

# Caracterización metalúrgica de tres piezas arqueológicas de materiales base cobre procedentes del Bajo Aragón\*

A. Gabaldón\*\*, V. López\*\*\*, A. Martín-Coste\*\*\* y E. Otero\*\*\*

## Resumen

Se estudian tres piezas metálicas arqueológicas correspondientes a tres momentos culturales diversos. Se trata de una punta de flecha tipo Palmela, de un fragmento de azuela (posiblemente de la Primera Edad del Hierro) y de un anillo o anilla del período romano. Los análisis ofrecen resultados concordantes con los de objetos similares de la misma cronología y aportan datos nuevos sobre la tecnología metalúrgica de los materiales de base cobre para cada uno de los momentos culturales de procedencia. Al mismo tiempo, se ha determinado cómo ha afectado el medio en el que se hallaron a su estado de conservación.

## Palabras clave

Caracterización metalúrgica. Procedimientos analíticos. Microscopía óptica. Microscopía electrónica de barrido (MEB). Análisis de energía dispersa de Rayos X (EDX). Piezas arqueológicas. Bajo Aragón.

## Metallurgical characterization of three archaeological objects of copper base materials proceeding from low Aragón (Spain)

## Abstract

Three archaeological metallic objects corresponding to three different cultural times are studied. The objects are: a point of arrow Palmela type, a fragment of adze (possibly of the First Iron Age) and a ring or small ring of the Roman Period. The analysis show concordant results whit similar finds of the same cronology and contribute new data about the metallurgical technology of the copper base material for each of the cultural times of origen. At the same time how has affected the environment in which the objects have been found has been determinate.

## Keywords

Metallurgical characterization. Analytical procedures. Optical microscopy. Scanning electron microscopy (MEB). Energy dispersive X-ray analysis (EDX) Archaeological objects. Low Aragon (Spain).

## 1. INTRODUCCIÓN

Las piezas estudiadas, procedentes de una pequeña colección particular, se encontraron en el desarrollo de trabajos agrícolas. La primera de ellas es una punta de flecha tipo Palmela de excelente calidad. Fue hallada bajo una piedra cuando araba un tractor en

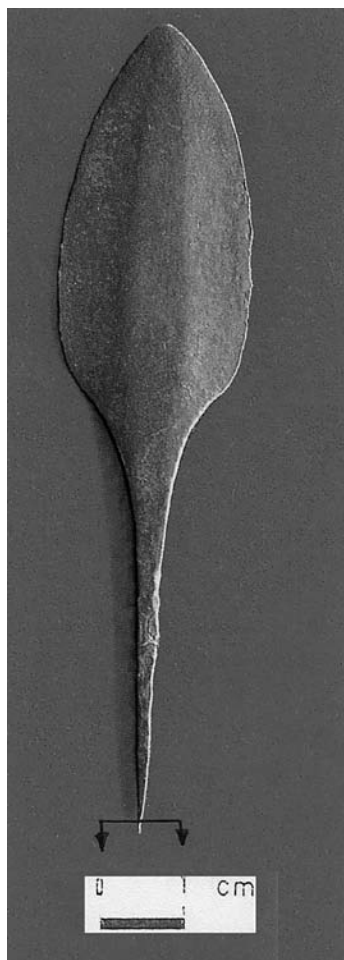
el monte de Alcañiz (Teruel), en las cercanías del núcleo urbano de Castelserás (Fig. 1).

Tiene una longitud de 9,7 cm y un peso total de 13,84 g. Es de sección laminar y forma lenticular, con el pedúnculo de sección cuadrangular. En el eje longitudinal, la hoja ofrece por ambas caras una mesa bien definida.

\* Trabajo recibido el día 24 de noviembre de 2005 y aceptado en su forma final el día 10 de marzo de 2006.

\*\* Instituto del Patrimonio Histórico Español (IPHE) (Ministerio de Cultura). El Greco, 4. 28040-MADRID. E-mail: [araceli.gabaldon@iphe.mcu.es](mailto:araceli.gabaldon@iphe.mcu.es).

\*\*\* Nodo de Arqueometalurgia CENIM. Red Temática de Patrimonio Histórico y Cultural (CSIC). Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). Avda. de Gregorio del Amo, 8, 28040-MADRID. e-mail: [vlopez@cenim.csic.es](mailto:vlopez@cenim.csic.es).



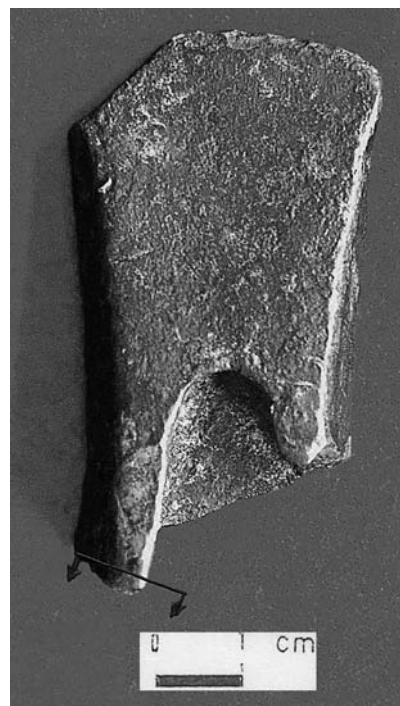
**Figura 1.** Punta de flecha de tipo Palmela. La zona marcada indica la de toma de muestra.

*Figure 1.* Arrowhead Palmela type. The marked area indicates the one of sampling.

El estado de conservación es excepcional, con acusado filo en los bordes y muy escasa degradación superficial. Las superficies de la hoja presentan una fina granulometría que parece corresponder al negativo de la superficie de las piedras de sílice del molde en el que fue fundida. El pedúnculo, apuntado lateralmente, presenta algunas irregularidades en superficie, muy ligeras, que parecen remitir a huellas de conformado. La pátina es muy delgada, oscura, uniforme y ligeramente brillante, observándose en los bordes del filo el metal con los tonos rojizos característicos del cobre.

La segunda pieza es el extremo distal de una azuela (Fig. 2). Se encontró durante trabajos agrícolas en el término de La Zaida, sin contexto arqueológico conocido; inicialmente se pensó que podía tener vinculación con el cercano poblado ibérico de Castillejo de la Romana, tema que se tratará más adelante.

Presenta los extremos ligeramente divergentes. Fue fundida en molde bivalvo con una de las caras

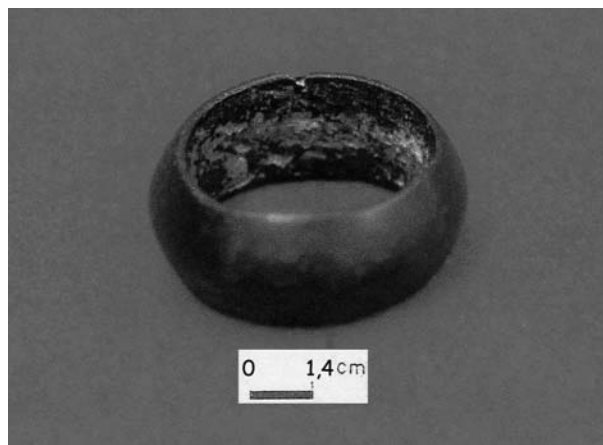


**Figura 2.** Fragmento de azuela. La línea de flechas indica la zona que se tomó para estudio.

*Figure 2.* Adze fragment. The line of arrows indicates the zone that has been studied.

