



# x Congreso Ibérico de arqueometría



## X Congreso Ibérico de Arqueometría

### Comité Científico

Marian del Egido Rodríguez. Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid, España  
Josefina Pérez Arantegui. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España  
Yolanda Carrión Marco. Universidad de Valencia, Valencia, España  
Blanca María Gómez Tubio. Universidad de Sevilla, Sevilla, España  
María Isabel Garrido Prudencio. Instituto Tecnológico e Nuclear, Lisboa, Portugal  
Mario Vendrell Saz. Universidad de Barcelona, Barcelona, España  
Kepa Castro Ortiz de Pinedo, Universidad del País Vasco, Leioa, España  
Eduarda Vieira. Centro de Investigação em Ciência e Tecnologias das Artes, Porto, Portugal  
Salvador Rovira Llorens, Arqueólogo

### Comité Organizador

#### Coordinación

Carmen Pérez García, Subdirectora de Conservación, Restauración e Investigación IVC+R CulturArts Generalitat  
Clodoaldo Roldán. Instituto de Ciencia de Materiales, Universitat de València  
David Juanes Barber, IVC+R CulturArts Generalitat  
Rafael Martínez Valle, IVC+R CulturArts Generalitat  
Sonia Murcia Mascarós, Fundación Universidad de Valencia  
M<sup>a</sup> Isabel Marques Dias, Instituto Tecnológico e Nuclear, Lisboa

#### Secretaría Técnica

Jose Ignacio Catalán. IVC+R CulturArts Generalitat  
Juan Carlos Martínez. IVC+R CulturArts Generalitat  
Elena Gandía Gijarro. IVC+R CulturArts Generalitat  
Manel Alagarda Carratalá. Comunicación y museografía didáctica aplicada a la conservación del patrimonio cultural

Depósito Legal: V 328-2014

© de la presente edición:

Subdirección de Conservación, Restauración e Investigación IVC+R de CulturArts Generalitat

© de los textos:

A sus autores.

© de las fotografías y gráficos:

A sus autores

Coordinación de la publicación:

David Juanes Barber  
Clodoaldo Roldán García

Edición:

Subdirección de Conservación, Restauración e Investigación IVC+R de CulturArts Generalitat

Diseño:

Manel Alagarda Carratalá

Maquetación:

Manel Alagarda Carratalá  
Sarah Estefanía De Sousa Perregil

Esta obra está sujeta a una licencia Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 2.5 de Creative Commons. Se permite la reproducción, distribución y comunicación pública siempre y cuando se cite el titular de los derechos (Subdirección de Conservación, Restauración e Investigación IVC+R de CulturArts Generalitat) y no se haga un uso comercial. Si se transforma esta obra para generar una nueva obra derivada, deberá distribuirse con una licencia igual a la que regula la obra original. La licencia completa se puede consultar en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/es/legalcode.es>



Todos los derechos de propiedad intelectual de imágenes ajenas al trabajo integradas en esta presentación que proceden de museos y centros culturales, corresponden a las respectivas instituciones. El uso de estas se realiza al amparo del art. 32 del REAL DECRETO LEGISLATIVO 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, según el cual es lícita la inclusión de fragmentos de obras ajenas siempre que se realice a título de cita o para su análisis, comentario o juicio crítico. Tal utilización podrá realizarse con fines docentes, como es este caso.

# Objetos metálicos de base cobre del yacimiento de Cueva Pintada (Gáldar, Gran Canaria)

P. Carolina Gutiérrez-Neira <sup>(a)</sup>, Marc Gener <sup>(a)</sup>, María del Cristo González Marrero <sup>(b)</sup>, Ignacio Montero Ruiz <sup>(a)</sup>, Jorge Onrubia Pintado<sup>(c)</sup>, José Ignacio Sáenz Sagasti <sup>(d)</sup>

<sup>(a)</sup> Instituto de Historia, CSIC, Madrid, España. carolina.gutierrez@cchs.csic.es; marc.gener@cchs.csic.es; ignacio.montero@cchs.csic.es

<sup>(b)</sup> Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Las Palmas, España. mmarrero@dch.ulpgc.es

<sup>(c)</sup> Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, España. jorge.onrubia@uclm.es

<sup>(d)</sup> Museo y Parque Arqueológico Cueva Pintada, Gáldar, España. jjsaenz@grancanaria.com

PALABRAS CLAVE: arqueometalurgia, p-XRF, latón, aleaciones, edad moderna.

## RESUMEN:

Las excavaciones en el yacimiento indígena de Cueva Pintada (Gáldar, Gran Canaria) han proporcionado diversos materiales coloniales fechados en los siglos XV al XVI entre los que se encuentra un pequeño grupo de objetos no férricos. Estas piezas de carácter funcional (una bala, alfileres, dedales, fragmentos laminares, asas o hebillas) han sido analizadas con un espectrómetro portátil de fluorescencia de rayos X (p-XRF) para determinar su composición elemental. Hasta la fecha existen pocos estudios comparativos sobre metales de fines de la Edad Media e inicios de la Edad Moderna por lo que este trabajo aporta información novedosa sobre el uso de metales y aleaciones en este periodo. Se detecta un predominio del latón (aleación Cu-Zn), la utilización de cobre sin alear, y no se ha identificado ninguna aleación de bronce. También se comentan los problemas en el análisis de estas piezas debido a los tratamientos masivos con óxido de plata durante su restauración.

