriva de la utilización de la cal,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , como agente aglomerante del mortero. Este hidróxido de calcio, al ir secándose, va endureciéndose y va carbonatándose con el dióxido de carbono atmosférico hasta transformarse en carbonato cálcico.

Este carbonato es también el responsable de que se produzcan productos de corrosión diferentes en cada cara del caldero. De esta forma, en aquella cara que ha estado en contacto con los restos provenientes del derrumbe de la habitación, ricos en carbonato cálcico, el producto de corrosión mayoritario es la malaquita. Por el contrario, en la

cara que estaba en contacto con el suelo, el producto de corrosión mayoritario es la atacamita, indicativo de la presencia de iones cloruro en el suelo.

Para completar la caracterización de las pátinas se realizó el estudio de las mismas por microespectroscopia Raman. Esta técnica, a diferencia de la anterior, nos va a permitir identificar diferentes puntos del fragmento individualmente, de manera que hemos realizado un primer estudio sobre una de las secciones transversales de uno de los fragmentos, presentando una vista similar a la que se presenta en la microfotografía de la Lám. 10.

Los espectros obtenidos en la capa roja del interior de diferentes fragmentos muestran, en todos los casos, claramente la presencia de cuprita (Fig. 2). Insertada en la figura se encuentra una microfotografía del punto en el que se realizó el espectro. La presencia de estaño, sin embargo, es todavía difícil de determinar por esta técnica, pues cuando el estaño se alea con el cobre, tras la oxidación, el óxi-

do de estaño sufre modificaciones en su espectro Raman. La banda correspondiente al óxido de estaño, que aparece a  $634\text{ cm}^{-1}$  se va desplazando hacia valores menores de número de onda a medida que va aumentando la cantidad de cobre que dopa la muestra, hasta llegar a  $629\text{ cm}^{-1}$  al dopar con un 10% de cobre. Pagnier *et al.* (Pagnier *et alii*, 2000: 6) justifican este desplazamiento por la contribución de la banda de óxido de cobre a la banda de  $\text{SnO}_2$ . Por tanto, a partir de estos resultados y de los obtenidos por EDS y XRD podemos afirmar que esta pátina roja está formada por cuprita y casiterita. El análisis EDS también mostraba la presencia de cloro y azufre en esta capa. Sin embargo, a pesar de que aparecían las señales de la nantoquita en el XRD, no hemos podido determinar la presencia de la misma por Raman. El espectro Raman de la nantoquita se caracteriza por la presencia de una banda intensa a  $463\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de azufre se puede justificar por la brochantita, como se ha comprobado por XRD, aunque tampoco ha podido ser detectada por microscopia Raman.

El estudio por Raman de las dos pátinas verdes arroja diferentes resultados. La pátina que se encuentra con menos restos adheridos está exenta de carbono y presenta un 8% de cloro, lo que unido al 16% de oxígeno sugiere la presencia de especies oxiclорadas. El espectro Raman registrado en diversos puntos de este estrato es similar en todos los casos al mostrado en la Fig. 3, que revela la presencia de atacamita. El análisis EDS de este estrato (Tabla 1) mostraba un 6% de estaño. La presencia de una banda a  $630\text{ cm}^{-1}$  es indicativa de la presencia de casiterita,  $\text{Sn}_2\text{O}$  (Serghini-Idrissi *et alii*, 2005: 10). Finalmente, se aprecia una banda sobre  $460\text{ cm}^{-1}$ , que podría ser asignada a la nantoquita,  $\text{CuCl}$ . En esta zona también se observan al microscopio unas zonas brillantes, cuyo espectro Raman (Fig. 4) está caracterizado por una banda intensa a  $292\text{ cm}^{-1}$  y otras dos de menor intensidad a  $332$  y  $619\text{ cm}^{-1}$ . El óxido de cobre (II), presenta tres bandas en Raman (Di Turo *et alii*, 2017: 12) que coinciden con los valores obtenidos en nuestro espectro, por lo que pueden ser asignados a la tenorita,  $\text{CuO}$ , a pesar de que en el difractograma de rayos X