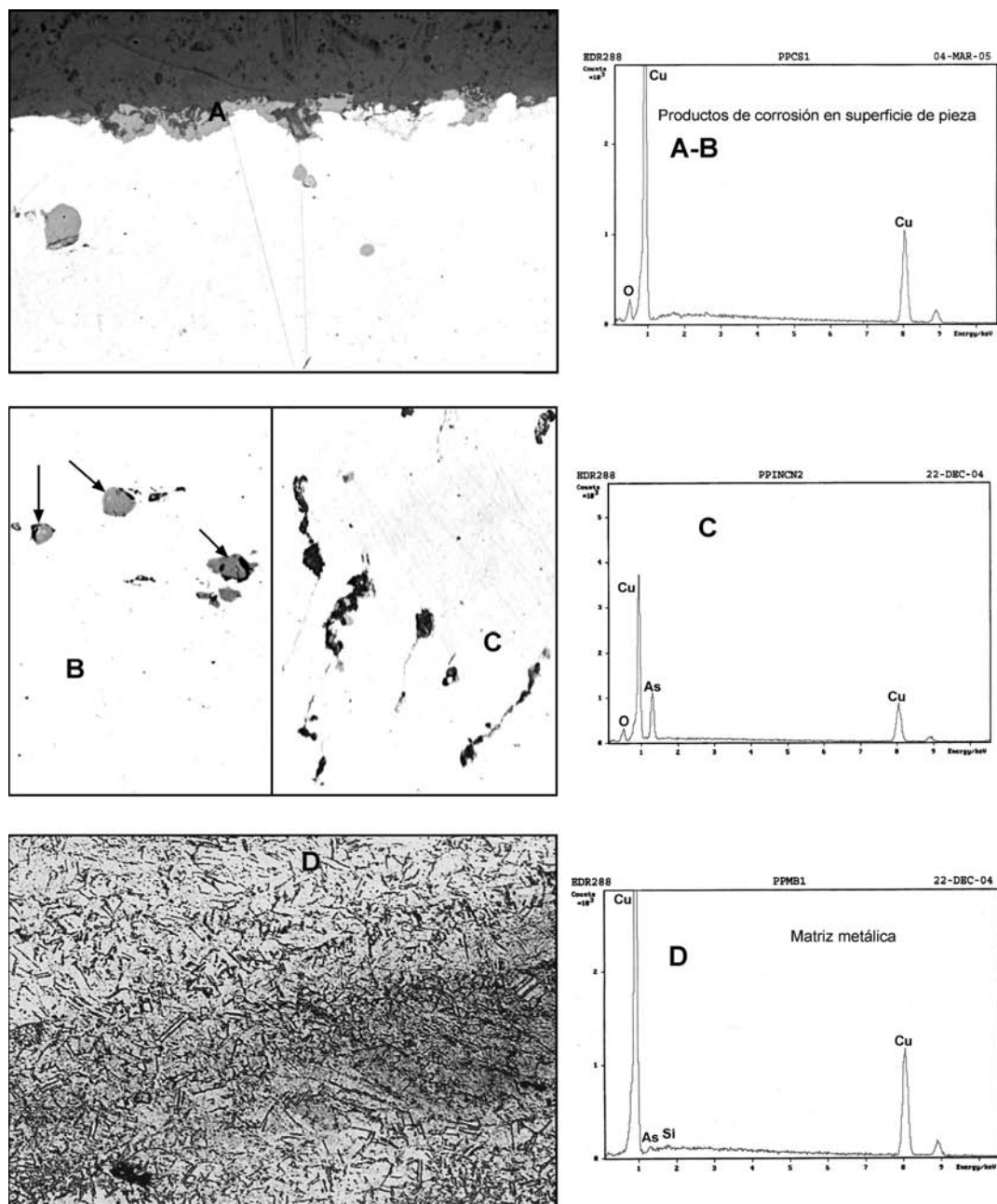
de sección trapezoidal decreciente y la otra plana, conformando un borde de corte. En la zona de corte presenta huellas de uso y la falta de uno de los extremos perdido durante el mismo por fractura; en los bordes laterales inferiores muestra las huellas dejadas por abundantes golpes durante la utilización del instrumento.

Las superficies, que no son muy regulares, presentan, a simple vista, una gruesa capa de productos de corrosión de tonos oscuros que en algunas zonas se



**Figura 3.** Aspecto del anillo estudiado en el presente trabajo.

*Figure 3.* Aspect of the ring studied in the present work.



**Figura 4.** Diferentes aspectos de la estructura metalográfica de la punta de flecha y sus correspondientes espectros EDX. A, B y C, sin ataque metalográfico. D, con ataque metalográfico: cloruro férrico en alcohol. A = x 500; B = x 500; C = 200.

*Figure 4.* Different aspects of the arrowhead metallographic structure and their corresponding spectra EDX. A, B and C, without metallographic etching. D, with metallographic etching: ferric chloride in alcohol. A = x 500; B = x 500; C = x 200.

muestran con coloración verdosa. La pieza tiene una longitud máxima actual de 5,3 cm y un peso de 73,58 g.

La tercera pieza es un anillo o anilla de sección triangular, sin decoración, con un ancho de 11,3 mm, grosor de pared de 3,2 mm, diámetros externo e interno de 29 y 21 mm, respectivamente, y un peso de 24,05 g (Fig. 3).

Fue hallado accidentalmente en un huerto de Castelserás, junto a la entrada del puente sobre el río

Guadalupe, en su margen izquierda. En estos huertos se producen hallazgos arqueológicos del período romano, algunos de los cuales se describirán más adelante.

Esta pieza presenta productos de corrosión que forman una pátina uniforme de color oscuro, con presencia en algunas zonas, escasas y bien definidas, de productos de tono verdoso. El interior, en todo su desarrollo, ofrece adherencias claras que toman ligeros tonos verdes.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La caracterización metalúrgica de las piezas y de sus productos de degradación se llevó a cabo mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB) y los microanálisis con microsonda electrónica de de barrido por dispersión de energía de rayos X (EDX), todo ello, en los laboratorios de Metalografía y de Microscopía del CENIM. Cabe destacar que los procedimientos analíticos utilizados en el presente trabajo para la caracterización de los materiales de base cobre y de las inclusiones que presentan, son muy adecuados, siendo considerados como tales en recientes trabajos<sup>[1 y 2]</sup>.

### 2.1. Punta de flecha tipo Palmela

Para el estudio se tomó un fragmento del extremo del pedúnculo, de un peso inferior a 0,01 g. El corte se llevó a cabo con disco de diamante de un grosor de 300  $\mu\text{m}$ , sin refrigeración líquida para evitar contaminación de la muestra. El fragmento se montó sobre baquelita y se rebajó y pulió para su observación en sección longitudinal de la pieza. La línea de flechas de la figura 1 marca la zona tomada para estudio.

Los resultados del examen con microscopio óptico y del microanálisis realizado con MEB sobre esta pieza pueden verse en la figura 4, e indican que:

- En la superficie de la pieza se halla una capa discontinua de productos de corrosión que corresponden a óxido de cobre (Fig. 4-A).
- El material de esta pieza presenta inclusiones no metálicas de óxido de cobre que, observadas con microscopio óptico tienen color gris claro (Fig. 4-B) y cuyo aspecto EDX es igual al de la capa externa A. También existen inclusiones con tonalidad gris oscura (Fig. 4-C) cuyo espectro EDX indica que son inclusiones mixtas de óxido de cobre y arsénico.
- La microestructura de la aleación metálica corresponde a granos equiáxicos y maclados de solución sólida alfa de arsénico en matriz de cobre (Fig. 4-D).