## 1. Introducción:

El conjunto arqueológico de la Cueva Pintada se sitúa en el interior del casco urbano de la ciudad de Gáldar, en el noroeste de la isla de Gran Canaria. En su configuración actual, este recinto se presenta como una antigua manzana agrícola, de contorno triangular y rodeado de distintas edificaciones perimetrales, donde aún son visibles los restos de los bancales de cultivo en explotación hasta los años ochenta de la pasada centuria. Sacado a la luz en la segunda mitad del siglo XIX, cuando se “descubre” el complejo troglodita en el que se integra la cámara decorada con pinturas murales que le da nombre, su conocimiento está directamente vinculado, en realidad, a los trabajos de acondicionamiento desarrollados de 1970 a 1972 y, sobre todo, a los acometidos entre 1986 y 2006 en el marco del proyecto de recuperación y musealización de esta zona arqueológica (Onrubia Pintado et al., 2007: 183-190).

Amén de otros vestigios de distintas cronologías, las entidades más significativas del hoy Museo y Parque Arqueológico Cueva Pintada se corresponden sin duda con los restos de un arracimado caserío prehispánico compuesto por varias decenas de habitaciones semi-subterráneas articuladas en torno al citado conjunto rupestre. Las labores de excavación han podido determinar la existencia de al menos dos fases de ocupación de este poblado, cuyas viviendas están mayoritariamente levantadas con muros aparejados con mampuestos de basalto y cantos de toba. Los restos vinculados a la etapa más temprana, con una antigüedad que podría remontar al siglo VII, se vieron notablemente afectados, y desfigurados, por la intensa reorganización a que se vio sometido este espacio, seguramente entre los siglos XIII y XIV. En este momento se inicia una segunda fase de ocupación que concluye a finales del siglo XV o principios del XVI y que se corresponde, con absoluta seguridad, con uno de los “barrios” del

importante lugar indígena de AGáldar del que dan cuenta numerosas fuentes escritas contemporáneas de la conquista y colonización castellanas de la isla.

Entre los materiales arqueológicos pertenecientes a esta postrera etapa funcional menudean, junto a las series propiamente prehispánicas, los elementos de procedencia europea. En este lote de objetos importados, las piezas metálicas ocupan un lugar destacado (Onrubia Pintado et al., 1998: 643-663). El análisis de algunas de ellas mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF), constituye el objeto de este estudio.

La XRF ha sido utilizada en el presente trabajo aprovechando su carácter no destructivo, su rapidez de análisis y su portabilidad. Es importante tener en cuenta que la técnica proporciona la composición elemental de la superficie de las muestras, por lo tanto los resultados se pueden ver influenciados de las posibles capas de corrosión (patinas) formadas en la superficie de los objetos como resultado de los procesos de alteración de los materiales de acuerdo al ambiente al que hayan quedado expuestos con el paso del tiempo (enterramiento, acción de agua, etc.).

El análisis sistemático tanto de muestras que exhiben claramente capas de corrosión como de aquellas cuya superficie metálica ha sido expuesta por medio de la limpieza mecánica ha permitido establecer un comportamiento general: en aleaciones de base cobre se observan valores sobrevalorados de Fe, Sn, Pb, As y Sb, e infravalorados de Zn y Cu, mientras que los elementos Ag y Ni parecen no estar afectados (Montero, 2000). Sin embargo, es importante subrayar que este comportamiento no se puede aplicar en todos los casos ya que éste dependerá del tipo de muestra, de la tecnología de producción de la época de fabricación del objeto, de las condiciones y el tiempo de enterramiento, entre otras.

## 2. Muestras:

De manera general, los materiales de arqueológicos coloniales de la Cueva Pintada constan de cerámicas, vidrios y metales (Onrubia Pintado et al., 1998: 643-663). Los metales incluyen mayoritariamente elementos metálicos de hierro, los cuales no se han estudiado con la técnica de XRF por no ser adecuada para su caracterización, un conjunto de monedas de base cobre y plata (González Marrero, Sáenz Sagasti, y Onrubia Pintado, 2013: 605-630), cuyo estudio arqueométrico se publicará de manera independiente en otro trabajo, y un grupo menor de objetos no férricos de carácter ornamental y doméstico, que constituyen el interés principal de esta investigación.

De la totalidad de objetos no férricos se han estudiado 28 muestras, de los cuales 26 son metales de base cobre, una bala de plomo y un fragmento laminar de zinc. En la Figura 1 se presentan las fotografías de algunos de estos objetos.

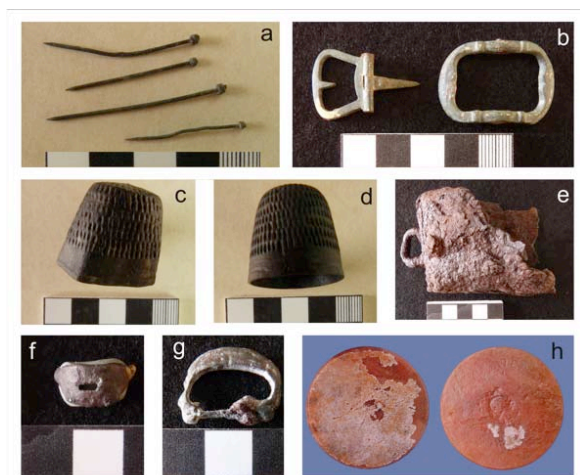


Figura 1: Fotografía de algunas de las muestras estudiadas. a) Alfileres -PA21089, PA21090, PA21091, PA21092-, b) Hebilla macho -PA21031- y Hebilla pasante -PA21032-, c) Dedal aplastado -PA21088-, d) Dedal entero -PA21087-, e) Cencerro -PA21034-, f) Hebilla en "D" -PA21046-, g) Hebilla en "D" -PA21078-, h) Disco plateado -PA21055-

### 3. Técnica de análisis:

La composición elemental se ha obtenido con un espectrómetro portátil de fluorescencia de rayos (p-XRF) que fue trasladado al Museo y Parque Arqueológico de Cueva Pintada (Gáldar, Gran Canaria). El equipo es un espectrómetro comercial marca Innov X Serie Alpha con tubo de rayos X con ánodo de plata que suele ser utilizado para el estudio de materiales de interés cultural (Perea et al, 2013: 2326–2334) y que pertenece al Museo Arqueológico Nacional. Una fotografía del equipo junto con el soporte utilizado para el posicionamiento de las muestras y para impedir posibles irradiaciones a los usuarios se ilustra en la FIGURA 2.