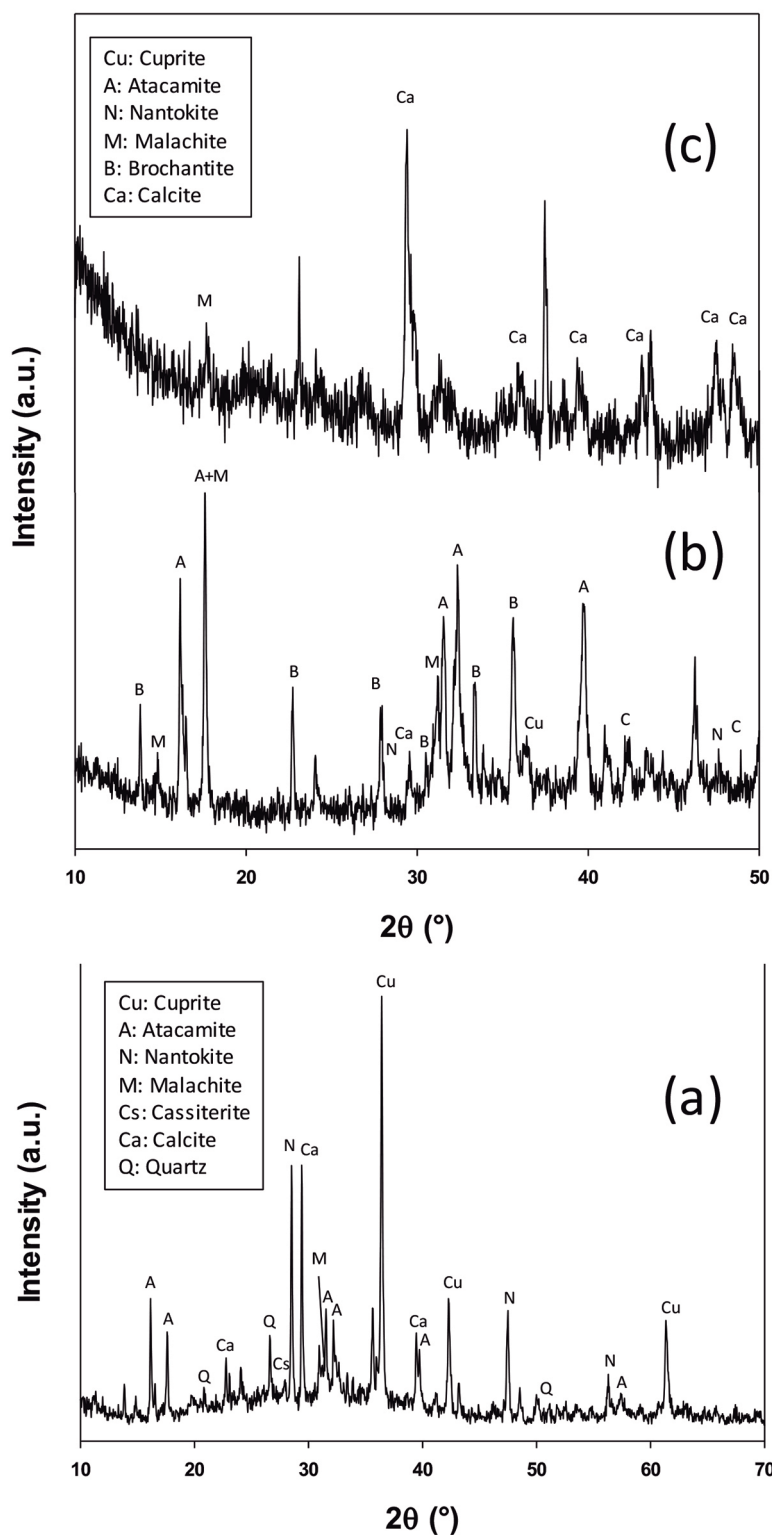


Fig. 1: Difractogramas de rayos X de uno de los fragmentos del caldero en polvo (a); de la cara sin restos adheridos (b) y de la cara con restos adheridos (c).