### 2.2. Azuela

Para su estudio, se tomó un fragmento del extremo lateral en la zona de rotura, de un peso de 0,04 g, que se montó como probeta, de forma idéntica a la muestra de la punta de flecha, para observación de la sección transversal. La línea de flechas de la figura 2 señala la zona de toma de muestra.

Los resultados del examen con microscopio óptico y del microanálisis realizado con MEB-EDX sobre

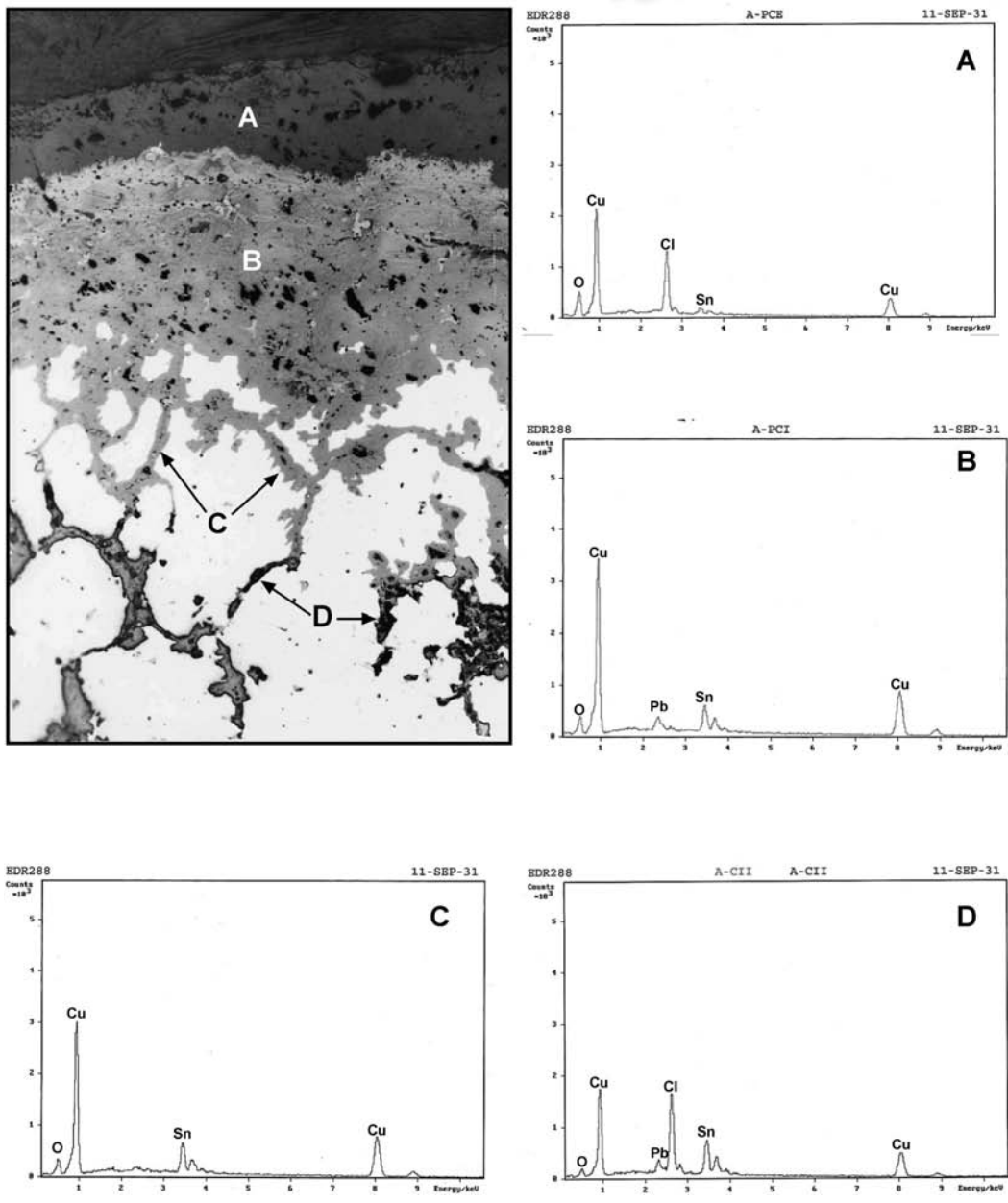
esta pieza pueden verse en las figuras 5 y 6 y revelan que:

- La superficie de la pieza presenta una doble capa continua de productos de corrosión (Fig. 5), de color gris oscuro la exterior (A) y gris claro la interior (B). Los espectros EDX de ambas capas revelan la existencia de oxígeno, cobre, cloro y estaño en la capa externa y de oxígeno, cobre, plomo y estaño en la capa interna.
- La corrosión se propaga al interior de la matriz metálica siguiendo un ataque selectivo intergranular (Fig. 5). Los productos resultantes de este ataque selectivo presentan color gris claro en la parte más externa del material (C) y gris oscuro en las regiones más internas del ataque (D). Los espectros EDX de ambos productos de corrosión revelan la existencia de oxígeno, cobre y estaño en los más externos, de color gris claro (Fig. 5-C), y oxígeno, cobre, plomo, cloro y estaño en los más internos, de color gris oscuro (Fig. 5-D).
- La matriz de la aleación presenta inclusiones no metálicas (Fig. 6-A). Las diferencias de tonalidad observables en algunas de ellas indican que pueden ser simples (S), con un espectro EDX que corresponde, básicamente, a sulfuro de cobre, y mixtas (M), cuyo espectro EDX corresponde a sulfuro de cobre y cinc. El microanálisis por EDX también ha confirmado la presencia de partículas de plomo asociadas a las inclusiones simples.
- La estructura del material base en el estado actual corresponde al de solución sólida alfa. Debido a la pequeña porción tomada para estudiar y su situación superficial, la muestra presenta, en toda su extensión, ataque intergranular (Fig. 6-B). El análisis por EDX revela la presencia de cobre y estaño como elementos fundamentales de constitución de la matriz de la aleación metálica.
- Las figuras 7 y 8 muestran la distribución de elementos metálicos y no metálicos que componen la matriz metálica y los productos de corrosión en la región externa de la muestra y en su zona interna, respectivamente.

### 2.3. Anillo

Buscando el menor deterioro posible de la pieza, para su estudio, se rebajó mínimamente y pulió una pequeña parte de uno de los vértices laterales, zona que se utilizó para la presente caracterización.

En la observación con microscopio óptico de la pequeña zona preparada para metalografía se mani-



**Figura 5.** Diferentes productos de corrosión observados en superficie y en el ataque intergranular de la azuela con sus respectivos espectros EDX. Sin ataque metalográfico. x 100.