Figura 2: Fotografía del espectrómetro de fluorescencia de rayos X, dotado de un soporte para el posicionamiento de las muestras

El equipo dispone de un filtro de aluminio de 2 mm cuya finalidad es la eliminación de interferencias y mejorar la relación señal-ruido. La fuente de rayos X proporciona una potencia máxima de 8 W y trabaja con un voltaje de 35 kV y corriente de 2 mA. Los rayos X característicos emitidos por las muestras son recolectados con un detector de diodo de Si-PIN enfriado termoelectricamente mediante efecto Peltier (230 eV FWHM). El área de análisis es de 15 mm<sup>2</sup> y los tiempos de adquisición se fijaron en 40 segundos.

Los datos son automáticamente procesados mediante el programa *Data Analysis* en modo *Alloy analytical* que utiliza un algoritmo de parámetros fundamentales. Estos algoritmos han sido ajustados previamente con un conjunto de 20 estándares de diferentes aleaciones de base cobre, oro y plata para trabajar con aleaciones antiguas. El error estadístico asociado a la medida puede variar en función del elemento y del tipo de muestra pero en general se encuentra por debajo del 5 % en los elementos mayoritarios (> 1 %) y del 10 % en los minoritarios (0.1 % a 1%). Los límites de detección para los elementos leídos en el rango de 6-14 keV es de 0.02% y en el rango de 20-29 keV es de 0.15 %.

Aunque los objetos estudiados en el presente trabajo habían sido previamente limpiados y restaurados, debido al carácter superficial de la técnica empleada y a la influencia de las posibles capas de oxidación de las muestras en la correcta interpretación de los resultados, se realizó una limpieza mecánica del área a analizar antes de tomar las medidas.

#### 4. Resultados:

En la Tabla 1 se muestran las composiciones elementales correspondientes a los 44 espectros de rayos X tomados para las 28 muestras analizadas y en la Figura 3 se puede observar un espectro de rayos X característico, tomado para la Hebillita PA21031B.

Análisis	Objeto	Inventario	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Pb
<i>Hilos o Alambres</i>											
PA21030	Alfiler entero	72	0.54	0.18	79.6	18.8	-	-	-	-	0.85
PA21037	Punta de alfiler	26bis	0.69	-	80.4	18.3	-	-	-	-	0.47
PA21072	Pendiente	338	0.42	0.13	86.8	10.7	-	-	-	-	2.0
PA21089	Alfiler 4	vitrina	0.3	0.25	80.7	16.3	-	-	-	-	2.4
PA21090	Alfiler 3	vitrina	0.21	0.24	78.8	18.5	-	-	-	-	2.2
PA21091	Alfiler 2 (cabeza)	vitrina	0.29	-	76.3	20.0	-	-	-	-	3.42
PA21091B	Alfiler 2 (vástago)	vitrina	0.32	0.22	76.1	19.7	-	-	-	-	3.63
PA21091P	Alfiler 2 (cabeza)	vitrina	0.81	0.2	74.4	20.5	-	-	-	-	4.08
PA21091P2	Alfiler 2 (vástago)	vitrina	0.48	0.14	80.0	13.8	-	-	-	-	5.49
PA21092	Alfiler 1 (limado)	vitrina	0.27	0.24	76.7	20.8	-	-	-	-	1.94
PA21092B	Alfiler 1 (limado)	vitrina	0.42	0.32	77.5	19.3	-	-	-	-	2.51
PA21092P	Alfiler 1 (vástago)	vitrina	0.35	0.29	76.4	20.9	-	-	-	-	2.08
PA21092P2	Alfiler 1 (cabeza)	vitrina	1.19	0.19	81.4	13.1	-	-	-	-	4.05
PA21102	Fragmento de alfiler	21	-	0.11	83.0	14.4	-	-	-	-	2.5
PA21112	Vástago	40	0.08	0.2	83.4	13.9	-	-	-	-	2.44
PA21129	Vástago	145	0.52	-	82.3	16.1	-	-	-	-	1.02
PA21085	Tachuela	80	1.84	0.16	76.8	11.5	-	0.57	2.23	0.53	6.39
<i>Elementos laminares</i>											
PA21034B	Cencerro	78	33.95	-	53.4	4.84	-	-	-	0.38	7.42
PA21034P	Cencerro	78	95.28	-	2.88	0.5	-	-	-	-	0.43
PA21047	Aplicue	114	-	0.05	81.3	17.9	-	0.37	-	-	0.36
PA21055A	Disco plateado (cobriza)	17	0.04	-	94.4	4.81	-	0.16	-	-	0.64
PA21055B	Disco plateado (plateada)	18	-	-	54.9	2.37	-	41.6	-	-	1.03
PA21079	Aplicue circular laminar	246	0.11	0.22	83.6	15.3	-	0.23	-	-	0.53
PA21130	Fragmento de lámina	129	0.34	-	98.8	-	0.17	0.28	-	-	0.45
<i>Elementos pequeños de fundición</i>											
PA21128	Borde recipiente	101	0.88	0.1	62.5	14.0	-	-	0.22	0.69	21.6
PA21031B	Hebillita macho	72	0.54	0.07	74.0	8.05	-	-	2.39	1.92	13.0
PA21031P	Hebillita macho	72	0.40	-	74.1	7.76	-	-	2.44	1.92	13.3