no se aprecian las bandas de reflexión para este compuesto. La cantidad de este compuesto es baja, ya que estos puntos se han detectado después de una minuciosa observación bajo el microscopio.

completa, quedando el caldero enterrado bajo los restos de una cabaña. En aquella época, las construcciones de los poblados se realizan a base de morteros de cal y arena. Por tanto, al derrumbarse los muros, el caldero quedó con

Finalmente realizamos el estudio de la otra pátina verde, la que posee más restos adheridos, por microespectroscopia Raman. Unos resultados completamente diferentes a los anteriores fueron obtenidos. Al realizar los espectros sobre diferentes puntos coloreados de verde, se obtiene en todos los casos un espectro similar al mostrado en la Figura 5, cuyas bandas coinciden plenamente con las mostradas por la malaquita (Yu *et alii*, 2013: 7). Por otra parte, según mostraba el análisis EDS, esta pátina contenía una elevada cantidad de carbono y de calcio. El análisis realizado en diferentes puntos de la misma ha revelado la existencia tanto de carbono (diferentes zonas negras observadas) como carbonato cálcico, apreciable claramente por diferentes regiones de color blanco que se observan en esta pátina (Sun *et alii*, 2014: 5; Wang *et alii*, 1990: 7). En la Figura 6 se muestran los espectros obtenidos para ambos compuestos en las zonas comentadas. La presencia de carbonato cálcico no es de extrañar puesto que el caldero se encontraba enterrado bajo los restos del derrumbe de una construcción íbera, caracterizada por estar fabricada con adobes a base de cal.

## CONCLUSIONES

Los datos experimentales obtenidos tras el estudio por diferentes técnicas instrumentales muestran que los fragmentos de caldero se encuentran completamente corroídos, sin presencia en ningún caso de restos de la aleación original. Se pueden distinguir básicamente tres capas. Una interna, de color rojo y que es rica en cuprita, aunque también contiene fases de casiterita y brochantita. Las dos capas externas presentan una tonalidad verde, aunque su composición química es completamente diferente: en una de ellas el color verde es debido a la atacamita, donde también se ha detectado nantokita y tenorita, mientras que en la otra es debido a la malaquita. Estos resultados indican que la corrosión se ha producido de forma diferente por cada una de las caras del caldero. Una explicación plausible de esta diferencia puede encontrarse basándonos en los datos arqueológicos de la excavación. Está perfectamente contrastado que el poblado íbero en el que se encontraba el caldero fue devastado, siendo sometido a una destrucción



una de sus superficies en contacto con el suelo, mientras que la otra quedó sepultada por los restos del muro. Estos restos eran ricos en carbonato cálcico, que produjo una corrosión hasta malaquita. Por el contrario, la otra cara del caldero estaba en contacto con el suelo, rico en cloruros, lo que produjo su corrosión hasta atacamita.

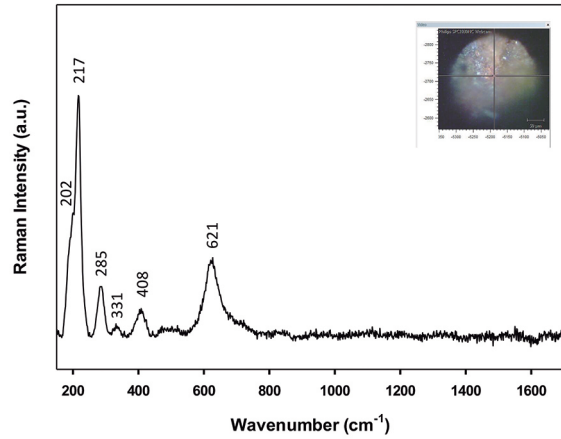


Fig. 2: Espectro Raman del estrato rojo de la sección transversal de uno de los fragmentos del caldero.