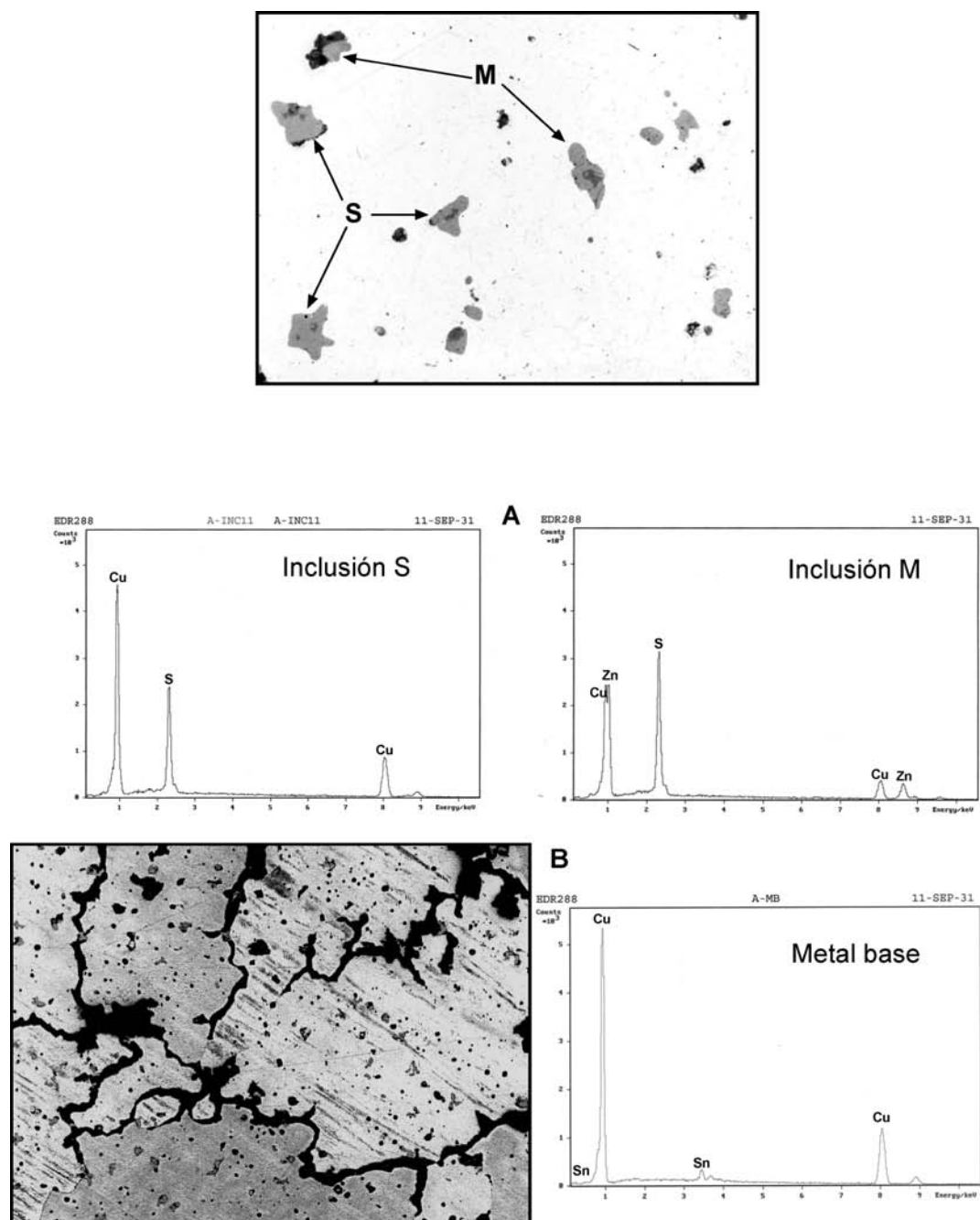
*Figure 5.* Different corrosion products observed on surface and in the intergranular attack of the adze, with their respective spectra EDX. Without metallographic etching. x 100.

fiestan precipitados de plomo y partículas masivas de productos no metálicos ocluidas en la matriz de aleación base cobre (Fig. 9). Para su posterior caracterización, estos productos se referenciaron con los números 1 a 4. La zona marcada como 5 corresponde a una capa de productos no metálicos en la superficie interior del anillo.

La caracterización de los productos observados y referenciados con los números 1 a 5, en la figura 9, se efectuó con el procedimiento analítico descrito anteriormente.

Los resultados del microanálisis permiten establecer que:

- Las partículas de tipo 1 corresponden a plomo (espectro 1).
- Las marcadas con el número 2 son mezcla de sílice y productos de corrosión de la aleación metálica (espectro 2).
- Las partículas identificadas con el número 3 son productos de corrosión de la aleación metálica y corresponden a un óxido o hidróxido de cobre, estaño y plomo (espectro 3).



**Figura 6.** Otros aspectos micrográficos de la azuela. A) Inclusiones no metálicas simples (S) y mixtas (M) y sus espectros EDX. B) Estructura metalográfica y espectro EDX del material base. Ataque metalográfico: cloruro férrico en alcohol. x 100.

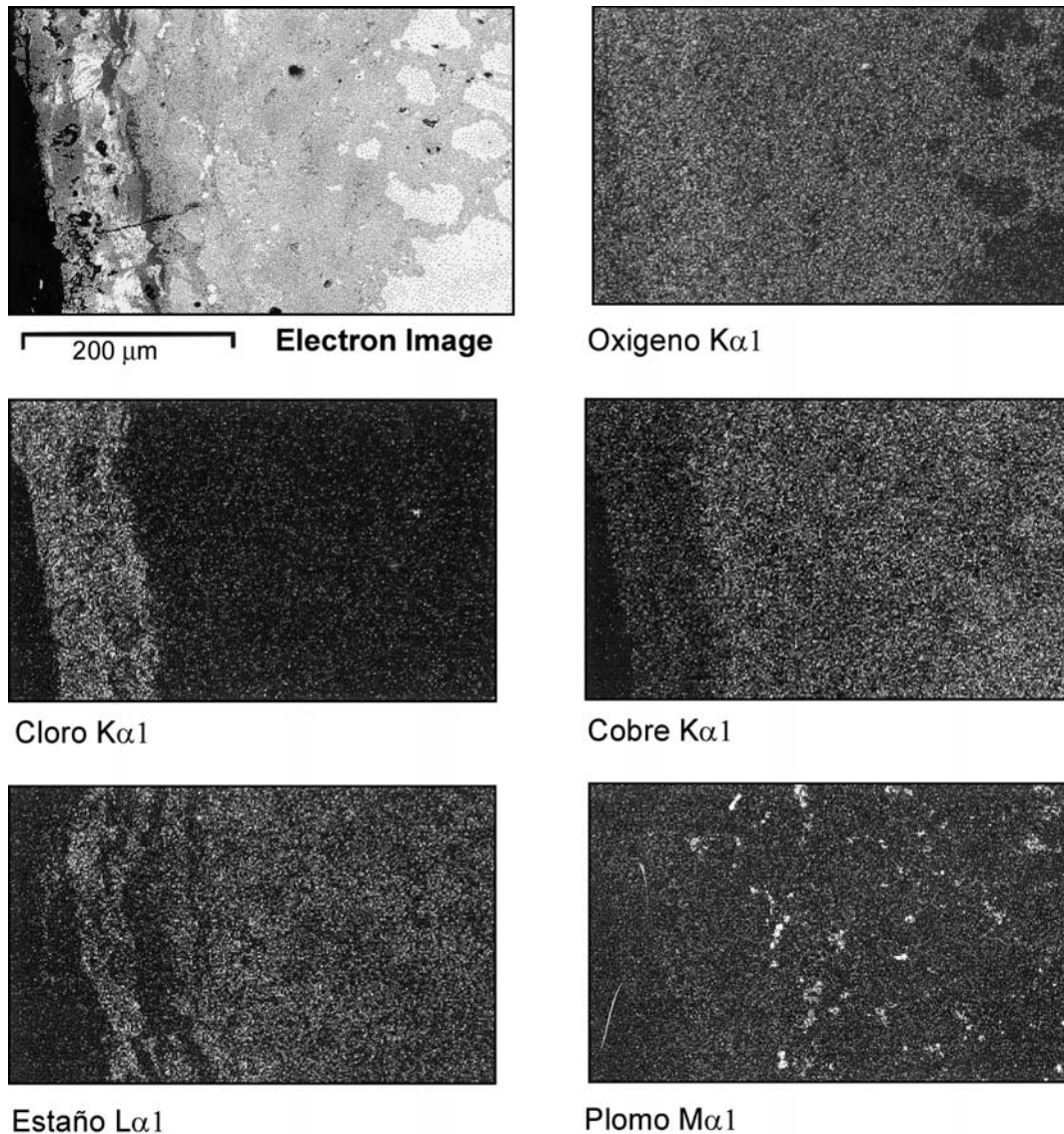
*Figure 6. Other micrographic aspects of the adze. A) Simple non metallic inclusions (S) and mixed (M), and their spectra ADX. B) Metallographic structure and EDX spectrum of the base material. Metallographic etching: ferric chloride in alcohol. x 100.*

— Las partículas del tipo 4 corresponden a un oxiclورو o hidroxiclورو de la aleación metálica (espectro 4).