PA21032	Hebilla pasante	72	2.19	0.35	65.2	7.88	-	-	4.33	2.27	17.7
PA21046	Hebilla en "D"	114	0.76	0.18	86.8	0.56	-	0.6	1.03	1.61	8.42
PA21078B	Hebilla en "D"	160	2.47	0.11	77.4	9.28	-	0.35	3.81	-	6.62
PA21078P	Hebilla en "D"	160	2.78	-	77.0	9.03	-	0.34	4.19	0.34	6.68
PA21035	Remate de enmangue	239	0.52	0.28	81.5	16.3	0.1	-	-	-	1.27
PA21087	Dedal entero	vitrina	-	-	83.1	15.1	-	-	0.46	-	1.36
PA21088B	Dedal aplastado	vitrina	0.41	0.36	82.5	15.3	-	-	-	-	1.37
PA21088P	Dedal aplastado	vitrina	0.46	0.22	84.8	13.0	-	-	-	-	1.5
PA21048A	asa o tirador	94	0.17	0.07	97.3	-	-	1.41	-	0.43	0.60
PA21048B	asa o tirador	94	0.11	-	97.7	-	0.09	1.07	-	0.45	0.54
PA21048C	asa o tirador	94	0.71	-	94.1	-	-	4.35	-	0.41	0.40
PA21048D	asa o tirador	94	0.59	-	93.4	-	-	4.81	-	0.59	0.59
PA21048P	asa o tirador	94	1.27	0.06	90.3	-	-	7.05	-	0.49	0.82
PA21048P2	asa o tirador	94	0.29	-	95.0	-	-	3.66	-	0.53	0.53
PA21131	Fragmento de asa	44	0.14	0.08	98.5	-	0.48	-	-	0.61	0.23
Otros materiales											
PA21036	Bala	78	1.7	-	0.34	-	-	-	0.28	-	97.7
PA21081P	Laminilla calada	113	0.4	-	-	96.0	-	1.71	-	-	1.88

Tabla 1: Composición elemental con la técnica FRX de los metales analizados en Cueva Pintada. Los análisis con la letra "P" al final han sido tomados en la patina. Los valores se expresan en % en peso

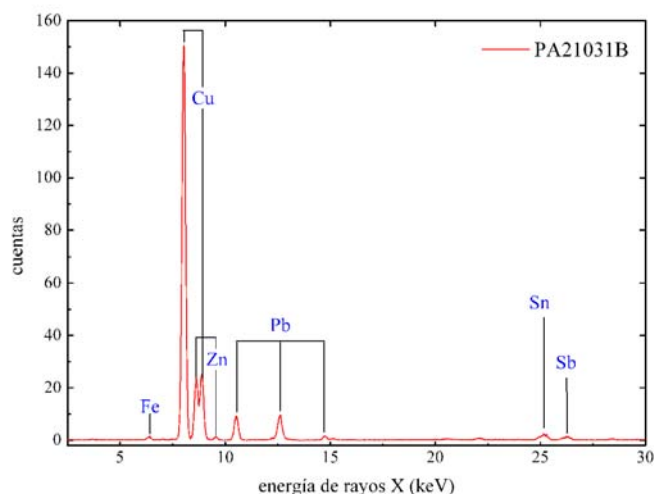


Figura 3: Espectro de rayos X de la hebilla PA21031B obtenido con el equipo Innov X Serie Alpha con tubo de rayos X con ánodo de plata a 35 kV y 2 mA por 40 segundos

El estudio comprende 26 objetos de base cobre, uno de plomo (PA21036) y otro de zinc (PA21081). Algunos de los materiales de base cobre se exhiben en la Figura 1 y la bala de plomo y la placa de zinc se muestran en la Figura 4 de la sección 4.2.

#### 4.1. Objetos de base cobre:

Los 26 materiales de base cobre analizados pueden agruparse dentro de las 4 categorías habituales que la investigación maneja en relación a su forma de producción: hilo o alambre, lámina, fundición de pequeños elementos y fundición de grandes piezas. En nuestro caso no contamos con elementos grandes de fundición como son piezas de estatuaria o campanas, distribuyéndose el resto de la siguiente manera: 11 hilos, 5 elementos laminares y 10 piezas de fundición.

##### 4.1.1. Hilos o alambres:

Los elementos fabricados con alambre son mayoritariamente alfileres (fotografía "a" en Tabla 1). Los que conservan la cabeza son del tipo redondeado formado por torsión del mismo alambre (*wire wound round head*) y con el vástago de sección circular, típicos de la Edad Media en Europa (Egan y Pritchard, 1991), aunque con pervivencias en siglos posteriores (Cox, 1996). Estos alfileres se empleaban para sujetar o fijar elementos de la vestimenta y velos en la cabeza.

La composición de este tipo de objetos ha variado con el tiempo. Según Caple (1995) los datados con anterioridad al año 1300 se fabrican con bronzes cuyos niveles de estaño no superan el 10 % y contienen niveles medios y bajos de zinc (1-10 %). A partir de esa fecha y hasta el año 1600 predomina el latón con cantidades medias y altas de zinc (en promedio >16 %), sin presencia significativa de estaño y valores de plomo entre 1 y 3 %. El valor medio de zinc parece aumentar en siglos posteriores con valores en torno al 24 %. De este modo las piezas de Cueva Pintada responden al modelo medieval con un valor promedio de 16.4 % de zinc (siendo el valor máximo de 22.5 % Zn), sin estaño y plomo en cantidades promedio de 2.3 % Pb (con 2 casos por debajo del 1% Pb). La mayoría presenta únicamente impurezas de Ni (media de 0.19 %).