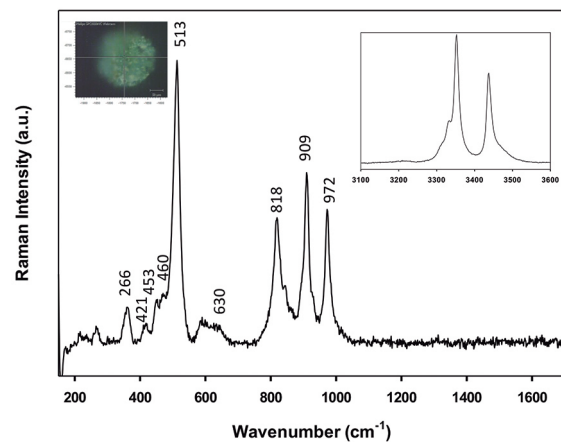


Fig. 3: Espectro Raman del verde sin material adherido de la sección transversal de uno de los fragmentos del caldero.

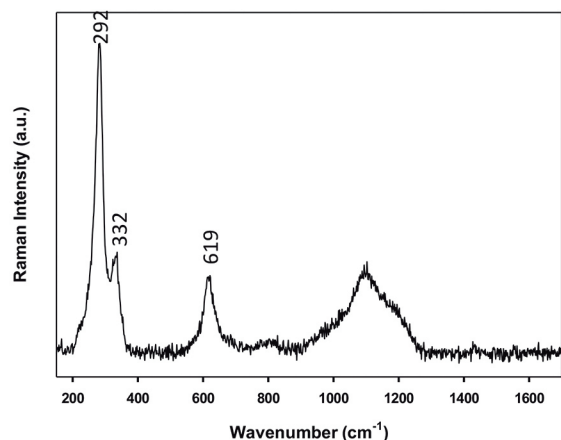


Fig. 4: Espectro Raman del verde sin material adherido de la sección transversal de uno de los fragmentos del caldero (puntos brillantes).

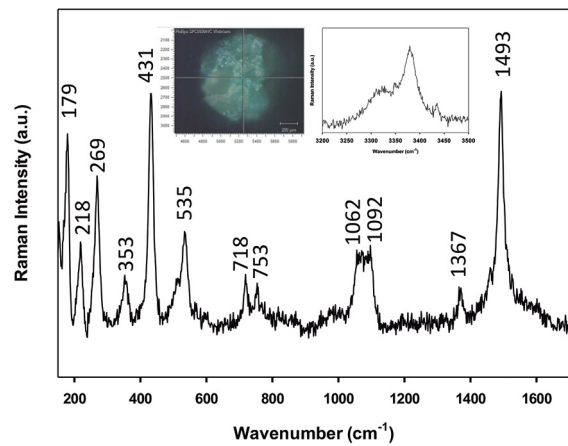


Fig. 5: Espectro Raman del verde de la cara con gran cantidad de material adherido.

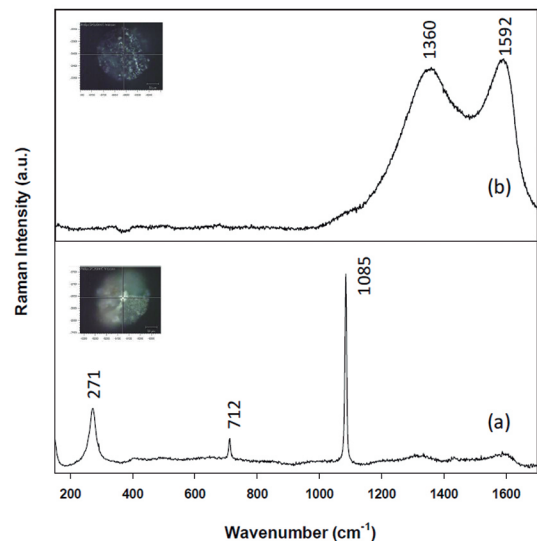


Fig. 6: Espectros Raman de las zonas blanca (a) y negra (b) de la cara con gran cantidad de material adherido.

### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto de I+D del Plan Nacional (Excelencia) de los Proyectos MAT 2013-44463-R y HAR 2013-43683-P "Resistencia y asimilación, la conquista romana de la Alta Andalucía". Los autores también agradecen la financiación a la Junta de Andalucía y Fondos FEDER.

### BIBLIOGRAFÍA

- ARMADA PITA, X. L. (2008): "¿Carne, drogas o alcohol? Calderos y banquetes en el Bronce Final de la Península Ibérica", **Cuadernos de Prehistoria de la Universidad de Granada**, 18, pp. 125-162.
- ARNANZ, A.M. (2000): "Las leguminosas del Cerro de la Cruz (Almedinilla, Córdoba). presencia de *Vicia sativa* L. y *Vicia ervilia* (L.) Willd en un contexto ibérico". **Complutum**, 11, pp. 239-244.

BERNARD, M. C., JOIRET, S. (2009): "Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage," *Electrochimica Acta*, 54, pp. 5199-5205.

CONSTANTIMIDES, I., ADRIENS, A., ADAMS, F. (2002) "Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials," *Applied Surface Science*, 189, pp. 90-101.

COSANO, D., MATEOS, L. D., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C., RUIZ, J. R. (2017): "Identification by Raman microspectroscopy of pigments in seated statues found in the Torreparedones Roman archaeological site (Baena, Spain)," *Microchemical Journal*, 130, pp. 191-197.

CRADDOCK, P. T. (1978): "The Composition of the Copper Alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations 3. The Origins and Early Use of Brass," *Journal of Archaeological Science*, 5, pp. 1-16.

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," *Analytica Chimica Acta*, 955, pp. 36-47.

FROST, R. L. (2003): "Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion," *Spectrochimica Acta A*, 59, 1195-1204.

FROST, R. L., MARTENS, W., KLOPROGGE, J. T., WILLIAMS, P. A. (2002): "Raman spectroscopy of the basic copper chloride minerals atacamite and paratacamite: implications for the study of copper, brass and bronze objects of archaeological significance," *Journal of Raman Spectroscopy*, 33, pp. 801-806.

HOU, S., LI, Y., XIE, M., DE BEER, T. R. M., BAEYENS, W. R. G., HU, S., OUYANG, J. (2007): "Investigation of patinas formed on Chinese bronzes using modern multi-analytical techniques," *Surface and Interface Analysis*, 39, pp. 775-782.

LOPEZ FLORES, I.; QUESADA SANZ, F.; MUÑIZ JAEN, I. (2013): "Evidencias antropológicas de la toma de un poblado íbero: el Cerro de la Cruz (Almedinilla, Córdoba)" Malgosa A, Isidro A, Ibañez-Gimeno P, Prats-Muñoz G (eds.) *Vetera corpora morbo afflicta. Actas del XI Congreso Nacional de Paleopatología*, 415-441. Barcelona, Universitat Autònoma.

MATEOS, L. D., COSANO, D., OSUNA, S., RUIZ, J. R. (2016) "Nuevos análisis de pigmentos por espectroscopia Raman: villa romana de Priego de Córdoba y Cerro de las Cabezas de Fuente Tójar (Córdoba) y entorno," *ANTIQUITAS*, 28, pp.109-118.

MATEOS, L. D., RUIZ, J. R. (2015) "Análisis de pigmentos por espectroscopia Raman de la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)," *ANTIQUITAS*, 27, pp.69-83.

MEZZI, A., ANGELINI, E., RICCUCCI, C., GRASSINI, S., DE CARO, T., FARALDI, F., BERNARDINI, P. (2012): "Micro-structural and micro-chemical composition of bronze artefacts from Tharros (Western Sardinia, Italy)," *Surface and Interface Analysis*, 44, pp. 958-962.

MORALEJO, J., KAVANAGH, E., QUESADA, F. (20015): "Improntas vegetales en arquitectura e improntas de cestería en el yacimiento íbero del Cerro de la Cruz (Almedinilla, Córdoba)," *Lucentum*, XXXIV, pp. 119-144.