En la capa de productos no metálicos desarrollada en la superficie interior del anillo, identificada con el número 5 en la figura 9, los elementos detectados en el microanálisis fueron carbono, oxígeno,

silicio, aluminio, magnesio, fósforo, azufre, calcio, potasio, hierro y cobre (espectro 5), que deben corresponder a mezcla de productos terrosos adheridos a la superficie del anillo y productos de corrosión del material metálico.

La microestructura de la aleación metálica utilizada en la fabricación del anillo es bifásica alfa-delta con partículas masivas de plomo (Fig. 10).



**Figura 7.** Mapping de distribución, obtenido con MEB-EDX, de elementos constitutivos de los productos de corrosión externa.

*Figure 7.* Distribution mapping, obtained with EDX-SEM, of constituent elements of the external corrosion products.

### 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

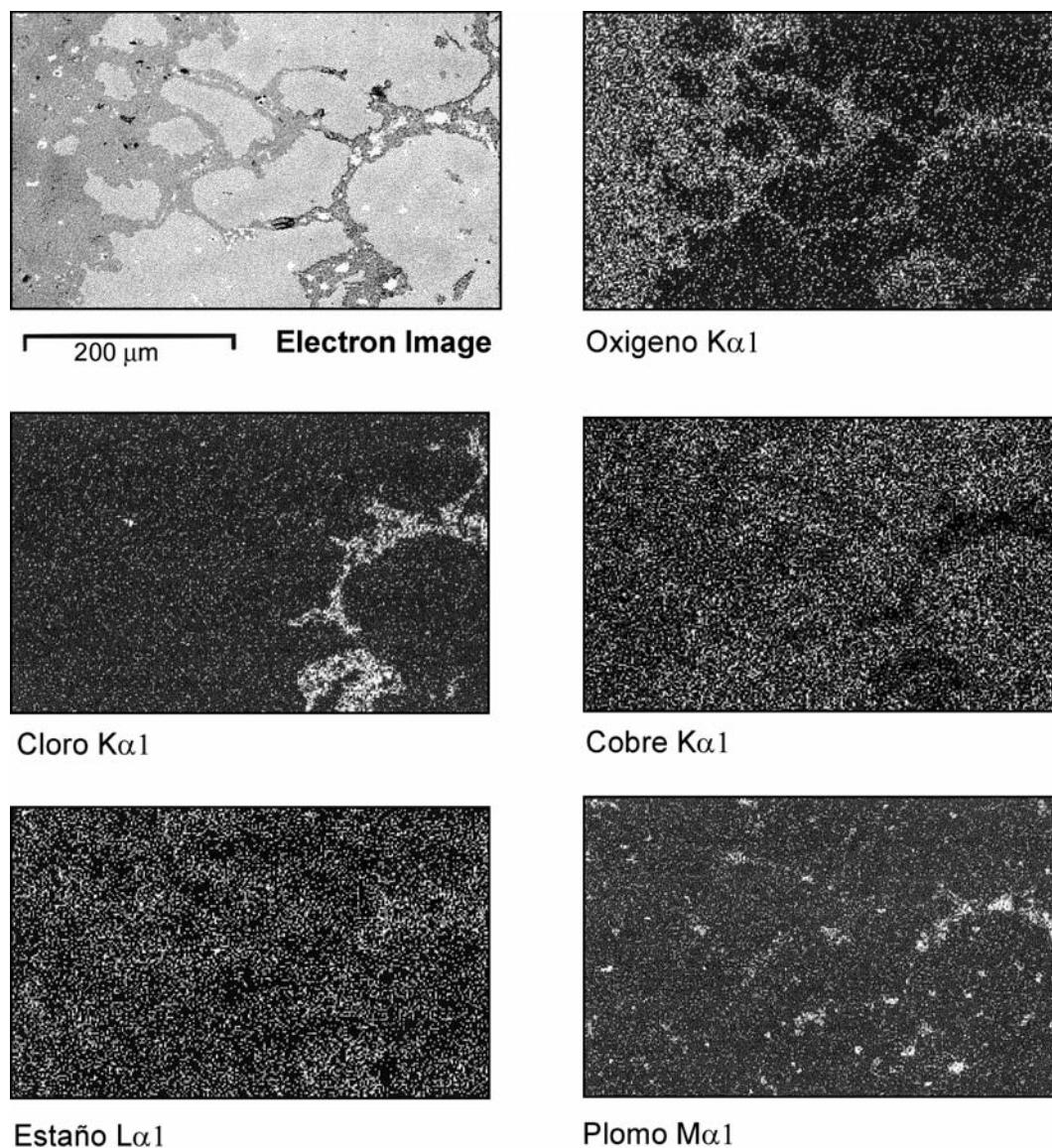
Las puntas de flecha de tipo Palmela se consideran exclusivas de la Península Ibérica, siendo amplia su dispersión aunque la proporción de los hallazgos es variable: son abundantes en Andalucía, en la Meseta Norte y en la fachada atlántica y muy raras en la cornisa cantábrica, en la zona levantina y en el Valle del Ebro<sup>[3]</sup>. Se conocen algunos ejemplares, muy escasos y dudosos, en Irlanda, en el Sur de Francia y en el Norte de África.

En Aragón son pocos los ejemplares conocidos, remitiéndose a tres en la provincia de Huesca, cinco en la de Zaragoza y nueve en la de Teruel<sup>[4]</sup>, a los que se suma el ejemplar que se presenta en este artículo.

Las puntas tipo Palmela tienen su origen en el Calcolítico campaniforme llegando su uso al Bronce Antiguo, con una cronología que parte aproximadamente del 2000 a.C. pero siendo mayor la utilización, si se consideran los hallazgos en estratigrafía y algunas cronologías absolutas, entre el 1800 y el 1600 a.C.

El buen estado de conservación y la falta de huellas de uso de casi todas las puntas de flecha de este tipo encontradas en la provincia de Teruel parecen indicar su procedencia de ajuares funerarios, ya que se hallaron fuera de estratigrafía (a excepción de las del poblado Hoya Quemada).

De Aragón, sólo se han analizado tres ejemplares de este tipo de piezas mediante fluorescencia de rayos X (FRX) <sup>[5]</sup>. Así pues, este es el primer análisis



**Figura 8.** Mapping de distribución, obtenido con MEB-EDX, de elementos constitutivos de los productos de corrosión interna e intergranular.

Figure 8. Distribution mapping, obtained with EDX-SEM, of constituent elements of the internal and intergranular corrosion products.

exhaustivo que se realiza en una punta Palmela aragonesa, piezas que marcan, por otra parte, los primeros momentos metalúrgicos en esta región.