El pendiente PA21072 presenta una composición similar en los rasgos descritos, pero se diferencia por un contenido bajo de Zn (~10 %). Esto sugiere que pueda tratarse de un metal refundido, pero en cuyo reciclaje no entraron otras aleaciones diferentes presentes en el yacimiento y que pudieran haberle contaminado con algo de estaño.

##### 4.1.2. Elementos laminares:

En general las producciones laminares llevan contenidos bajos de plomo (que no exceden del 3 %) debido a la necesidad de forjar el metal para adelgazarlo. Sin embargo durante el periodo medieval tardío dichos objetos se manufacturan tanto en latón, como en aleaciones de estaño y zinc. Así, los materiales del taller de París de fines del siglo XIV (Bourgarit y Thomas, 2012: 3052-3070) muestran variabilidad en el contenido de zinc lo cual le permite a los autores distinguir tres grupos, pero en todos ellos el estaño se encuentra presente en valores del 2 al 6 %. Por su parte, en Inglaterra los elementos laminares predominantemente incluyen composiciones cuyo elemento aleado mayoritario es el zinc y valores promedio de estaño de 1,7 %, pero que excepcionalmente alcanzan contenidos superiores al 5 % de Sn (Blades, 1995). En época post-medieval se identifica un pequeño número de cobres sin alear, pero sin embargo siguen predominando las aleaciones de cobre con estaño y zinc, en este caso con proporciones similares (5%).

Los elementos laminares de la Cueva Pintada difieren de los casos anteriores (Tabla 1). El aplique laminar PA21079 es un latón (15.3% Zn) sin estaño y apenas contiene un 0.53 % de Pb y el fragmento rectangular (PA21130) es un cobre sin alear.

El disco PA21055 destaca por ser una pieza plateada superficialmente por ambas caras. En ninguna de las dos tomas se han detectado cantidades de mercurio y la conservación del plateado es deficiente en gran parte de la superficie. En la cara donde se encuentra más perdido el plateado se puede leer la inscripción "plated", la cual sugiere una producción de origen inglés reciente. Según Anheuser (1996) son pocas las evidencias del uso de plata con amalgama de mercurio en época medieval y moderna, por lo que no fue la técnica preferida, al no ser tan efectiva como en el caso del dorado al fuego con amalgama de mercurio (Perea et al, 2008). De acuerdo a las distintas técnicas de plateado usadas hasta la actualidad que recopila La Niece (1993), en esta pieza se debió usar la conocida como *French Plating*, ya que



en las superficies que han perdido la capa de plata se observa que el metal de base fue rayado para facilitar la adhesión de ambos metales.

El análisis de la superficie plateada (PA21055B en Tabla 1) revela cantidades elevadas del metal de base y mantiene la misma proporción en la aleación Cu/Zn que la que ofrece el análisis de la zona no plateada. Este hecho sugiere que el espesor de la capa plateada debe ser muy fino ya que la señal del metal inferior conserva su relación Cu/Zn. El aumento en la cantidad de plomo detectada en la parte plateada con respecto a la cobrizo se justifica con el hecho de que la plata copelada suele contener ciertas cantidades de plomo, y con cierta frecuencia los niveles pueden ser superiores al 1%. Así, teniendo en cuenta los niveles de plomo en el metal de base, es posible asumir que la cantidad de plomo del material utilizado para el plateado debía ser del orden del 1.6%

La muestra PA21034 corresponde a los restos de un cencerro de perfil trapezoidal y sección rectangular redondeada. La parte superior, más estrecha, está cerrada en plano, y en su parte central se localiza una anilla de ojo rectangular. El material de fabricación del cencerro es hierro, el cual presenta un avanzado estado de corrosión, con laminación y pérdida de masa. A pesar de ello, puede percibirse que estaba originalmente recubierto de latón, del que se distinguen restos. La composición del recubrimiento es de 7.3 % Zn y 11.2 % Pb además de 0.53 % Sb (luego de normalizar al 100% por la eliminación del hierro). El estaño, como en gran parte de los metales de Cueva Pintada, no se encuentra presente. La proporción de plomo aleja esta lámina de la composición habitual de las láminas trabajadas por forja, en la que el plomo suele tener un contenido muy bajo, aunque en algunas ocasiones puede presentar porcentajes que no superan el 6 % (Bourgarit y Thomas, 2012: 3052-3070). En el taller de París estas proporciones de plomo y zinc aparecen en el grupo de latón rojizo plomado, pero con la diferencia de que en esos casos el estaño siempre está presente en proporciones superiores al 2% mientras que en Cueva Pintada no se detecta.

Los cencerros se fabrican con hierro, que se forja hasta crear una chapa y que después se moldea en la forma deseada, uniendo sus juntas mediante remaches. A continuación, se recubre de latón u otra aleación de base cobre con un punto de fusión relativamente bajo. Para ello, el cencerro de hierro se calienta en un horno con el latón en contacto con su superficie exterior, frecuentemente con todo el conjunto recubierto de barro para ayudar a mantener el calor. Al subir la temperatura, el latón se funde, y por tensión superficial recubre el cencerro y sella las juntas remachadas. El resultado es una pieza metálica que posee las características de sonoridad necesarias para su función y a la vez se encuentra más protegida frente a la corrosión ambiental alargando la vida útil del objeto. Esta técnica explicaría el sentido de una aleación plomada, al rebajar el punto de fusión del metal. En la Península Ibérica se conocen paralelos de piezas de hierro recubiertas de láminas de base cobre al menos desde el final de la Edad del Hierro (Alonso, Cerdán y Idoia Filloy, 1999).

#### 4.1.3. Pequeñas piezas de fundición:

El rasgo que caracteriza las piezas de fundición es la presencia de plomo, aunque para elementos de dimensiones pequeñas la proporción de este elemento no es necesariamente elevada. Bourgarit y Thomas (2012) en su estudio del taller medieval de París indican que la presencia de plomo suele estar entre el 1 y 6 %, pero también se conocen algunos objetos de latón puro sin apenas contenidos de plomo.