MUNICCHIA, A. C., BELLATRECCIA, F., D'ERCOLI, G., LO MASTRO, S., REHO, I., RICCI, M. A., SODO, A. (2016): "Characterization of artificial patinas on bronze sculptures of the Carlo Bilotti Mussem (Rome)," *Applied Physics A*, 122, pp. 1-8.

MUÑIZ JAEN, I.; QUESADA SANZ, F. (eds.) (2010):

**Un drama en tres actos. Dos milenios de ocupación humana en el Cerro de la Cruz (Almedinilla, Córdoba).** Oikos, 2, Córdoba.

PAGNIER, T., BOULOVA, M., GALERIE, A., GASKOV, A., LUCAZEAU, G. (2000): "Reactivity of SnO<sub>2</sub>-CuO nanocrystalline materials with H<sub>2</sub>S: a coupled electrical and Raman spectroscopic study," *Sensors and Actuators B*, 71, pp. 174-179.

QUARANTA, M., CATELLI, E., PRATI, S., SCUTTO, G., MAZZEO, R. (2014): "Chinese archaeological artefacts: Microstructure and corrosion behavior of high-leaded bronzes," *Journal of Cultural Heritage*, 15, pp. 283-291.

QUESADA, F., KAVANAGH, E., LANZ, M. (2014) "Los molinos del yacimiento del Cerro de la Cruz (Almedinilla, Córdoba): clasificación y análisis de los ejemplares de época ibérica y emiral," *Spal*, 23, pp. 83-118.

QUESADA, F., MUÑIZ, I., LÓPEZ, I. (2014): "La guerre et ses traces: destruction et massacre dans le village ibérique du Cerro de la Cruz (Córdoba) et leur contexte historique au IIe s. av. J.-C." In F. Cadiou; M. Navarro (eds.), *La Guerre et ses traces. Conflits et sociétés enHispanie à l'époque de la conquête romaine (III e-ler s. a.C.)*. Bordeaux, Ausonius Editions, Mémoires 37, pp. 231-271.

ROBBIOLA, L., BLENGINO, J. M., FIAUD, C. (1998): "Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys," *Corrosion Science*, 40, pp. 2083-2111.

ROPRET, P., KOSEC, T. (2012) "Raman investigation of artificial patinas on recent bronze. Part I: climatic chamber exposure," *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, pp. 1578-1586.

SERGHINI-IDRISSI, M., BERNARD, M. C., HARRIF, M. 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," *Electrochimica Acta*, 50, pp. 4699-4709.

SOFFRITTI, C., FABBRI, E., MERLIN, M., GARAGNANI, G. L., MONTICELLI, C. (2014): "On the degradation factors of an archaeological bronze bowl belonging to a private collection," *Applied Surface Science*, 313, pp. 762-770.

SUN, J., WU, Z., CHENG, H., ZHANG, Z., FROST, R. L. (2014): "A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite," *Spectrochimica Acta A*, 177, pp. 158-162.

VAQUERIZO, D., QUESADA, F., MURILLO, J. (2001): **Protohistoria y romanización en la Subbética cordobesa**. Sevilla, Junta de Andalucía.

WANG, Y., ALSMEYER, D. C., MCCREERY, L. (1990): "Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis and observed spectra," *Chemistry of Materials*, 2, pp. 557-563.

YOUNG, M. L., CASADIO, F., MARVIN, J., CHASE, W. T., DUNAND, D. C. (2000): "An ancient Chinese bronze fragment re-examined after 50 years: contributions from modern and traditional techniques," *Archaeometry*, 52, pp. 1015-1043.

YU, B.-S., FANG, J.-N., HUANG, E.-P. (2013): "Characteristics of the Raman spectra of archaeological malachites," *Journal of Raman Spectroscopy*, 44, pp. 630-636.

Recibido: 23/5/2017

Aceptado:25/5/2017