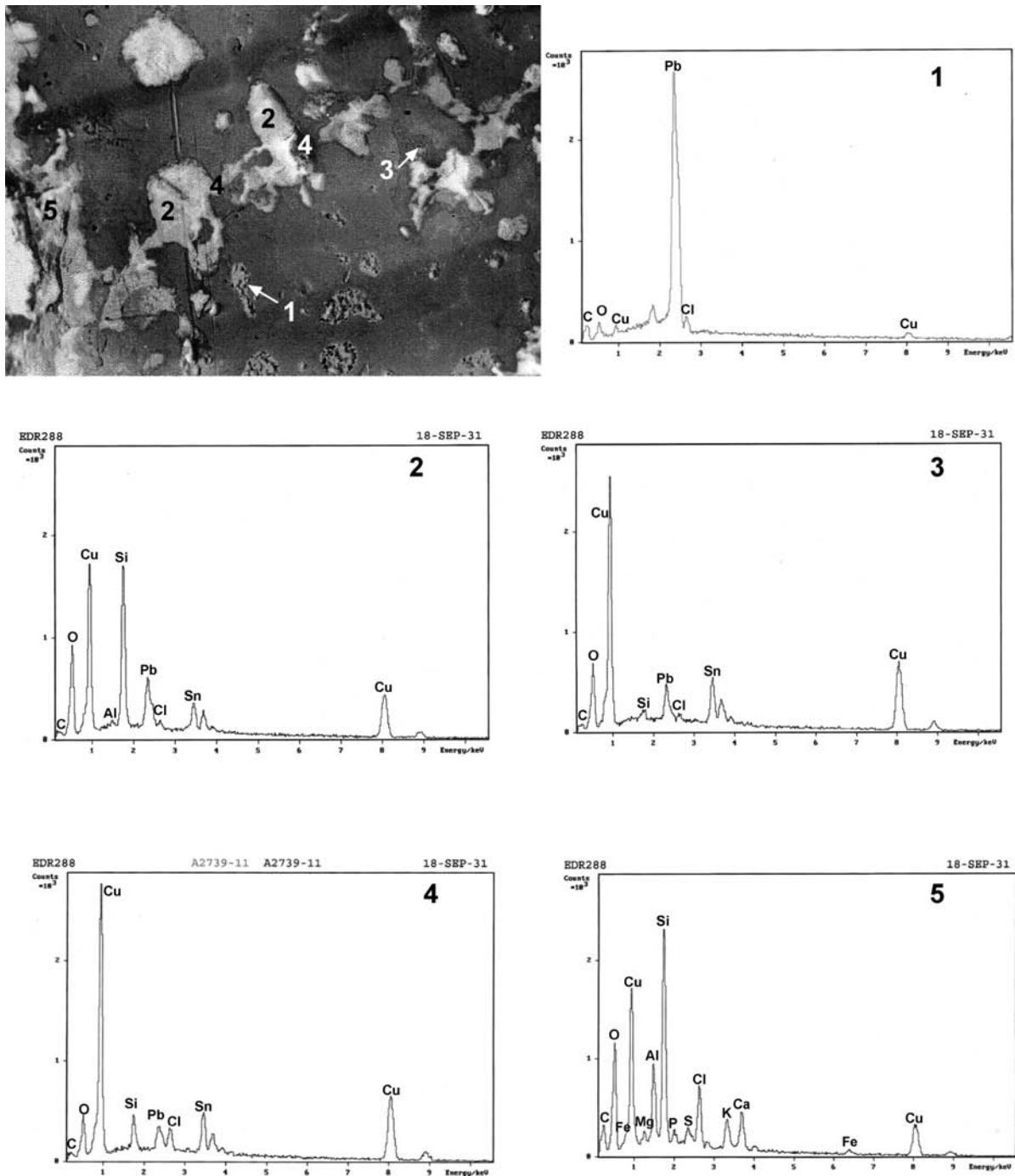
En relación con el mineral para la obtención de cobre en la Prehistoria reciente, se sabe que se explotaban pequeños afloramientos que, en la actualidad, son de nula rentabilidad.

En el Bajo Aragón no conocemos, actualmente, la existencia de ese tipo de afloramientos de sulfatos, carbonatos, etc. de cobre, aunque en la provincia de Teruel, en Albaracín, sí contamos, para el Calcolítico-Bronce Inicial, con la mina de la Loma de la Tejería, en la que el análisis de diez muestras de mineral proporcionó un contenido medio de 73,31

% Cu, 14,40 % As, 2,5 % Fe, 1,115 % Zn, 0,086 % Ag y 1,384 % Sb. Las especies minerales analizadas se clasificaron como azurita, malaquita y tetraedrita<sup>[6]</sup>. De ello, se deduce que los habitantes de las primeras etapas metalúrgicas del Bajo Aragón no tenían que desplazarse a excesivas distancias para conseguir minerales de cobre, que debieron explotar en yacimientos para nosotros hoy desconocidos.

La composición de la punta de flecha que estudiamos, 92,1 % Cu y 0,89 % As, es parecida a la de otras puntas tipo Palmela aragonesas analizadas mediante FRX. Así, la de Chalamera, Huesca, tiene 99,13 % Cu y 0,597 % As; la del yacimiento Valdunchil, de Sos del Rey Católico (Zaragoza) ofrece un 99,70 % Cu y 0,263



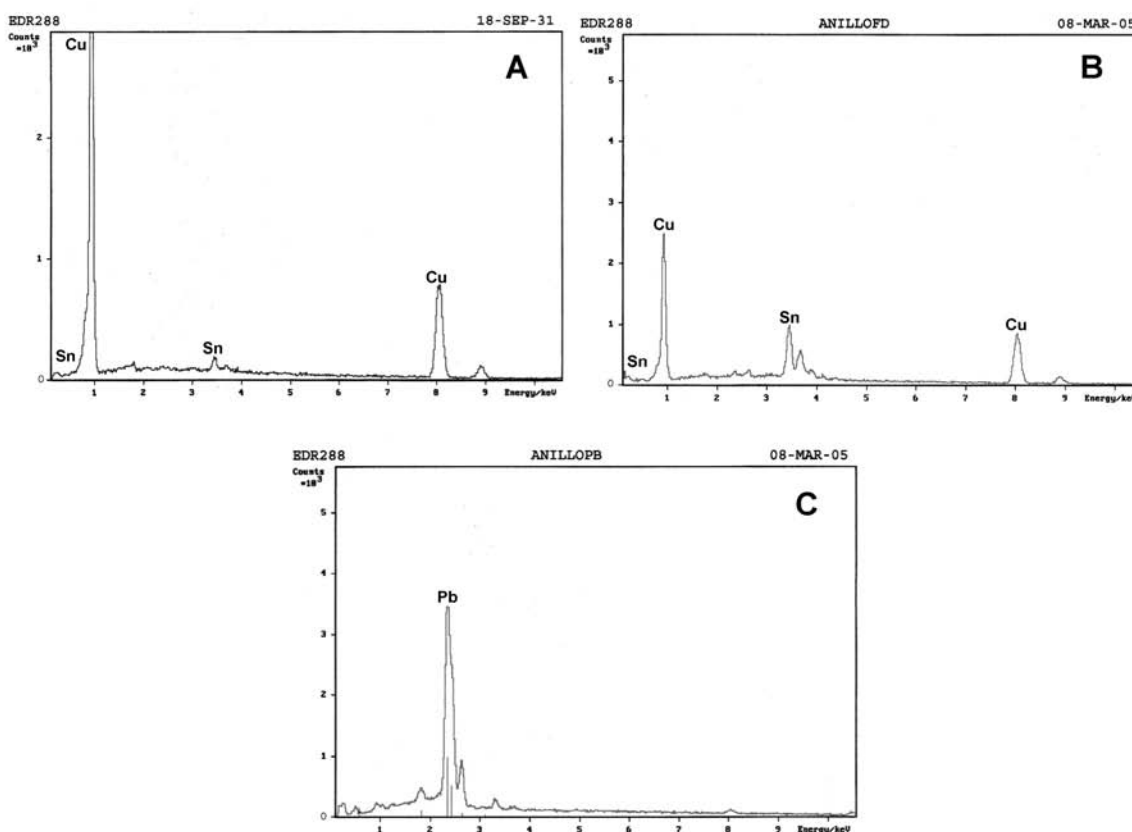
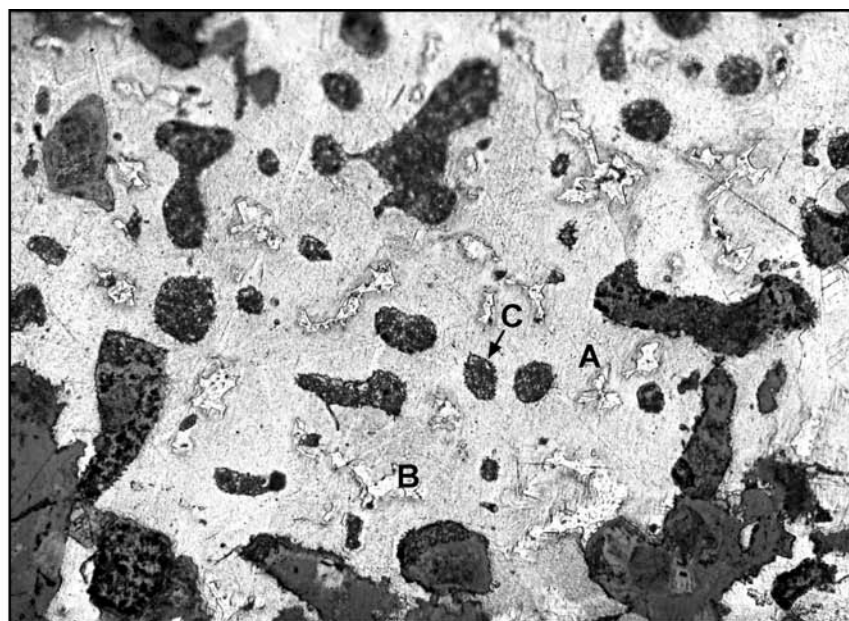