Teniendo en cuenta que algunos tipos de objetos pueden fabricarse tanto a partir de un trabajo de deformación plástica en lámina como por fundición, es la observación de cada pieza, y no su tipología, la que permite obtener mayor información con respecto al proceso de manufactura en particular.

Los materiales que se han clasificado como de fundición se pueden subdividir en tres grupos de acuerdo a la cantidad de plomo: objetos con altos contenidos (> 10 % Pb), piezas con niveles medios (5 al 10 %) y materiales con cantidades inferiores al 3%.

Entre las aleaciones muy plomadas (> 10 % Pb) se encuentran dos hebillas de cinturón (PA21031 y PA21032) y el fragmento de borde de un recipiente metálico (PA21128). Este último es un latón

plomado (14 % Zn y 21 % Pb), en el que el estaño está por debajo del 0.5 %. Una aleación con niveles tan bajos de estaño no es corriente en la bibliografía manejada, pero en dos pies de vasijas de época medieval tardía en Inglaterra (Blades, 1995) fueron halladas cantidades similares (Tabla 2).

Los recipientes metálicos domésticos de época medieval, como el PA21128, presentan como característica típica un alto contenido en antimonio (Dunghthwoth y Nicholas, 2004: 24-34). La manufactura de estos recipientes se populariza a partir del siglo XIV con una aleación distintiva de bajos contenidos de estaño, sin zinc e incluye altos contenidos de plomo y especialmente proporciones muy altas de antimonio (media de 4.9 % Sb alcanzando hasta el 10 % Sb en algunos casos). En consecuencia el ejemplar de Cueva Pintada y los dos ingleses de la Tabla 2 se alejan de la norma al incluir proporciones significativas de Zn, especialmente el ejemplar canario. Esta singularidad quizás se pueda explicar por la utilización de metales reciclados. De este modo si se juntan fragmentos de recipientes metálicos junto con otras producciones de latón podría dar lugar a una aleación como la detectada. La menor proporción de antimonio (0.69 %) se puede justificar por la alta volatilidad de este elemento, lo cual hace que se pierda cierta cantidad en cada fundición o bien por el uso de materiales reciclados con contenidos bajos o nulos de este elemento.

Las dos hebillas muy plomadas PA21031 y PA21032 presentan una alta proporción de antimonio, con cantidades de estaño en las proporciones esperadas (2 - 4 % Sn), y con niveles atípicos de Zn (7-8 % Zn).

Los niveles de antimonio se relacionan con el tipo de mineral procesado: los cobres grises o Fahlerz Ore. La presencia de arsénico y antimonio es conjunta en el mineral, aunque su relación es variable, predominando en unos casos el arsénico y en otros el antimonio (tenantita y tetraedrita respectivamente). De hecho en la mayoría de metales que presentan porcentajes altos de antimonio, el arsénico está también presente en cantidades significativas, tanto en las producciones de la Prehistoria, como en las medievales o postmedievales, con valores medios superiores al 1% según destacan Dunghthwoth y Nicholas (2004: 24-34). Sin embargo en los metales de Cueva Pintada que contienen altas cantidades de Sb, no se detectó arsénico (límite de detección en torno al 0.05 % As). Esto podría ser otro indicio del reciclado de materiales dado que el arsénico es tan volátil como el antimonio. No obstante, la desaparición total sólo podría justificarse por un proceso intenso de reciclado, sin entrada de metal nuevo en el sistema y afectaría también a los contenidos del antimonio.

Los escasos metales ricos en antimonio (valores entre el 1.5 y 2 %) del taller de Paris, con contenidos similares a los metales de Cueva Pintada presentan todos proporciones en torno al 0.4 % de As y en los metales de Inglaterra cuando el contenido de antimonio se sitúa entre el 1-2.5 %, el arsénico está siempre presente como mínimo en 0.12 %. En muchas de las monedas de la Cueva Pintada con contenidos mayores a 0.5 % Sb, se detecta también arsénico. La explicación más sencilla sería pensar en una procedencia de mineral diferente a la que se propone para los metales del Norte de Europa (Harz en Alemania, Hungría y El Tirol), donde hay un uso selectivo de este tipo de aleación y metal para la manufactura de recipientes de cocina. En la Península Ibérica en la mayoría de los casos en los que se detectan altos contenidos de antimonio (principalmente en la Segunda Edad del Hierro e inicios de la romanización) el arsénico está ausente de la composición, y en los objetos medievales del Castillo de Alarcos (analizados en el Proyecto de Arqueometalurgia de la Península Ibérica) cuando el antimonio supera el 1%, el arsénico no se detecta.

Este tema de la procedencia del metal es un aspecto que deberá desarrollarse en futuras investigaciones en combinación con la documentación histórica sobre la explotación e importación del cobre en los reinos hispanos durante la Edad Media e Inicios de la Edad Moderna.

El segundo grupo de piezas con contenidos medios de plomo (5-10 % Pb) es también heterogéneo ya que una de las piezas no lleva zinc, siendo el único objeto de cobre de todo el conjunto (PA21046). La otra hebilla es una aleación mixta que contiene Zn-Pb-Sn (en ese orden

de proporción), con una presencia significativa de estaño y pequeñas cantidades de plata y antimonio. No se observa arsénico en las medidas.

Por último hay un grupo de piezas que se han manufacturado por fundición del metal en molde en los que el contenido de plomo es inferior al 3 %. Se trata de dos dedales y 3 elementos relacionados con asas o elementos de empuñadura.