**Figura 9.** Diferentes productos ocluidos en la matriz metálica del anillo (1 a 4) y productos de corrosión superficiales, con sus correspondientes espectros EDX. Sin ataque metalográfico. x 300.

*Figure 9.* Different occluded products in the ring metallic matrix (1 to 4) and superficial corrosion products, with their corresponding EDX spectra. Without metallographic etching. X 300.

% As; y la del yacimiento Las Alhambras, en Manzanera, Teruel, muestra un contenido de 99,62 % Cu y 0,272 % As, a los que se suman algunos otros elementos tales como hierro y antimonio que aparecen de forma residual<sup>[7]</sup>. Esto parece indicar que los minerales de origen y los procesos de obtención del metal fueron similares para todas ellas.

A la azuela (anterior a producción en hierro en el período ibérico) es difícil encontrarle paralelos, Así, no conocemos en el Bajo Aragón objetos similares datables en el Bronce Medio (período en el que aparece esta aleación en la provincia de Teruel) o en el Final, tanto en lo que se refiere tipológicamente a piezas como a moldes de fundición.



**Figura 10.** Microestructura del material del anillo y espectros EDX de sus distintas fases. A) Solución sólida alfa rica en cobre. B) Fase delta rica en estaño. C) Precipitados de plomo. Ataque metalográfico: cloruro férrico en alcohol. x 300.

Figure 10. Microstructure of the ring material and EDX spectra of their different phases. A) Copper enriched solid solution alpha. B) Tin enriched delta phase. C) Lead precipitates. Metallographic etching: ferric chloride in alcohol. x 300.

Por otra parte, en el mundo ibérico, este tipo de herramientas<sup>[8]</sup>, al igual que las armas, se fabricaban ya de acero, dejando las aleaciones de material base cobre para pequeños objetos tales como fibulas,

pequeña estatuaria y, ya en los momentos finales del ibérico de este territorio, para conjuntos escultóricos de considerable tamaño como los encontrados en el templo *in antis* de la acrópolis de Azaila<sup>[9]</sup>. Por

tanto, deducimos que esta pieza no tiene vinculación con el cercano poblado ibérico del Castillejo de la Romana, cuya cronología se sitúa entre el siglo III a.C. y la tercera década del siglo I a.C.<sup>[10]</sup>.

Esta azuela parece hallar paralelos, más bien, en alguno de los moldes del poblado de la Primera Edad del Hierro de Siriguarach (Alcañiz)<sup>[11]</sup>. Dicho yacimiento, según Ruiz Zapatero que publicó sus materiales, se fecha en el siglo VII a.C., en un momento en el que el sustrato indígena del Bronce Final recibe influencias de los grupos de Campos de Urnas del Hierro que se desarrollan más al Norte<sup>[12]</sup>.

Los resultados del estudio metalográfico y del microanálisis permiten establecer que esta pieza corresponde a un producto moldeado, y que en su fabricación se utilizó un bronce bifásico alfa-delta (aleación bifásica Cu-Sn), con la fase delta, rica en estaño, segregada en límites de grano.

El material de la azuela que estudiamos es común en la Primera Edad del Hierro de estas comarcas. Así, también en el Bajo Aragón, en el poblado Las Terraceras I (Mas de las Matas) los análisis realizados en dos piezas de material base cobre indicaron que estaban constituidas por una matriz de cobre y estaño, con inclusiones de sulfuros de cobre en algunos casos asociadas a la existencia de plomo<sup>[13]</sup>.

Las figuras 7 y 8 ofrecen una visión más amplia y clara de la distribución de elementos (tanto en productos de corrosión como en matriz metálica) que la proporcionada por los espectros puntuales EDX. La observación de estas figuras pone de manifiesto:

- a) La mayor concentración de cloruros en la capa externa de productos de corrosión (Fig. 7, cloro  $K\alpha_1$ ) y en los productos de corrosión intergranular internos (Fig. 8, cloro  $K\alpha_1$ ), en concordancia con los resultados obtenidos por EDX (Fig. 5, espectros A y D, respectivamente).
- b) La coexistencia de oxígeno, cloro y plomo en los productos de corrosión intergranular interna (Fig. 8: oxígeno  $K\alpha_1$ , cloro  $K\alpha_1$  y plomo M-1) en buena correspondencia con el estudio por EDX (Fig. 5, espectro D).
- c) El empobrecimiento en cobre de la capa externa de productos de corrosión (Fig. 7, cobre  $K\alpha_1$ ), también reflejada en los espectros EDX A y B de la figura 5, en los que se observa una menor intensidad del pico de cobre en el espectro A.
- d) El enriquecimiento en estaño de la capa externa de productos de corrosión (Fig. 7, estaño  $L\alpha_1$ ) y
- e) La presencia de partículas de plomo dispersas en la capa interior, en los productos de corro-

sión intergranular internos y en la matriz metálica.