Los dedales anteriores al año 1600 suelen presentar indentaciones irregulares como los que observamos en Cueva Pintada. En este caso son de tendencia rectangular y presentan un pliegue en la base, ambos rasgos típicos de las producciones del siglo XVI según Hill (1995: 84-92). Uno de los dedales es de sección circular, mientras que el otro presenta una sección más cuadrangular en la base. Ambos son de latón con 15-16 % Zn, y 1.4 % Pb, pero presentan diferencias. Así el PA21087 contiene casi un 0.5 % de Sn, mientras que en el PA21088 el estaño no se detecta pero sí hay cantidades de níquel (0.36 %) y hierro (0.41 %).

En cuanto a las asas, dos de ellas son de cobre sin alear, pero con presencia de antimonio y arsénico. Esta presencia de arsénico refuerza la argumentación anterior sobre la procedencia diferenciada del metal con altos contenidos de antimonio.

La tercera pieza es un remate de un empuñadura con su anilla rota, es un típico latón (16.3 % Zn) sin presencia de estaño como es característico del yacimiento.

#### 4.2. Objetos de base plomo:

##### 4.2.1. Bala de plomo - PA21036:

Se trata de una bala metálica maciza de diámetro entre 13,1 y 13,8 mm hecha de plomo (Figura 4). El calibre es consistente con el tipo de armas de fuego relativamente ligeras que empiezan a usarse en los campos de batalla europeos a partir de finales del s. XV. Probablemente es una bala de un arma de fuego larga, que para esa época podría corresponder a un arcabuz con llave de mecha. Esta era el arma larga regular portada por parte de las tropas de infantería de la época encargadas del combate a distancia. Al estar poco deformada, puede tratarse tanto de una bala que no fue disparada y que se cayó de la bolsa que la contenía o incluso del interior del cañón del arma, lo que a veces ocurría cuando el proyectil no ajustaba bien, o de una bala que voló sin encontrar un blanco y acabó impactando con poca fuerza en el suelo cuando se agotó su impulso. Esto último no era nada raro, dada la poca precisión generalizada de las armas de fuego en la época.



Figura 4: Fotografía del fragmento de lamina calada de zinc PA21081 (a) y de la bala de plomo PA21036 (b)

#### 4.3. Objetos de base zinc:

##### 4.3.1. Lamina calada (fragmento) PA21081:

Se trata de un pequeño fragmento de lámina con perforaciones circulares regulares, que presenta un estado de corrosión avanzado (Figura 4). Su composición es de un 96 % Zn, y unas

pequeñas proporciones 1,9 % Pb y 0,4 % Fe. En el análisis se detectó 1,7 % Ag pero como no se pudo limpiar debido a su mal estado, dicho valor podría estar relacionado con tratamientos de restauración con nitratos de plata.

Esta composición del zinc metálico es típica de las producciones de China e India, y en cualquier caso correspondería a un metal anterior al proceso de refinado del zinc que se incorpora en la producción europea a partir de 1850 (Almond, 1990). A partir del siglo XVI está documentada la importación de lingotes zinc metálico, inicialmente de India, pero principalmente de China (Craddock, en prensa) y aunque no existe mucha documentación de piezas fabricadas en zinc porque pueden confundirse con plomo o estaño, el fragmento de la Cueva Pintada sugiere algún tipo de recipiente doméstico con rejilla para conservar o soportar alimentos.

#### 4.2 Influencia de los procesos de restauración:

Los resultados de la Tabla 1 permiten comprobar que los metales fueron previamente limpiados ya que no se observa una diferencia significativa entre la composición de la superficie y el metal limpio. Uno de los objetos, el tirador PA21048, mostró cantidades elevadas de plata para un metal de base cobre.

Como se puede observar en la Tabla 1, en las seis medidas se detectó la plata. En la limpieza superficial del tirador no se llegó a encontrar metal sano y la cantidad de plata permaneció en torno al 1 %. Sin embargo el análisis realizado sin limpieza previa en la sección de rotura (PA21048C) hace pensar que los contenidos de plata pueden proceder de un proceso de restauración y no de un plateado superficial de la pieza. El estado avanzado de corrosión pudo ser la causa de la intensidad del tratamiento aplicado con óxido de plata para inhibir la formación de cloruros. Este tratamiento con plata parece generalizado a la mayoría de los metales, como el aplique circular PA21079 y al fragmento de lámina PA21130, además de a las monedas (cuyos valores se presentarán en una publicación futura) y a la pieza de zinc.

El uso de óxido de plata tiene consecuencias sobre la interpretación de los resultados y tiene especial incidencia en el estudio de las monedas del yacimiento en las que el contenido de plata es fundamental para su clasificación cronológica. Este tratamiento con plata no estaba reflejado en las fichas de restauración.

### 5. Conclusiones:

El análisis elemental de los objetos de base cobre de Cueva Pintada revelan una serie de rasgos típicos de las producciones medievales europeas, especialmente en el caso de los alfileres, pero también señala ciertos aspectos singulares en la composición que apuntan a cuestiones de abastecimientos de materia prima diferenciados con el Norte de Europa, que es donde existen datos comparativos de referencia. En general el conjunto de objetos fueron fabricados con cobre o con aleaciones Cu-Zn. No se encontró evidencia de ninguna pieza hecha de bronce.

Un aspecto a valorar en relación al estaño, es que aunque seguramente las monedas no entraban en el ciclo de reciclado de metal, el cobre empleado en las acuñaciones de este periodo también carece estaño.

También se han detectado elementos más modernos tales como el disco plateado, la bala o la laminita de zinc metálico que no se corresponden con la fase propiamente indígena del yacimiento, pero cuya presencia se explica con facilidad por la génesis de los depósitos geoarqueológicos y la dinámica de arruinamiento y fosilización del caserío. El alcance y la secuencia de estos procesos postdeposicionales aparece claramente reflejada, de hecho, en otro conjunto de objetos metálicos: las monedas.

#### AGRADECIMIENTOS:

Trabajo realizado con el soporte financiero otorgado por la Agencia Canaria de Investigación, Innovación y Sociedad de la Información con el proyecto ProrolD20100180. Arqueología de la Aculturación y de la Colonización. Gentes, objeto, animales y plantas europeos en Gran Canaria (ss XIV-XVI). Una de las autoras, P. C. Gutiérrez-Neira, agradece al CSIC y al Fondo Social Europeo por la financiación de su contrato JAE-Doc.

De igual forma, agradecemos al Museo Arqueológico Nacional por las facilidades dadas para realizar el estudio analítico en el Museo y Parque Arqueológico de Cueva Pintada (Gáldar, Gran Canaria).

#### REFERENCIAS:

ALMOND, J.K. Zinc – production technology 1801-1950: A review. En CRADDOCK, P.T. (ed.), *2000 years of Zinc and Brass*. Londres: British Museum, Occasional Paper. 1990, 50.

ALONSO, J., CERDÁN, R., IDOIA FILLOY, N. *Nuevas técnicas metalúrgicas en armas de la II Edad del Hierro. Arqueometalurgia y conservación analítica en la necrópolis de La Hoya (Laguardia, Alava)*. Diputación Foral de Álava, Vitoria-Gasteiz. 1999

ANHEUSER, K. "Where is All the Amalgam Silvering?". En: *Materials Issues in Art and Archaeology*, V. MRS Proceedings, 1996, 462, p 127-134.

BLADES, N.W. *Copper Alloys from English Archaeological Sites 400e1600 AD: An Analytical Study Using ICP-AES*. PhD. Department of Geology, Royal Holloway. University of London, Londres. 1995

BOURGARIT, D., THOMAS, N. "Late medieval copper alloying practices: a view from a Parisian workshop of the 14th century AD". *Journal of Archaeological Science*. 2012, 39, p 3052-3070.

CAPLE, C. "Factors in the production of medieval and post-medieval brass pins". En: HOOK, D.R., GAIMSTER, D.R.M. (Eds.), *Trade and Discovery: The Scientific Study of Artefacts from Post-Medieval Europe and Beyond*. London: British Museum. 1995, p 221-234.

COX, A. "Post-medieval dress accessories from recent urban excavations in Scotland". *Tayside and Fife Archaeological Journal*. 1996, 2, p 52-59.

CRADDOCK, P.T. "Two millennia of the Sea-Bourne metals trade with India". *Indian Journal of History of Science*. En prensa.

DUNGWORTH, D., NICHOLAS, M. "Caldarium? An antimony bronze used for medieval and post-medieval cast domestic vessels". *Historical Metallurgy*. 2004, 38 (1), p 24-34.

EGAN, G., PRITCHARD, F. *Medieval Finds from London, 3: Dress Accessories*. Londres: Her Majesty's Stationery Office, 1991

GONZÁLEZ MARRERO, M. C., SÁENZ SAGASTI, J. I., ONRUBIA PINTADO, J. "Inventario de los hallazgos monetarios de la Cueva Pintada (Gáldar, Gran Canaria). El numerario hispano-luso de los siglos XV y XVI". *Anuario de Estudios Atlánticos*. 2013, núm 59, p 605-630.

HILL, E. "Thimbles and thimble rings from the circum-Caribbean region, 1500-1800: chronology and identification". *Historical Archaeology*. 1995, 29 (1), p 84-92.

LA NIECE, S. Silvering. En: LA NIECE, S. y CRADDOCK, P. T (eds.), *Metal plating and patination: cultural, technical and historical developments*. Oxford: Butterworth-Heinemann. 1993.

MONTERO, I: *Arqueometalurgia en el Mediterraneo*. 1a ed. Madrid: Ediciones Clásicas. 2000.



ONRUBIA PINTADO, J., RODRÍGUEZ SANTANA, C., SÁENZ SAGASTI, J. I., GONZÁLEZ MARRERO, M. C., OLMO CANALES, S. "Los materiales arqueológicos «históricos» de la Cueva Pintada de Gáldar (Gran Canaria). Una primera aproximación al contexto de las series coloniales bajomedievales y modernas (s. XV-XVI)". En MORALES PADRÓN, F. (coord.). *Actas del XII Coloquio de Historia Canario-Americana*. Las Palmas de Gran Canaria: Cabildo Insular de Gran Canaria. 1998, I, pp. 643-663.

ONRUBIA PINTADO, J., RODRÍGUEZ SANTANA, C. G., SÁENZ SAGASTI, J. I., ANTONA DEL VAL, V. "El Museo y Parque Arqueológico Cueva Pintada (Gáldar, Gran Canaria): de manzana agrícola a parque arqueológico urbano". En: VARELA CAMPOS, M<sup>a</sup> de la Paz (coord.), *Actas del IV Congreso Internacional sobre Musealización de Xacementos Arqueolóxicos. Conservación e presentación de xacementos arqueolóxicos no medio rural. Impacto social no territorio*. Xunta de Galicia, Galicia, 2007, pp.183-190.

PEREA, A., MONTERO, I., GUTIÉRREZ, P. C., CLIMENT-FONT, A. "Rise and course of an elusive technology: metal gilding". *Trabajos de Prehistoria*. 2008, 65, p 117-130.

PEREA, A., GUTIÉRREZ-NEIRA, P. C., CLIMENT-FONT, A., FERNÁNDEZ-ESQUIVEL, P., ROVIRA-LLORENS, S., RUVALCABA-SIL, J., VERDE, A., ZUCCHIATTI, A. "Prehispanic goldwork technology. The Quimbaya treasure, Colombia". *Journal of Archaeological Science*. 2013, vol 40, p 2326-2334.