Lo anteriormente expuesto concuerda en buena parte con el Tipo I de corrosión definido por L. Robbiola *et al.*<sup>[14]</sup>: doble capa de productos de corrosión y observaciones a), c) y d), mientras que el profundo ataque intergranular, junto con la observación b), se corresponden mejor con el Tipo II de corrosión, asociado a la formación de capas poco protectoras. La observación e), puede verse expuesta en una publicación de M. Wadsak *et al.*<sup>[15]</sup>. Todo ello pone de manifiesto la dificultad de tipificar la morfología del ataque que pueden presentar estos materiales tras milenios de enterramiento en medios de muy variada naturaleza. La experiencia de los presentes autores en estudios similares con bronce, siempre ha detectado un profundo ataque intergranular, atribuible a la tendencia del estaño a segregarse en bordes de grano y a que el estaño y los compuestos Cu-Sn son catódicos respecto al cobre<sup>[16 y 17]</sup>. Las diferencias de composición en los productos de corrosión intergranulares pueden atribuirse a un proceso de ataque autocatalítico, en el que el cloruro de cobre formado en el proceso de corrosión se transforma en óxido de cobre, librándose cloro en la reacción que prosigue el ataque por corrosión selectiva en las zonas más internas del producto.

Las inclusiones de sulfuro de cobre indican que el mineral para la obtención de este metal era de tipo sulfurado (calcosina,  $SCu_2$ ; calcopirita,  $S_2CuFe$ ) y que en la tostación del mineral triturado previa a la fusión no se conseguía eliminar totalmente el azufre, quedando partículas de mineral ocluidas.

El anillo o anilla estudiado parece ser, sin duda, de origen romano, si se tienen en cuenta los hallazgos de materiales arqueológicos que se producen en los huertos donde apareció.

En tiempos recientes se encontró una figurita de terracota de una dama oferente, con varias túnicas, similar a otra hallada en las inmediaciones del yacimiento ibero-romano de Santa Flora (Mas de las Matas), a la que se le adjudicó una cronología del Ibérico Final, ya en plena pacificación romana del territorio.

Asimismo, se han encontrado otros materiales de base cobre entre los que destaca una moneda que, aunque ilegible la epigrafía, por su tipología corresponde a Publius Licinius Egnatius Gallienus (218-268 d.C.).

También, parecen corresponder al período romano algunos restos edilicios que se localizan en dicho lugar.

Según algunas noticias verbales, estos huertos se construyeron con material térreo aportado desde alguna zona cercana a principios del siglo XVIII. En nuestra opinión, es más probable que en dicho

lugar se produjera un establecimiento romano de tipo *villae* como consecuencia del abandono de la cercana ciudad ibero-romana de El Palao, traslación que se produjo en época julio-claudia e inicios del período flavio<sup>[18]</sup>. Ello debe explicar, también, la aparición de materiales romanos en algunos puntos cercanos al lugar que tratamos tales como Torre Quemada o Mas de Castillo y, en mayor medida, en diversos puntos de la vega de Alcañiz.

El material utilizado en la fabricación del anillo es un bronce bifásico alfa-delta con adición de plomo y, como en el caso de la azuela, ha experimentado un proceso de corrosión selectiva de la fase delta rica en estaño y del plomo.

#### 4. CONCLUSIONES

Con respecto a la punta de flecha de tipo Palmela, de acuerdo con los resultados de la caracterización metalúrgica, puede concluirse que la parte de la pieza por nosotros estudiada, tras el moldeo, fue sometida a un conformado termomecánico (forja); el material utilizado en la fabricación es un cobre arsenical, con una composición química aproximada de 92,1 % Cu y 0,89 % As.

El extraordinario estado de conservación que presenta se explica por haberse depositado bajo una amplia piedra (seguramente como parte de un ajuar funerario) que propició un medio de escasas propiedades degradantes. No obstante, generalmente, incluso en contacto directo con el terreno, el cobre se comporta mejor que sus aleaciones.

La azuela presenta una morfología de ataque que combina características de los Tipos I y II de corrosión descritos por Robbiola, poniendo de manifiesto la dificultad de tipificar en un reducido número de ejemplos la diversidad de procesos que han podido sufrir estos materiales enterrados durante siglos e incluso milenios.

La rotura que presenta la azuela se atribuye a un defecto de fundición, en el que la oclusión de los gases en el centro originó un gran poro alargado con respecto al eje que supuso una gran pérdida de sección metálica; este defecto tuvo su origen en la falta o inadecuación de los canales de salida de gases del molde.

El anillo o anilla, desde el punto de vista metalúrgico, se obtuvo en un proceso de moldeo, utilizándose en su fabricación una aleación ternaria Cu-Sn-Pb (bronce bifásico alfa-delta con adición de plomo).

La morfología de los productos de corrosión y los resultados del microanálisis son indicativos de que la corrosión en esta pieza es también de tipo selectivo, intergranular, asociado a la fase delta rica en estaño y a partículas de plomo. En el proceso de

corrosión participa la presencia de cloro existente en el medio.

#### Agradecimiento

Los autores agradecen a D. Manuel Cerezuela Domene las facilidades dadas para el estudio de las piezas.

#### REFERENCIAS

- [1] M. LÓPEZ, C. CAMURRI, V. VERGARA Y J.A. JIMÉNEZ, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 308-312.
- [2] M. LÓPEZ, C. CAMURRI, C. CORREDOR Y J.A. JIMÉNEZ, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 313-318.
- [3] C. NARANJO, *Noticiario Arqueológico Hispánico* 19 (1984) 61-62.
- [4] J.A. BENAVENTE Y T. A. RUPÉREZ, *Arqueología Aragonesa* 12 (1992) 56-81.
- [5] M.J. RODRÍGUEZ DE LA ESPERANZA, *Trabajos de Prehistoria* 53 (1996) 77-93.
- [6] M.J. RODRÍGUEZ DE LA ESPERANZA, *Primer Simposio sobre la Minería y la Metalurgia Antigua en el Sudoeste Europeo*, Andorra, 2000, pp. 137-145.
- [7] S. ROVIRA, I. MONTERO Y S. CONSUEGRA, *Las Primeras Etapas Metalúrgicas en la Península Ibérica. I.- Análisis de materiales*, Ed. Instituto Universitario y Fundación Ortega y Gasset. Madrid, 1997, pp. 227, 372, 404.
- [8] M<sup>a</sup>.C. ROVIRA, *XXII Colloqui Internacional per a l'Estudi de l'Etat del Ferro*. Gerona, 1999, pp. 269-280.
- [9] M. BELTRÁN, *Arqueología e Historia de las Ciudades Antiguas del Cabezo de Alcalá de Azaila (Teruel)*, Ed. Pórtico. Zaragoza, 1976, pp. 155-156.
- [10] M. BELTRÁN, *Excavaciones Arqueológicas en España* 103 (1979) 117-126.
- [11] A.M. RAURET, *La Metalurgia del Bronce en la Península Ibérica durante la Edad del Hierro*, Ed. Instituto de Arqueología y Prehistoria. Barcelona, 1976, pp. 11 y lám. XIV.
- [12] G. RUIZ ZAPATERO, *Teruel* 67 (1982) 23-54.
- [13] A. MARTÍN COSTEA Y G. RUIZ ZAPATERO, *Rev. Metal. Madrid* 17 (1981) 187-196.
- [14] L. ROBBIOLA, J.M. BLENGINO Y C. FIAUD, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 2.083-2.111.
- [15] M. WADSAK, I. CONSTANTINIDES, G. VITTIGLIO, A. ADRIAENS, K. JANSSENS, M. SCHREINER, F.C. ADAMS, P. BRUNELLA Y M. WUTTMANN, *Mikrochim. Acta* 133 (2000) 159-164.
- [16] L.L. SHEIR, *Corrosion. Vol. I*, Ed. Butterworth Heinemann, Londres, 1995, pp. 4-49.
- [17] H.H. UHLIG, *Corrosión y control de corrosión*, Ed. Urmo. Bilbao, 1970, pp. 307
- [18] F. MARCO, *Al-Qannis* 10 (2003) 220-221.